UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

Eduardo Quaresma Júnior

**Desenvolvimento e validação de ferramenta computacional
para laboratórios provedores de ensaios de proficiência
baseado na NBR ISO/IEC 17043:2011**

São Carlos

2017

Eduardo Quaresma Júnior

**Desenvolvimento e validação de ferramenta computacional
para laboratórios provedores de ensaios de proficiência
baseado na NBR ISO/IEC 17043:2011**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo
Orientador: Vitor Hugo Polisél Paccès

São Carlos 2017

Resumo

O crescimento do número de laboratórios acreditados na ISO 17025:2005, ocasionou, por consequência, um aumento na demanda de diversos serviços relacionados a manutenção destes tipos de sistema. Um Item de grande importância da norma ressalta a importância da garantia da qualidade de resultados de ensaio, uma maneira de se verificar isto é através da participação em um tipo de ensaio interlaboratorial conhecido como programa de ensaio de proficiência ou EP. Este tipo de serviços apresentou um crescimento considerável em sua demanda, especialmente no território nacional, devido a um requisito do próprio INMETRO presente na NIT DICLA-026, o qual exige que um laboratório participe de um EP para que o mesmo se torne elegível a obter a sua acreditação em ISO 17025:2005. Com o aumento em sua demanda, surge o interesse por parte dos provedores de ensaios de proficiência de otimizar seus processos sem que os requisitos da qualidade sejam comprometidos. Uma maneira de se atingir este objetivo é através da modernização de seus sistemas de armazenamento de informação e cálculos para um sistema computadorizado. Entretanto o mercado não apresenta ferramentas especialmente desenvolvidas para esta finalidade, e as utilizadas para isto não apresentam todas as características exigidas pelas normas ISO 17025:2005 e ISO 17043:2011 e, para serem utilizadas neste tipo de ambiente, exigem longos processos de avaliação e validação dos sistemas atuais. Em muitos casos o usuário é forçado a utilizar múltiplos softwares ao longo do processo, tornando todo o processo ainda mais passível de erros e, em casos extremos, gerando erros na apresentação de resultados finais. Portanto, surge a necessidade do desenvolvimento de uma ferramenta computacional especializada e desenvolvida com o foco neste tipo específico de laboratório, atendendo aos requisitos normativos e trazendo características úteis para uma melhor otimização do processo.

Palavras chave: Gestão de qualidade, ensaio de proficiência, ISO 17043, desenvolvimento de software, ISO 17025.

Abstract

The growth in the number of laboratories certified in the ISO 17025:2005 triggered, therefore, an increase in the demand for several services related to the maintenance of these kinds of systems. One very important topic in the standard emphasizes on the importance of the assurance of the quality of the result obtained, which may be verified by participating in a type of interlaboratory tests known as proficiency testing programs or PT. These types of services have grown considerably in demand., especially in the national territory, due to a requirement of INMETRO present on the standard NIT DICLA-026, which demands that laboratories take place on EP to become eligible for an accreditation in ISO 17025:2005. With its increase in demand, it becomes more interesting for proficiency test providers to optimize their systems all the while without compromising their quality, one of the ways of achieving this objective is through and upgrade on their information storage systems and calculation systems to a computerized one. However, the market does not feature specialized tools developed for this specific task, and the ones being used for this goal do not feature all of the characteristics required by the ISO 17025:2005 and ISO 17043:2011 standards, and, therefore, require a long process of evaluation and validation for being used in this type of environment. In a lot of cases its also common that the enterprise is forced to use multiple software's throughout the process, making the entire process more susceptible to mistakes and in extreme cases even generating mistakes that might be present on the end results sent to the client. Therefore, the necessity of developing a specialized computer tool arises, one developed focused specifically on these types of laboratories, complying with every requirement made by the standard and bringing with it useful features for a better optimization of the process.

Keywords: Quality assurance, Proficiency testing, ISO 17043:2011, software development

Lista de figuras

Figura. 1 - Número total de órgão acreditados de avaliação de conformidade	11
Figura. 2 - Fluxograma de funcionamento de um programa de ensaio de Proficiência	16
Figura. 3 - Diferença da tendência por distribuição não normal na média e mediana	22
Figura. 4 - Representação do Intervalo interquartilico	27
Figura. 5 - Curva de Horwitz	28
Figura. 6 - Esquema generalizado de um ensaio de proficiência	30
Figura. 7 - Fluxograma de desenvolvimento de software	33
Figura. 8 - Tela de Login	41
Figura. 9 - Tela Principal	42
Figura. 10 - Tela de seleção de cadastros	43
Figura. 11- Tela de cadastro de funcionários	45
Figura. 12 - Tela de cadastro de usuário	46
Figura. 13 - Tela de cadastro de Subcontratantes	47
Figura. 14 - Tela de cadastro de Lotes	48
Figura. 15 - Tela de cadastro de novos analitos	49
Figura. 16 - Tela de cadastro de Amostras	50
Figura. 17 - Tela de cadastro de participantes	51
Figura. 18 - Tela de cadastro de proficiência	52
Figura. 19 - Tela de busca com resultado para proficiência	53
Figura. 20 - Tela de visualização de proficiência (visão de uma conta com nível de acesso alto)	56
Figura. 21 - Tela de visualização de proficiência (visão de uma conta de nível de acesso baixo)	57

