

IMPLANTACAO DE CONTROLES DE QUALIDADE INTERNOS E EXTERNOS EM LABORATORIOS DE ENSAIOS QUIMICOS

Lucilena R. Monteiro^{a*}, Darilena M. Porfirio^b, Sabrina M. Villa^a, Joyce R. Marques^a, Mainara Generoso Faustino^a, Marycel E. B. Cotrim^a, Maria Aparecida F. Pires^a

^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP

*lrmonteiro@ipen.br

^b LAMIGA-PPGG- UFPA Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada do Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará

1. INTRODUÇÃO

Todo laboratório de ensaios químicos precisa da implantação de mecanismos de Controle de Qualidade (1). Estes mecanismos são avaliados através de dados tais como precisão, exatidão e sensibilidade satisfatórios para a realização dos ensaios. Estas ações documentam o comportamento de um determinado sistema, em um laboratório específico, familiarizam seu operador com as condições de rotina, e o capacitam a avaliar corretamente o resultado. No Estado de São Paulo, para o monitoramento ambiental, são necessárias ações de Controle de Qualidade ou o Sistema da Garantia da Qualidade, desde a amostragem até a emissão de laudos de análise(2). Pois, sem esse controle, os resultados obtidos podem ser apenas aproximados ou até mesmo incorretos. Sistema de Garantia da Qualidade descreve e documenta procedimentos, equipamentos e checagens analíticas a fim de assegurar que um laboratório atinja um determinado padrão de qualidade e que este seja monitorado e mantido continuamente, obtendo assim a confiabilidade do resultado. Assim tanto os critérios de reconhecimento e correção de baixo desempenho, quanto as atribuições de quem deve tomar as ações corretivas, devem ser identificados e estabelecidos pelo laboratório.

Neste trabalho são descritas as ações de Controle de Qualidade internas e externas referente aos ensaios de Cromatografia de Íons com vistas ao atendimento a Norma ISO 17025 e em atendimento a melhorias exigidas na Resolução da Secretaria de Meio Ambiente de São Paulo SMA90/2012 (2) e nas resoluções do CONAMA 430/2011(3) e 396/2008(4). Mas mais do que apenas implantar os controles de qualidade, são discutidas as eventuais falhas identificadas com a implantação destes procedimentos e as melhorias decorrentes dessas ações.

2. MATERIAIS E METODOS

Instrumental.

Todos os ensaios de ânions são realizados com o Cromatógrafo de Íons, marca DIONEX modelo DX120 de acordo com a metodologia APHA 4110(5), equipado com sistema supressor auto regenerante, detector de condutividade e injetor com *loop* de 100µL, e o Software Chromeleon 6.8. As curvas analíticas são preparadas conforme a Tabela 1. Antes dos ensaios, o sistema é estabilizado por 15 minutos, e um branco e um padrão de verificação da curva são analisados. Somente após os valores de branco serem inferiores ao Limite de Quantificação, e quando o padrão de verificação é quantificado com $\pm 10\%$ de desvio padrão relativo é que as amostras são analisadas.

Tabela 1: Níveis de concentração, em mg.L⁻¹ empregados na curva analítica.

Ânion	PD1 (mg.L ⁻¹)	PD2 (mg.L ⁻¹)	PD3 (mg.L ⁻¹)	PD4 (mg.L ⁻¹)	PD5 (mg.L ⁻¹)
Fluoreto	0,1	0,2	0,4	2	4
Cloreto	0,5	1,0	2,0	10	20
Nitrito-N	0,5	1,0	2,0	10	20
Nitrato-N	0,5	1,0	2,0	10	20
Sulfato	0,5	1,0	2,0	10	20

Cartas controle - Sistema de controle de qualidade interno:

A solução denominada PD3 correspondente ao ponto intermediário da curva analítica, e correspondente as concentrações de preparo mostradas na Tabela 2. Esta solução foi medida 46 vezes em ensaios independentes realizadas entre 18/11/2010 e 03/12/2012. Com o resultado desses ensaios foi calculada a média e o desvio padrão (σ) para cada ânion. As cartas controles foram construídas conforme o recomendado no item 9.2 da Norma ISO 13528(6). Os limites de operação foram estabelecidos pela média $\pm 1\sigma$, sendo estes valores de operação normal. Valores observados acima da média $\pm 2\sigma$ foram considerados valores de alerta. Um único valor é medido acima da média $\pm 3\sigma$ é considerado como fora do limite de operação normal, requerendo, portanto ações corretivas. Estas ações também foram programadas no caso da ocorrência de dois ou três valores de alerta em sequência.

Programas interlaboratoriais- Sistemas de controle de qualidade externo

Para o controle de qualidade externo, foram empregados os resultados de Escore- Z obtidos pelo laboratório desde 2011, no Programa de Ensaios de Proficiência em Cromatografia Iônica da rede metrológica do Rio Grande do Sul (7). Os resultados dos ensaios foram avaliados de acordo com o Escore-Z, calculado conforme o Anexo B da Norma ISO 13528(6), para os quais foram adotados os seguintes critérios de desempenhos dos participantes. São classificados como SATISFATÓRIO, QUESTIONÁVEL ou INSATISFATÓRIO, para cada um dos parâmetros em análise, conforme o valor do Escore Z.

Ações corretivas foram planejadas para o caso de ocorrerem resultados Questionáveis ou Insatisfatórios, com o objetivo de corrigir esses desvios no desempenho do laboratório. As tendências, caracterizadas por mais de três resultados de Escore-Z positivos ($Z > 0$) ou negativos ($Z < 0$) também são discutidas abaixo.

RESULTADOS

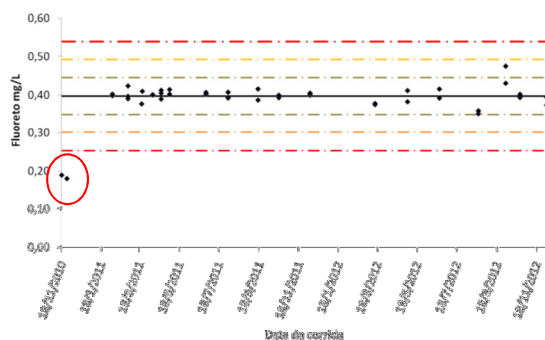
Controle de qualidade Interno

A média das concentrações dos ânions, os desvios padrão e os desvios padrão relativos (RSD) observados no período de 2 anos, em 46 medidas independentes também são mostrados na Tabela 2. A diferença observada entre a concentração nominal e a média das concentrações medidas para cada um dos ânions foi denominada de Tendência (*Bias*).

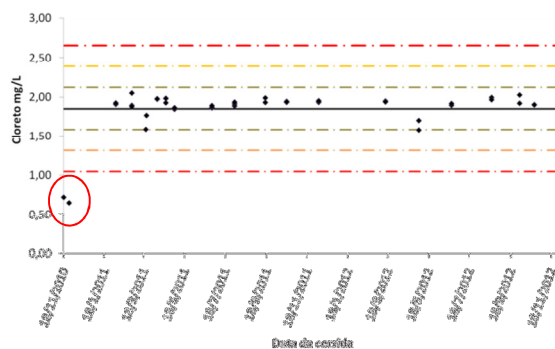
As médias das concentrações de Fluoreto, Nitrito-N, Nitrato-N e Sulfato concordaram com as concentrações nominais correspondentes a concentração de preparo. As diferenças entre a concentração média e a de preparo (Tendência) variaram entre -7,25% para o Cloreto e 0,66% para o Nitrito-N. O desvio padrão relativo ($N=46$) no período de 2 anos foi considerado aceitável, variando entre 2% para o Nitrito-N até um valor máximo de 14% para o Sulfato. Estes valores são considerados satisfatórios para o intervalo de concentração avaliado.

Tabela 2: Comparação entre a Concentração nominal e a média das concentrações observadas no período de 2 anos de controle de qualidade.