Figura. 22 - Tela de cadastro de rodadas	58
Figura. 23 - Tela de tratamento de dados	60
Figura. 24 - Tela de busca de Proficiência demonstrando o cadastro adequado do EP	61
Figura. 25 - Tela de busca de lotes demonstrando o cadastramento adequado do lote	62
Figura. 26 - Tela de Busca amostras demonstrando relação de amostras e participantes	63
Figura. 27 - Tela de EP demonstrando os resultados corretamente cadastrados	65
Figura. 28 - Tela de resultados de cálculos para primeira rodada com média simples e desvio padrão	68
Figura. 29 - Tela de resultados para cálculo para primeira rodada com mediana e IQN	71
Figura. 30 - Tela de resultados para cálculos para primeira rodada com média robusta e curva de Horwitz	76
Figura. 31 - Tela de resultados para cálculos para primeira rodada com média simples, desvio padrão, e teste de Grubbs	78
Figura. 32 – Tela de resultados para cálculos para primeira rodada com média simples, desvio padrão e teste de Dixon	80
Figura. 33 – Tela de resultado para cálculos para primeira rodada com média simples, desvio padrão e teste de Hampel	82
Figura. 34 – Tela de resultados para Cálculo da segunda rodada com média simples e desvio padrão	84
Figura. 35 – Tela de resultado para cálculos da segunda rodada com média simples, desvio padrão e teste de Grubbs	86
Figura. 36 – Tela de cálculos para segunda rodada com média simples, desvio padrão e teste de Dixon	88
Figura. 37 - Tela de cálculo para segunda rodada com média simples, desvio padrão e teste de Hampel	90

Lista de tabelas

Tabela. 1 - Lista de laboratórios participantes e CNPJ	63
Tabela. 2 - Lista de resultados obtidos por cada participante para primeira rodada	64
Tabela. 3 - Avaliação de z-score para média simples e desvio padrão para primeira rodada	67
Tabela. 4 - Avaliação de z-score para mediana e IQN para primeira rodada	70
Tabela. 5 - Testes de aproximação do software para cálculo de IQN	72
Tabela. 6 - Avaliação de z-score para mediana e IQN utilizando-se o IQN do software	72
Tabela. 7 - Avaliação de z-score para média robusta e curva de Horwitz para primeira rodada	75
Tabela. 8 - Avaliação de teste de Grubbs para primeira rodada	77
Tabela. 9 - Avaliação do teste de Dixon para primeira rodada	79
Tabela. 10 - Avaliação de teste de Hampel para primeira rodada	81
Tabela. 11- Lista de resultados obtidos por cada participante para segunda rodada	83
Tabela. 12 - Avaliação do teste de Grubbs para segunda rodada	85
Tabela. 13 - Avaliação de teste de Dixon para segunda rodada	87
Tabela. 14 - Avaliação de teste de Hampel para segunda rodada	89

Lista de definições

ISO - International Organization for Standardization

IEC - International Electrotechnical Commission

NBR - Norma brasileira

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

EP - Ensaio de proficiência

MR - Material de referência

MRC - Material de referência certificado

EPTIS - European proficiency testing information system

ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation

NIT - Norma Inmetro Técnica

DICLA - Divisão de Acreditação de Laboratórios

FAPAS - Food Analysis Performance Assessment Scheme

SGQ - Sistema de gestão da qualidade

IUPAC - International union of pure and applied chemistry

AOAC International - Association of Official Analytical Chemists

INMETRO - Instituto nacional de metrologia, qualidade e tecnologia

Embrapa - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária

Lanagro - laboratório nacional agropecuário

PDF - Portable Document Format

Sumário

1. Introdução	10
2. Objetivos	32
3. Desenvolvimento	33
4. Resultados e Discussões	40
5. Conclusão	91
6. Bibliografia	92

1. Introdução

O controle de qualidade de produtos e serviços é um conceito antigo e que vem se modernizando a décadas^[1]. Com o advento da industrialização, a qual gerou uma segmentação dos setores de produção, o controle de qualidade que era realizado pelo próprio fabricante se tornou inviável neste novo contexto^[2]. Devido a busca por uma maior qualidade na produção de bens nesta nova era foram-se criadas as bases do que nós conhecemos como a gestão da qualidade moderna, os quais começaram a ser difundidos na indústria no início da década de 20^[3].

Embora estes conceitos tenham começado a se difundir pela indústria por volta de 1920 eles ainda não eram muito prevalentes no ramo industrial, entretanto, no final da década de 40 e começo de 50 a área apresentou uma grande expansão sob a influência de Joseph Moses Juran e William Edwards Deming, os quais influenciaram a reestruturação da economia japonesa do pós-guerra^[4]. Estas influências sob o sistema industrial japonês pode ser evidenciado até hoje.

Nos laboratórios, o conceito de qualidade está ligado principalmente à confiabilidade e rastreabilidade dos resultados analíticos. Portanto, um Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) fornece ferramentas que permitem gerenciar todos os fatores que possam afetar a qualidade dos resultados emitidos por um laboratório, utilizando procedimentos documentados para que essas ferramentas sejam aplicadas de forma adequada e sempre da mesma forma.

Um dos objetivos da química analítica é a obtenção de informações de maior qualidade e em maior volume através de um menor uso de materiais, tempo e de recursos tanto financeiros quanto humanos. Estes pressupostos se alinham perfeitamente com os conceitos da qualidade na química analítica, a qual promove o planejamento e desenvolvimento de métodos que almejam aumentar o controle e avaliação de resultados dentro do ambiente laboratorial, bem como corrigir atividades inadequadas de modo a melhorar a confiabilidade dos resultados obtidos^[5].

Dentre os sistemas de gestão da qualidade, o mais difundido para o uso laboratorial são os baseados na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração^[6], a qual traz um conjunto de diretrizes com foco na

competência de laboratórios. A implementação de tal sistema traz consigo um vasto conjunto de melhorias. Dentre elas, podem-se destacar: a melhoria contínua de processos e práticas diárias do laboratório; a capacidade de identificação e resolução mais ágil de problemas; melhor capacidade de prestar serviços que satisfaçam os clientes; a capacidade de atender a requisitos tanto de clientes mais exigentes quanto de órgãos reguladores.^[7]

A importância e o impacto destes sistemas tem sido cada vez mais reconhecidos por laboratórios de todo o mundo nos últimos anos. Estudos sobre o número de creditações em laboratórios corroboram esta ideia e podem claramente ser vistos na Figura 1 a qual apresenta dados de um destes estudos realizado pela International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)^[8].

Figura. 1- Número total de órgão acreditados de avaliação de conformidade segundo o ILAC.

Fonte: ILAC - <http://ilac.org/about-ilac/facts-and-figures/> [12]

Um dos aspectos de grande importância da norma ISO 17025:2005^[6] para laboratórios analíticos está relacionado ao monitoramento e manutenção do controle da qualidade dos resultados obtidos. Este aspecto é apresentado em maiores detalhes no requisito 5.9 (Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração), no qual se define que o laboratório deve possuir procedimentos de controle da qualidade para monitorar a validade dos ensaios e calibrações realizadas.

Dentro deste tipo de controle é de suma importância que sejam tomadas as medidas adequadas para se monitorar e detectar tendências nos valores obtidos pelo laboratório. Este tipo de tendência pode ser averiguada através do uso de técnicas estatísticas para a análise crítica dos resultados. O monitoramento dos valores e tendências pode ser realizado de múltiplas maneiras, e estas podem ser separadas em dois grandes grupos, métodos de verificação intralaboratoriais e interlaboratoriais.

Dentre as opções intralaboratoriais existem os métodos de: uso de brancos, utilização de amostras fortificadas, e uso de materiais de referência. Com relação aos métodos interlaboratoriais os laboratórios possuem as opções de se realizar ensaios colaborativos bem como os ensaios de proficiência.

Embora os testes intralaboratoriais sejam bastante eficientes e bastante indicados, os mesmos apresentam algumas limitações. As amostras brancas apenas identificam possíveis contaminações do método não fornecendo informações quanto à precisão ou exatidão. As amostras fortificadas são preparadas no próprio laboratório e estão sujeitas ao erro do analista, além de muitas vezes não representar a amostra com contaminação natural devido à interação analito/matriz. A utilização de MRC/MR é uma boa opção, entretanto, tais materiais nem sempre estão disponíveis para o tipo analito/matriz necessários, e mesmo quando disponíveis tendem a possuir um custo elevado de aquisição.

Levando-se em consideração as limitações apresentadas pelos métodos anteriores pode-se compreender o porquê existe a necessidade de se utilizar uma combinação de métodos intralaboratoriais e ensaios interlaboratoriais.

Ensaio de proficiência são conjuntos de análises realizadas por um grupo de laboratórios interessados e organizada por um provedor de ensaio de proficiência^[12]. Os resultados obtidos pelos participantes são avaliados através de técnicas estatísticas de modo a verificar se as flutuações dos valores obtidos se encontram dentro de uma faixa aceitável ou se o valor não é representativo da realidade. Uma limitação desta técnica é o fato de que nem sempre é possível se encontrar um ensaio de proficiência para o escopo necessário e o fato de que eles podem apresentar um custo bastante elevado. Ensaio colaborativos podem ser uma maneira de se averiguar a confiabilidade dos valores obtidos. Embora estes ensaios sejam bastante úteis para o controle dos valores, eles não fornecem comprovantes de competência como os ensaios de proficiência^[13].

Os ensaio de proficiência são de grande interesse por parte dos laboratórios e apresentam uma ferramenta bastante eficiente para aqueles que buscam a garantia da qualidade dos resultados obtidos^[14]. No caso do Brasil, estas técnicas não são somente recomendadas, como são obrigatórias. Existem órgãos reguladores (neste caso específico, o INMETRO, através da norma técnica NIT DICLA 026-10: Requisitos para a participação de laboratórios em ensaios de proficiência^[13]), que exigem resultados satisfatórios em ensaios de proficiência para que um laboratório se torne elegível para ser acreditado na ISO 17025:2005^[6].

Segundo o item 5.9 da ISO 17025:2005^[6] os laboratórios devem monitorar a validade dos resultados obtidos. Além disto os dados obtidos devem ser registrados de modo que tendências nos resultados possam ser facilmente detectadas e quando aplicável devem ser tomadas as devidas precauções para garantir que os dados ainda sejam representativos da realidade. Em seguida a norma sugere diversos métodos para se realizar este monitoramento, um destes métodos é o ensaio de proficiência.

Além disto, a NIT DICLA 026-10^[13] estipula, segundo o item 10.2, que laboratórios que buscam acreditação na ISO 17025:2005^[6], dentro do território brasileiro, devem demonstrar a competência na obtenção de resultados através da participação satisfatória em ensaios de proficiência nos últimos 4 anos.

Programas de ensaio de proficiência são ferramentas importantes que corroboram com a confiabilidade de resultados de testes e calibrações. Estes programas realizam comparações de resultados obtidos dentro de um grupo de laboratórios com o objetivo de se avaliar a competência técnica dos mesmos de realizarem ensaios específicos ou calibrações. Após a participação em um destes programas, o laboratório adquire uma evidencia objetiva de que os valores obtidos por ele são coerentes com os esperados, de acordo com o provedor e com variações comparadas aos laboratórios participantes e, desta forma, averiguando sua proficiência na realização de tais ensaios.

Historicamente, ensaios de proficiência começaram a ser utilizados na década de 40 nos Estados Unidos e na década de 60 no Reino Unido^[14]. Estes métodos foram utilizados por bioquímicos que atuavam em áreas clínicas. Esta área claramente necessita de uma alta confiabilidade dos resultados e baixa flutuação de valores entre diversas instituições. Entretanto, os ensaios de proficiência eram realizados de múltiplas formas distintas e com finalidades diferentes, sendo alguns mais focados na certificação de materiais de referência e outros em comparações interlaboratoriais.

Com a finalidade de reduzir estas diferenças nos métodos de realizam destes ensaios três grandes organizações internacionais se reuniram para discutir e elaborar um plano unificado: ISO, IUPAC e a AOAC INTERNATIONAL. Através da colaboração entre os mesmos, chegou-se a um modelo com as características essenciais a um programa de ensaio de proficiência, na forma do protocolo “The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories”^[15]. Este protocolo foi posteriormente reconhecido internacionalmente.^[16]

Posteriormente foram desenvolvidas outras normas para regulamentação de ensaios de proficiência. A norma em vigor para este controle é a ABNT NRB ISO/IEC 17043:2011 Avaliação de conformidade - Requisitos gerais para ensaios de proficiência^[17], a qual estabelece os requisitos para acreditação de um provedor de ensaios de proficiência. Com o crescimento de provedores de ensaio e de laboratórios interessados em participar nestes programas também se

estabeleceram alguns bancos de dados para busca de ensaios de proficiência como o EPTIS^[18], aberto no ano 2000.