Ânion	Concentração		Desvio (n=46)	RSD	Limite de operação Normal	Tendência mg.L ⁻¹	Tendência %	Limite de operação Normal	Resultado
	Nominal mg.L ⁻¹	Média mg.L ⁻¹							
Fluoreto	0,400	0,397	0,048	12%		-0,003	-0,75%		Satisfatório
Cloreto	2,000	1,855	0,269	13%		-0,145	-7,25%		Satisfatório
Nitrito-N	0,608	0,604	0,013	2%	15%	-0,004	-0,66%	10%	Satisfatório
Nitrato-N	0,452	0,446	0,013	3%		-0,006	-1,33%		Satisfatório
Sulfato	2,000	1,944	0,278	14%		-0,056	-2,80%		Satisfatório



(a)



(b)

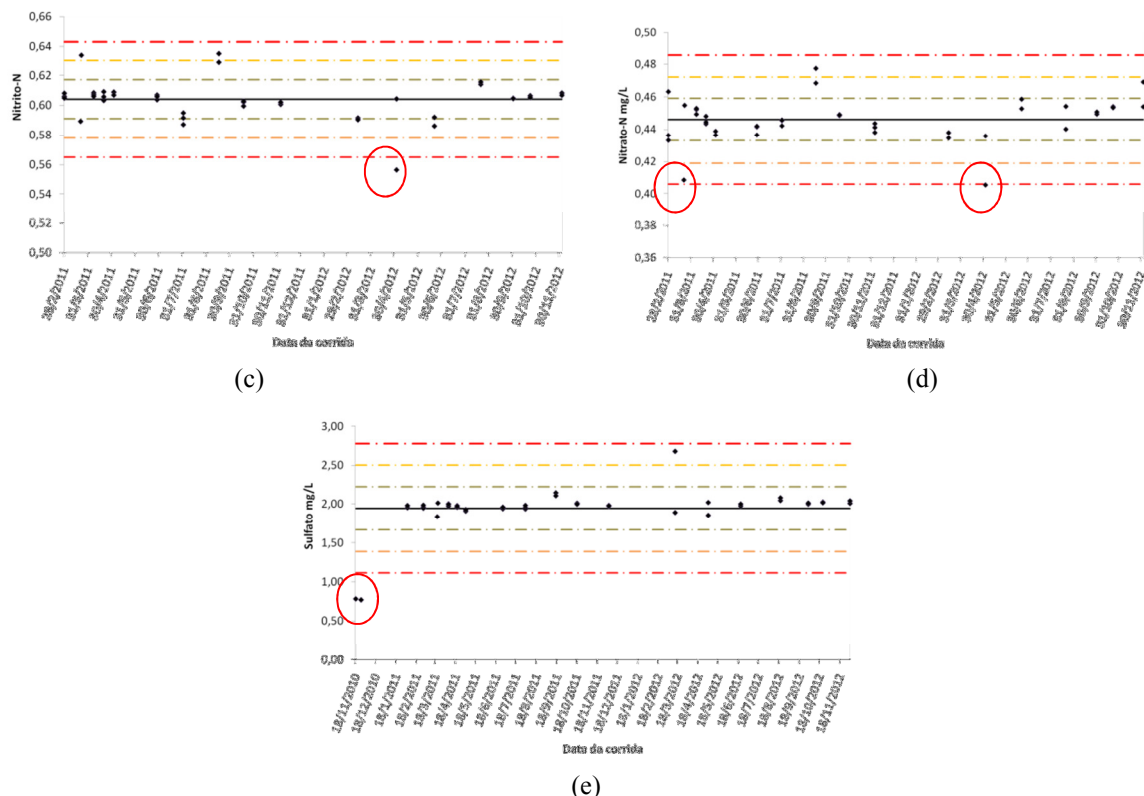


Figura 1: Cartas controle de Qualidade Interno para (a) Fluoreto, (b) Cloreto, (c) Nitrito-N, (d) Nitrato-N, e (e) Sulfato, observados pelo período de 2 anos.

No período considerado, não foi observado mais que dois valores de concentração fora da condição normal de operação. Quando identificada a ocorrência de valores fora da condição normal de operação, foram realizadas manutenções corretivas, que consistiram da limpeza do sistema, da troca de filtros de coluna, troca de coluna de guarda ou analítica e recalibração do sistema.

Para o Fluoreto (Figura 1a), Cloreto (Figura 1b) e Sulfato (Figura 1e) os valores fora das condições de operação foram observados no início da implantação do método atual, quando o sistema ainda não se encontrava em operação rotineira. Após o estabelecimento dos limites de controle, não foram observados valores fora da condição de operação normal para estes ânions.