Ensaio de proficiência são, essencialmente, verificações ocasionais de todo o sistema analítico, o qual possui a distinta vantagem de permitir que seus participantes possam comparar seus resultados com os resultados de outros laboratórios da mesma área com uso de uma referência externa. No contexto da garantia da qualidade em química analítica, os EPs não devem ser vistos como alternativas para o controle de qualidade interno, mas sim, como uma ferramenta complementar, capaz de detectar problemas nos sistemas de validação ou de controle da qualidade internos de um participante, ou limitações de um método analítico^[19].

Os ensaios de proficiência podem também ser visto de uma maneira distinta da de Thompson, como na visão de Miller que define os EPs como um componentes de um sistema da qualidade de um laboratório com o objetivo de criar verificações periódicas, porém recorrentes, de que os resultados do laboratório apresentam uma boa conformidade com os valores esperados, apresentando desvios dentro de valores aceitáveis definidos pelo sistema de gestão da qualidade utilizado pela própria organização^[20].

O modelo generalizado e simplificado de um programa de ensaio de proficiência pode ser visualizado na Figura 2. A seção de início da rodada pode se repetir múltiplas vezes dependendo do número de rodadas que o EP possua e, para cada rodada, o restante do processo ocorre novamente.

Figura. 2 – Fluxograma de funcionamento de um programa de ensaio de Proficiência

Fonte: Autoria Própria

A seguir são apresentados em maiores detalhes o que cada uma destas etapas engloba.

Planejamento

Na etapa de planejamento do ensaio de proficiência o provedor deve desenvolver um plano para a execução do EP que contemple todos os processos que podem diretamente afetar a qualidade do programa. Juntamente com isto o provedor deve elaborar um documento que possua os objetivos do EP, seu propósito, e o design básico, incluindo múltiplas outras informações. Dentre elas, são as de maior destaque: quais atividades foram subcontratadas, qual os requisitos para a participação, número estimado e tipos de participantes, seleção do mensurando ou característica de interesse, a maior fonte potencial de erros de medida, os requerimentos para a produção, armazenamento e controle de qualidade dos itens de ensaio, precauções básicas para se evitar fraudes, e detalhamento do método estatístico para avaliação dos dados^[21].

Abertura do Ensaio de proficiência

Após concluída a etapa do planejamento o provedor realiza a abertura do EP, na qual ele disponibiliza todas as informações necessárias para potenciais participantes, os quais podem avaliar todas as informações pertinentes e decidirem se o EP apresenta todas as características e o escopo adequado ao mesmo. Tendo averiguado todas as informações, o potencial participante pode então entrar em contato com o provedor e dar início à próxima etapa.

Cadastramento

Na etapa de cadastramento, o provedor deve criar um registro que contenha todas as informações relevantes do participante. Uma questão importante sobre a identificação do participante é que, ao longo do EP, o funcionário encarregado da análise dos dados não deve ser capaz de identificar qual participante obteve qual resultado, de modo a eliminar problemas de conflitos de interesse e, portanto, deve existir um mediador para codificar os participantes e que o mesmo seja capaz de identifica-los.

Início do Ensaio de proficiência

Após concluída estas etapas o EP dará início a um de seus possíveis ciclos ou rodadas. Em geral cada EP possui múltiplas rodadas e, cada uma destas, apresenta todas as outras etapas subsequentes.

O primeiro passo da rodada é a preparação dos itens de ensaio ou envio, caso os itens já estejam preparados. No caso do preparo, o provedor deve assegurar que o preparo dos itens de ensaio siga as diretrizes definidas no plano do EP, além disto, o provedor deve estabelecer e implementar procedimentos apropriados para assegurar o devido preparo, manejo, armazenamento e onde apropriado descarte de todos os itens de ensaio. Após o devido preparo também devem ser realizados testes de homogeneidade e de estabilidade, os critérios para estes testes devem estabelecidos com base no efeito que a não homogeneidade e a instabilidade possam gerar na avaliação de desempenho dos participantes. Estes requisitos estão presentes para se assegurar que todos os participantes recebam itens de ensaios comparáveis e que os

itens de ensaio se mantenham estáveis ao longo do EP. Os testes de homogeneidade e estabilidade devem ser documentos e armazenados.

Posteriormente na etapa de envio das amostras, cabe ao provedor garantir que este seja realizado de modo adequado. Neste caso, o provedor é responsável por informar os transportadores sob as condições de transporte dos itens de ensaio, quando aplicável. Além disto, ele deve rastrear o envio dos itens e assegurar que todos os participantes receberam as amostras dentro da janela de tempo prevista pelo provedor.

Apresentação dos dados

Em seguida os participantes realizam as análises definidas no plano do EP com as amostras recebidas e submetem seus resultados para o provedor, o qual irá catalogar e armazenar todos os resultados obtidos.

Avaliação de desempenho

Em seguida começa o passo mais importante do EP: o tratamento dos dados. Este tratamento pode ser realizado de múltiplas maneiras e cabe ao provedor definir qual o modelo estatístico que melhor se adequa a sua necessidade.

Os modelos estatísticos devem levar em consideração principalmente o teste a ser utilizado para avaliação, a metodologia utilizada para exclusão de outliers e o método para se definir o valor designado. Embora não exista um método universal definido, a ISO apresenta um documento de apoio na forma da ISO/IEC 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison^[22], a qual apresenta diversos modelos estatísticos comumente utilizados em ensaios de proficiência, sendo o mais comum o z-Score.

O z-Score representa o número de desvios padrão que uma medida se encontra da média dos valores do conjunto de dados^[23], e é utilizada para se determinar se os dados obtidos de um laboratório se encontram dentro de uma faixa aceitável.

O z-Score representa o número de desvios padrão que um ponto se encontra da média dos valores e pode ser determinado através da Equação (1):

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (1)$$

Sendo:

z o valor do z-Score.

x o valor obtido.

μ o valor designado.

σ a incerteza do valor designado.

O valor designado e sua incerteza podem ser determinados através de múltiplos métodos ao quais levam em consideração aspectos distintos do conjunto de valores utilizados, e, portanto, deve ser personalizado para o conjunto de dados específico de modo a tornar o valor do z-Score o mais representativo possível^{[24],[25]}.

O zeta-Score possui a mesma abordagem do z-Score, entretanto esta metodologia também leva em consideração a incerteza tanto do valor designado quanto a do obtido, e pode ser determinado através da Equação (2)^[25]:

$$\zeta = \frac{x - \mu}{\sqrt{(\sigma_x^2 + \sigma_\mu^2)}} \quad (2)$$

Sendo:

ζ o valor do zeta-Score.

x o valor obtido.

μ o valor designado.

σ_x a incerteza do valor obtido.

σ_μ a incerteza do valor designado.

Embora o zeta-Score seja de grande interesse para indústria e apresente um modelo mais representativo da realidade, infelizmente, devido a necessidade da incerteza do valor obtido, seu uso não é tão comum. Considerando que o z-Score é o modelo mais comumente utilizado

atualmente e por apresentar um modelo bastante representativo o software teve como foco o uso deste modelo.

Tendo o modelo do z-Score definido podemos entrar em maiores detalhes sobre suas variáveis. O valor obtido representa o valor obtido durante as análises de um laboratório, este valor deve ser provido pelo participante do ensaio de proficiência e deve ser um valor único. A determinação do número de replicatas para cada análise bem como a exclusão de outliers cabe ao próprio participante do EP.

O valor designado é definido como o valor alvo da análise ou o valor “real” de concentração de um analito dentro da amostra. Este valor pode ser obtido através de múltiplas metodologias distintas. As metodologias selecionadas a serem implementadas no software foram: utilização MRC (Material de referência certificado) ou MR (material de referencia), valor de consenso de um laboratório especialista, e valor do consenso de laboratórios participantes^[25].

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), um Material de Referência (MR) é definido como: “material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas”^[26]. Um MR pode ser usado para a calibração de um método, atribuição de valores de propriedades a outros materiais e controle de qualidade, e, portanto, se enquadra perfeitamente nos parâmetros necessários para ser utilizado em tandem com o ensaio de proficiência.

Ainda de acordo com o VIM, pode-se definir Material de Referência Certificado como “material de referência acompanhado duma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos”^[26].

No caso do uso de MRC/MR as amostras enviadas para análise por parte dos participantes são provenientes de um MRC/MR e, portanto, a concentração do analito de interesse possui uma concentração conhecida, neste caso o valor designado é determinado pelas informações do fabricante do MRC/MR.

Para o uso do valor de consenso de um laboratório especialista uma amostra igual a amostra enviada aos participantes é enviada a um laboratório externo (não participante do EP) e o valor designado será determinado como o valor obtido por este laboratório externo, deve-se ressaltar que para o uso desta metodologia todos os laboratórios participantes devem estar cientes e concordar com o uso deste modelo, bem como com o laboratório selecionado.

E por fim a metodologia mais comumente utilizada para obtenção do valor designado é através do uso do valor de consenso dos laboratórios participantes, neste caso o valor designado será determinado através do uso dos valores de concentração obtidos por todos os laboratórios que estão atualmente participando do ensaio de proficiência em questão. No caso desta metodologia como o valor deve ser determinado de um conjunto de valores existem múltiplas escolhas de métodos que podem ser utilizados para se determinar o valor determinado, as opções selecionadas foram: média simples de todos os valores, média simples, mediana e média robusta, todos os métodos com ou sem exclusão de outliers

A média simples é o modelo mais simples e, portanto, o mais fácil de ser utilizado, entretanto sua simplicidade resulta em múltiplas limitações, como esta média não leva em consideração o conjunto de dados sendo utilizado ela se torna bastante vulnerável a flutuações de valores e outliers, podendo apresentar um valor viesado dependendo da dispersão dos dados, assim tornando o valor apresentado menos representativo do valor real. A média simples pode ser obtida através da Equação (3):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n x_i \quad (3)$$

Sendo:

$\bar{x}$ a média simples.

n o número de dados do conjunto.

x_i cada um dos valores do conjunto.

O segundo método utilizado é através do uso da mediana, a qual é definida como o valor que separa a metade dos valores mais altos da metade dos valores mais altos do conjunto de

dados. Como por exemplo no conjunto de dados: {12.3, 12.5, **13.1**, 15.7, 17.2} a mediana é 13.1, o qual é apresentado em com destaque em negrito nos dados. No caso de um conjunto de dados com um número par de dados a mediana é determinada como a média simples dos dois valores centrais.

Este método apresenta a vantagem de ser mais robusto que a média simples devido ao fato de que o valor da mediana é menos influenciado por pontos muito altos ou baixos. Isto pode ser mais facilmente compreendido através da Figura 3:

Figura. 3 – Diferença da tendência por distribuição não normal na média e mediana.

Fonte: Autoria Própria

A terceira metodologia utilizada para determinação do valor designado é através do uso da média robusta como descrita na ISO 13528:2015 Anexo C^[22]. Para se terminar o valor da média robusta primeiramente deve-se definir x^* como a média robusta e s^* como o desvio padrão robusto, o qual pode ser determinado utilizando-se as Equação (4) a (8):

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (4)$$

Sendo:

x^* a mediana dos valores de x .

$$s^* = 1,483 \cdot \text{Mediana de } |x_i - x^*| \quad (5)$$

Sendo:

s^* o desvio padrão robusto.

$$\delta = 1,5s^* \quad (6)$$

Sendo:

δ uma variável auxiliar.

Tendo estes valores e cada um dos valores de x_i deve ser atualizado para um valor robusto x_i^* através do condicional:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \delta, & \text{caso } x_i < x^* - \delta \\ x^* + \delta, & \text{caso } x_i > x^* + \delta \\ x_i, & \text{os demais} \end{cases}$$

Em seguida os valores de x^* e s^* devem ser recalculados utilizando-se os novos valores robusto de x_i^* , através do uso das Equações (7) e (8).

$$x^* = \frac{1}{p} \sum x_i^* \quad (7)$$

Sendo:

p o número de dados do conjunto.