Para Nitrito-N (Figura 1c) e Nitrato-N (Figura 1d), foram observados valores fora da condição de operação decorrentes da degradação das soluções, pois estas espécies são nutrientes consumidos no crescimento de micro organismos e no caso do Nitrito-N se oxidam convertendo-se a Nitrato-N. Com o preparo de soluções recentes e a repetição das medidas o sistema retornou aos limites de operação normal. Não foram observados valores fora dos limites de controle para o Fosfato-P (Figura 1f).

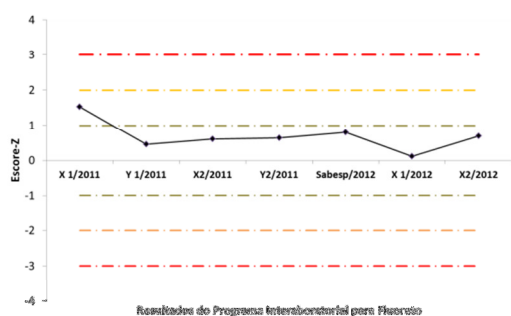
Valores medidos na faixa correspondente de alerta foram observados individualmente, retornando em seguida a valores de operação normal, para todos os ânions. Ou seja, não foram observados dois ou mais valores de alerta seguidos, o que também caracteriza a operação fora de controle pela Norma ISO13528 (6) observado em ocasiões distintas. Neste caso não foram realizadas ações corretivas.

Controle de Qualidade Externo

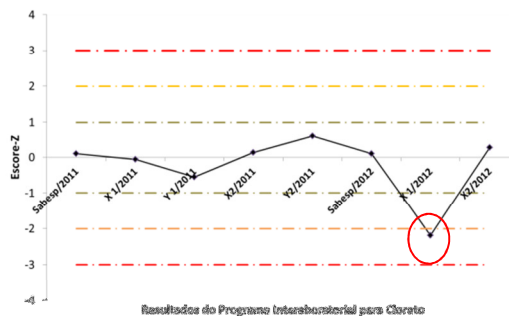
Os controles de qualidade externos correspondentes a participação em programas de ensaios de proficiência e avaliados através do Escore $-Z$ de cada um dos ânions, no período de 2 anos, são mostrados nas Figuras 2a até 2e. Em 2011 foram observados 100% de resultados considerados satisfatórios, na participação dos programas interlaboratoriais específicos para a Cromatografia de íons. Em 2012 apenas um resultado questionável foi observado para o cloreto, na primeira rodada do programa. Para todos os demais ânions, e nas demais rodadas, os resultados foram considerados satisfatórios. O acompanhamento dos sucessivos valores do Escore Z, para os ânions permite identificar o posicionamento relativo do desempenho do laboratório em comparação ao programa de proficiência. Desta forma, valores sucessivos de Escore-Z positivos ($Z > 0$) pode caracterizar uma tendência a superestimar valores de um ânion, ou Escore-Z negativos ($Z < 0$), podem indicar valores subquantificados (8).

Considerando este critério, apenas o Fluoreto (Figura 2a) apresentou todos os valores de Escore-Z sempre positivos, ainda que os resultados fossem satisfatórios em todas as medidas. Os demais ânions apresentaram

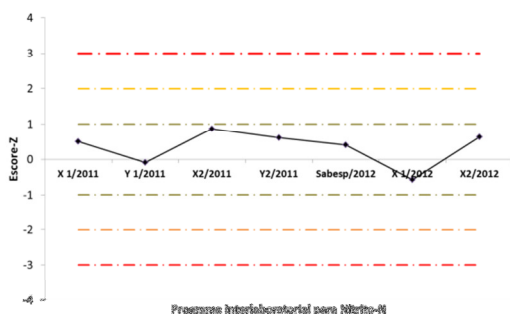
valores alternados de Escore-Z positivos e negativos, sem demonstrar valores sistemáticos acima ou abaixo da média de consenso, tal como o apresentado na Figura 2b até 2e.