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum \frac{(x_i^* - x^*)^2}{(p - 1)}} \quad (8)$$

Além destes três métodos também é possível utilizar algumas ferramentas adicionais para exclusão de outliers, neste caso as três metodologias selecionadas para a determinação de outliers foram Grubbs, Dixon e Hampel.

O teste de Grubbs determina outliers através da Equação (9):

$$H_{0 \text{ Grubbs}} = \frac{|\text{Valor suspeito} - \bar{x}|}{s} \quad (9)$$

Sendo:

$H_{0 \text{ Grubbs}}$ a hipótese nula de grubbs, a qual presume que não existem outliers.

$\bar{x}$ a média dos valores.

s o desvio padrão.

Caso o valor de $H_{0 \text{ Grubbs}}$ seja menor ou igual a um valor tabelado (o qual varia dependendo do número de dados no conjunto) a hipótese nula é correta e determina-se que não existem outliers no conjunto. Uma das limitações do teste de Grubbs é que a hipótese nula presume uma distribuição normal dos valores e o teste não deve ser aplicado mais de uma vez^[24].

O teste de Dixon determina outliers através da Equação (10):

$$H_{0 \text{ Dixon}} = \frac{|\text{Valor suspeito} - \text{Valor Mais próximo}|}{\text{Maior valor} - \text{Menor valor}} \quad (10)$$

Sendo:

$H_{0 \text{ Dixon}}$ a hipótese nula de Dixon, a qual presume que não existem outliers.

Assim como o teste de Grubbs o valor de $H_{0 \text{ Dixon}}$ deve ser comparado com uma tabela de valores criticas (os quais variam com número de dados do conjunto) e, caso o valor seja menor do que o valor crítico, a hipótese nula é válida e o conjunto não possui outliers. Entretanto,

assim como o teste de Grubbs, o teste de Dixon depende de uma distribuição normal, e também só deve ser utilizado uma vez. Este teste também é suscetível a pares de outliers^[24].

Por fim o teste de Hampel pode ser realizado utilizando-se as Equações (11) a (14):

$$x_m = \text{mediana de } x_i \text{ (} i = 1, 2, \dots, p \text{)} \quad (11)$$

Sendo:

x_m a mediana de x_i .

x_i os valores do conjunto de dados.

$$r_i = |x_i - x_m| \quad (12)$$

Sendo:

r_i o residual absoluto

$$r_m = \text{mediana de } r_i \text{ (} i = 1, 2, \dots, p \text{)} \quad (13)$$

Sendo:

r_m a mediana dos residuais.

$$r_i \geq 5,06 \cdot r_m \quad (14)$$

Caso o condicional da equação (14) seja satisfeito o ponto é considerado um outlier.

O teste de Hampel apresenta a vantagem de ser independente da população e, portanto, se torna consideravelmente mais robusto e menos suscetível a ser viesado pela presença de outliers dentro do conjunto de dados^[24].

Assim como existem múltiplas metodologias para se determinar os valores designados, também existem múltiplas metodologias para a determinação da incerteza do valor designado, para o caso deste software foram selecionadas as seguintes ferramentas: desvio padrão, intervalo interquartilico normalizado e curva de Horwitz.

O desvio padrão é o modelo mais simples e quantifica a dispersão dos dados do conjunto, entretanto o desvio padrão assume uma distribuição normal dos valores e, portanto, se torna

mais suscetível a viés por uma distribuição normal dos dados. O desvio padrão pode ser determinado através da Equação (15):

$$S = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (15)$$

Sendo:

S o desvio padrão.

x_i o valor de cada um dos dados.

$\bar{x}$ a média dos valores dos dados.

n o número de dados no conjunto.

O segundo método que pode ser utilizado é o do intervalo interquartílico normalizado, o qual se assemelha bastante a mediana utilizada para a determinação do valor designado. O intervalo interquartil normalizado é definido como a diferença entre o terceiro e o primeiro quartil, sendo o primeiro quartil o ponto o qual possui 25% dos dados do conjunto abaixo dele, e o terceiro quartil o ponto o qual possui 25% dos dados do conjunto acima dele. Para se normalizar o valor encontrado para uma confiabilidade de 95% o valor deve ser multiplicado por 0,7413. O Valor do IQN pode ser determinado através do uso das Equações (16) e (17), e melhor compreendido através da ilustração da Figura 4:

$$IQ = Q_3 - Q_1 \quad (16)$$

Sendo:

IQ o intervalo interquartílico.

Q_3 o terceiro quartil.

Q_1 o primeiro quartil.

$$IQN = IQ \cdot 0,7413 \quad (17)$$

Sendo:

IQN o intervalo interquartílico normalizado.

Figura. 4 – Representação do Intervalo interquartilico.

Fonte: Autoria Própria

Devido ao fato deste método fazer uso de medianas para os cálculos ele apresenta uma maior robustez do que o método de desvio padrão tornando assim seu valor menos viesado por influência de valores muito altos ou baixos.

Por fim, o último método utilizado é o do modelo empírico de Horwitz, ou curva de Horwitz. Como o nome sugere, a curva de Horwitz (ilustrada na Figura 5) é um modelo empírico o qual estabelece uma relação do desvio padrão com relação a concentração de um dado analito dentro de uma solução. Este modelo empírico é o mais largamente aceito e utilizado para ensaios de proficiência. É importante se ressaltar que este tipo de modelo é bastante restritivo e muito sensível a possíveis outliers. O valor pode ser determinado através da Equação (18)^[27]:

$$\sigma = 0,02 \cdot c^{0.8495} \quad (18)$$

Sendo:

σ o desvio padrão

c o valor da média das concentrações dos valores do conjunto do dados

Figura. 5 – Curva de Horwitz.

Fonte: Autoria Própria

Tendo o resultado do teste, o provedor deve então avaliar o desempenho do participante o qual é definido pela discrepância do valor por ele obtido com relação aos valores de todo o grupo de participantes. O desempenho do laboratório é considerado aceitável desde que o se valor do z-Score esteja abaixo de 2, o qual é uma aproximação do valor 1,96 que representa uma confiabilidade de 95% de que o valor esteja dentro da distribuição normal^[24].

Confecção do relatório

Em seguido o provedor deve redigir o relatório final contemplando todas as informações pertinentes ao participante, estas informações devem incluir no mínimo: nome e contato do provedor, do coordenador do EP, do funcionário que autorizou o relatório (além de sua função), identificação das atividades subcontratas durante o EP, data e status do relatório, uma clausula de confidencialidade, descritivo dos itens de ensaio, os resultados do participante, a análise estatística, bem como, o intervalo de aceitação, procedimento utilizado para se definir o valor alvo, detalhes sobre a rastreabilidade metrológica e a incerteza do valor alvo e comentários sobre o desempenho do participante.

Em seguida este relatório é apresentado ao participante e o EP continua para sua próxima rodada, aonde todos os passos após a seção de início da rodada se repetem até que o EP se conclua.

Portanto o “ciclo” de um ensaio de proficiência pode ser resumido através do esquema da Figura 6:

Figura. 6: esquema generalizado de um ensaio de proficiência.

Fonte: Autoria Própria

Devido à importância dos ensaios de proficiência no contexto da qualidade em química analítica, se torna necessário que estes processos sejam cada vez mais robustos e eficientes. Uma das possibilidades de se otimizar estes processos é através do uso de ferramentas auxiliares, como softwares, o qual é um nicho que pouco explorado.

O uso de softwares para realização dos ensaios de proficiência pode, além de acelerar os processos, reduzir a incidência de erros humano, tanto com relação a utilização de dados equivocados quanto com relação a erros ao longo das análises estatísticas, uma vez que após programado e validado, o software é capaz de produzir resultados confiáveis e coerentes, sem a possibilidade de erros de cálculos.

Embora estas ferramentas possam ser de grande auxílio a um provedor, também deve se ressaltar que em casos de erros no processo de produção das mesmas ou erros durante a validação do software podem gerar valores que sejam largamente distintos dos valores reais de um participante, o que traz resultados completamente opostos aos que o ensaio de proficiência tenta atingir^[28].

Isto destaca ainda mais a importância do desenvolvimento de um software que não somente se importe com os aspectos relevantes aos ensaios de proficiência, mas que também esteja completamente ciente dos requisitos de uma ferramenta para que ela possa ser usada em um ambiente que segue normas da qualidade. Os requisitos aplicáveis provenientes de normas

da qualidade irão, não somente regular de maneira mais eficiente o uso do software, mas também garantir que o mesmo seja capaz de produzir dados coerentes e consistentes sem a incidência de erros e, deste modo, mantendo a representatividade do EP.

2. Objetivos

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de uma ferramenta computacional de uso simples e versátil, que seja capaz de atender as necessidades de um laboratório provedor de ensaios de proficiência. O software também deve atender a todas os requisitos estabelecidos por um sistema de gestão da qualidade baseado na ISO 17025:2005^[6], e aos requisitos aplicáveis estabelecidos a provedores de ensaios de proficiência pela norma ISO 17043:2011^[17].

3. Desenvolvimento

O software foi desenvolvido utilizando-se duas ferramentas de desenvolvimento. Para a criação do banco de dados responsável por todo o armazenamento de dados do software foi utilizado o software Microsoft SQL Server 2016™, e para o desenvolvimento do software em si e sua interface foi utilizado o software Microsoft Visual Studio 2015™.

O processo de desenvolvimento pode ser descrito através de alguns passos ilustrados na Figura 7.

Figura. 7 – Fluxograma de desenvolvimento de software

Fonte: Autoria Própria

O escopo deste software é para o uso de um laboratório provedor de ensaios de proficiência, além disto, o ambiente de uso segue um sistema de gestão da qualidade baseado em algumas normas específicas, estas sendo a ISO 17025:2005^[6] e a ISO 17043:2011^[17].

O próximo no fluxograma da Figura 4, intitulado “definição de ambiente de uso” deve ser discutido em maiores detalhes, uma vez que o processo de programação, bem como as definições de variáveis, as relações das mesmas e as tabelas necessárias para o desenvolvimento não são o foco do trabalho, o qual prioriza as questões relacionadas a qualidade e o uso laboratorial.

As duas normas que regem o desenvolvimento do software são a ISO 17025:2005^[6], a qual rege aspectos relacionados a gerenciamento e armazenamento de dados, proteção de dados e aspectos mais gerenciais, ao passo que a ISO 17043:2011^[17] impõe requerimentos relacionados diretamente ao funcionamento do ensaio de proficiência, tais como metodologia de análise de dados e tipos de informações necessárias.

Primeiramente, avaliando-se os requisitos impostos pela ISO 17025:2005^[6], pode-se destacar alguns itens da norma como os mais críticos para a tomada de decisão.

O Item 5.2.1 determina que a direção do laboratório deve assegurar a competência de todos que operam equipamentos específicos, realizam ensaios e/ou calibrações, avaliam resultados e assinam relatórios de ensaio e certificados de calibração. Quando for utilizado pessoal em treinamento, deve ser feita uma supervisão adequada. O pessoal que realiza tarefas específicas deve ser qualificado com base na formação, treinamento, experiência apropriadas e/ou habilidades demonstradas, conforme requerido^[6].

Este item é de suma importância devido ao fato de que a ferramenta foi desenvolvida para ser versátil, e, portanto, a tomada de decisão do responsável será de grande impacto no resultado final. Este aspecto fica bastante evidente quando se avalia as tomadas de decisão sobre a metodologia de avaliação de dados. Ensaio de proficiência podem avaliar os resultados obtidos por seus participantes de múltiplas maneiras e, dependendo do escopo e tipo de análise, as ferramentas utilizadas serão distintas. Assim, cabe ao responsável determinar qual a melhor combinação de ferramentas que o software possui para a aplicação específica. Tendo em mente

que o laboratório o qual fará uso do software segue este princípio, este pode então deixar como responsabilidade do usuário a tomada de decisão de metodologia e, simplesmente, apresentar suas ferramentas disponíveis.