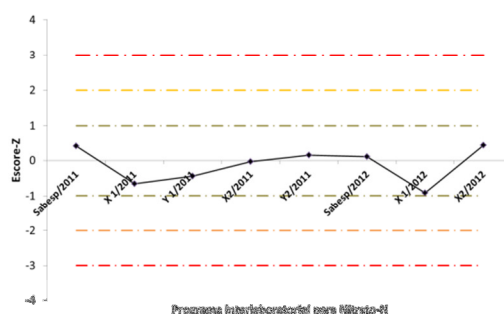
(a)



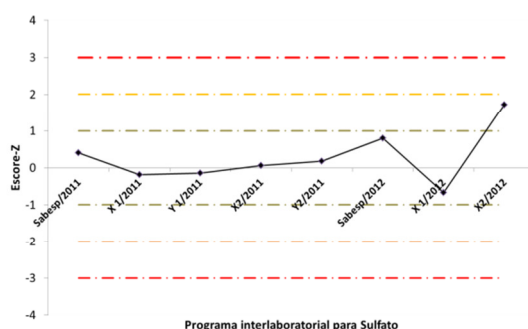
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2: Controle de Qualidade Externo realizado através da avaliação do Escore-Z em Programas Interlaboratoriais para (a) Fluoreto, (b) Cloreto, (c) Nitrito-N, (d) Nitrato-N, e (e) Sulfato, observados pelo período de 2 anos.

3. CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o controle de qualidade interno e externo referente aos ensaios de ânion sem água subterrânea e efluentes, durante os anos de 2011 e 2012, para o atendimento dos requisitos das normas ISO17025 e ISO 13528. Com o controle de qualidade interno foi possível comprovar também que os ensaios realizados neste período estiveram em condições de operação controlada, sem variação significativa nas condições de ensaio. Com o controle de qualidade externo, foi possível atestar que os resultados do laboratório no programa são comparáveis à média de consenso entre os demais laboratórios, que empregam a mesma técnica de ensaio. Esta avaliação assegura ao laboratório que os resultados encontram-se em condições controladas e conhecidas não havendo sinal de degradação do sistema. Os resultados emitidos nesse intervalo apresentaram variações conhecidas e controladas de acordo com o esperado para a faixa de ensaio.

REFERENCIAS

1. **IPEN. RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO DO PROGRAMA DE MONITORAÇÃO AMBIENTAL(PMA-Q) ATENDENDO AOS COMPOSTOS QUÍMICOS ESTÁVEIS DO IPEN – 2011.** São Paulo : Institucional Ipen/CNEN, 2011.
2. **Estado de São Paulo. RESOLUÇÃO SMA Nº 90,.** [Online] 13 de Novembro de 2012. [Citado em: 27 de Fevereiro de 2013.] <http://www.ambiente.sp.gov.br/legislacao/resolucoes-sma/resolucao-sma-no-90-de-13-de-novembro-de-2012/>.
3. **Brasil. Resolução CONAMA 430. Ministério do Meio Ambiente.** [Online] 13 de Maio de 2011. [Citado em: 12 de Maio de 2011.] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.
4. —. Resolução CONAMA No. 396/08. 07 de Abril de 2008.
5. **APHA AWWA WPCF. American Public Health Association American Water Works Association & Water Pollution Control Federation- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21a. edição.** Washington, DC(USA) : s.n., 2005.
6. **ISO13528. 2005.**
7. **Rede Metrológica do Rio Grande do Sul.** <http://www.redemetrologica.com.br/2010/>. Rede Metrológica do Rio Grande do Sul. [Online] 2010. [Citado em: 16 de Maio de 2012.] <http://www.redemetrologica.com.br/2010/>.
8. **Monteiro, L.R., et al. Evaluation of a Brazilian Ion Chromatography Interlaboratory study. Accreditation and Quality Assurance.** 18, 2013, 207-215.
9. **Estado de São Paulo. DECRETO Nº 8.468, de 08 DE SETEMBRO DE 1976.** [Online] 08 de Setembro de 1976. [Citado em: 08 de Julho de 2011.] <http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>.
10. **Brasil, Ministério da Saúde. Portaria 2914.** Brasília : s.n., 12/12/2011.
11. **Brasil. Resolução CONAMA 420. Ministério do Meio Ambiente.** [Online] 30 de dezembro de 2009. [Citado em: 12 de fevereiro de 2013.] <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>.