Segundo o Item 5.2.3, o laboratório deve utilizar pessoal que seja empregado ou contratado por ele. Onde for utilizado pessoal técnico e pessoal-chave de apoio, adicional ou contratado, o laboratório deve assegurar que estes sejam supervisionados e competentes, e que trabalhem de acordo com o sistema de gestão do laboratório^[6].

Portanto o sistema deve ser capaz de distinguir entre os funcionários e ações as quais foram subcontratadas, além de ser capaz de armazenar e manter rastreáveis todas as informações tanto do funcionário quanto do subcontratante

O item 5.4.7.2b define que no caso do uso de computadores, o laboratório deve assegurar que sejam estabelecidos e implementados procedimentos para a proteção dos dados; tais procedimentos devem incluir, mas não se limitar a, integridade e confidencialidade da entrada ou coleta, armazenamento, transmissão e processamento dos dados^[6].

O software simplifica este passo para o laboratório e realiza seu uso através de um sistema inteligente e personalizável de acesso. Primeiramente a proteção dos dados é realizada através de um sistema de login, o qual impossibilita acesso de pessoas sem um cadastro prévio no sistema, além disto o software realiza sua conexão diretamente com o servidor através de uma intranet, ou seja, ele não possibilita acessos remotos, assim sendo, o único método de acesso aos dados é estando em uma das estações de trabalho da empresa.

O sistema de cadastro prévio e logins além de restringir o acesso de pessoal externo também é capaz de restringir o acesso a áreas específicas ao pessoal cadastrado, através de um modelo de restrição de acessos definido no momento de cadastro de usuário. Durante este processo o administrador deve atribuir um nível de acesso a cada usuário, deste modo impossibilitando ou liberando o acesso do mesmo a áreas específicas do software, assim assegurando que somente pessoal capacitado e autorizado possa inserir, alterar, ou acessar os dados armazenados.

Avaliando-se os requisitos da norma ISO 17043:2011^[17] é possível se discutir em mais detalhes o conteúdo mais técnico relacionado ao funcionamento do software e os tipos de informações que ele deve ser capaz de armazenar e utilizar.

O Item 4.4.1.3 define que o provedor de ensaio de proficiência deve documentar um plano antes do início do programa de ensaio de proficiência que aborde os objetivos, finalidade e projeto básico do programa de ensaio de proficiência^[17].

Devido ao fato de que este requisito apresenta uma grande gama de informações a serem armazenadas, decidiu-se que o documento deve ser feito manualmente e pode ser anexado juntamente com o ensaio de proficiência cadastrado. Entretanto, algumas destas informações foram definidas como mais importantes e que devem ser incluídas também no plano do software. Estas informações são, a identificação do provedor juntamente com seu endereço; nome, endereço, e afiliação do coordenador; as atividades a serem subcontratadas bem como a identificação dos subcontratantes; os participantes do ensaio; o escopo da análise; datas de início e término (no caso de proficiências não contínuos), e informações sobre o número de rodadas e a continuidade do ensaio de proficiência.

O item 4.4.3.2 requer que os procedimentos para a avaliação de homogeneidade e estabilidade devem ser documentados e conduzidos, quando aplicável, de acordo com modelos estatísticos apropriados^[17].

Como a documentação sobre a homogeneidade e estabilidade são de suma importância, o software traz uma ferramenta que permite o usuário a anexar estes documentos juntamente com o lote de preparo das amostras, deste modo facilitando a rastreabilidade destas informações.

O item 4.4.4.1 traz as especificações sob modelos estatísticos, na qual é definido que os modelos estatísticos devem ser desenvolvidos para atender aos objetivos do programa, baseados na natureza dos dados (qualitativos ou quantitativos, incluindo ordinais e nominais), pressupostos estatísticos, a natureza dos erros e o número esperado de resultados^[17].

Tendo isto em mente, e a natureza tão abrangente das possibilidades, pode-se determinar que será necessário que o software seja capaz de lidar com múltiplos modelos de tratamento estáticos dos dados. Devido ao fato de que as formas de tratamento também apresentam uma grande variação entre diversos provedores de ensaios de proficiência determinou-se que o melhor guia para determinação de quais ferramentas a serem utilizados seriam as definidas pela ISO 13528:2015^[21], norma a qual define os métodos estatísticos para uso em ensaios de proficiência. As ferramentas selecionadas foram determinadas de modo a serem o mais abrangente possível e tornando a o software o mais versátil.

Esta constatação se torna ainda mais clara ao se analisar a nota 2 do mesmo item a qual explicita que métodos de análise de dados podem variar desde os mais simples (por exemplo, estatísticas descritivas) aos complexos, utilizando modelos estatísticos com pressupostos probabilísticos ou combinações de resultados para diferentes itens de ensaio de proficiência^[21].

Com isto avaliou-se quais são os modelos mais comumente utilizados no mercado no período de desenvolvimento de software. Através da avaliação de ensaios de proficiência realizados por diversas organizações como a Embrapa, Lanagro, Rede metrológica do Rio Grande do Sul, entre outros encontrados nos sites do FAPAS e EPTIS.

O item 4.4.5 descreve os requisitos relacionados aos valores designados, este é outro procedimento o qual pode ser realizado de múltiplas maneiras distintas, sendo a escolha da melhor opção definida pelo provedor do ensaio, portanto, mantendo a temática de versatilidade do software ele deve ser capaz de lidar com as múltiplas maneiras de determinação destes valores^[17].

Mais especificamente, o item 4.4.5.1 define que o provedor de ensaio de proficiência deve documentar o procedimento para determinar os valores designados para os mensurandos ou características em um programa de ensaio de proficiência específico. Este procedimento deve considerar a rastreabilidade metrológica e a incerteza da medição requerida para demonstrar que o programa de ensaio de proficiência é adequado ao seu propósito^[17].

Logo outra característica fundamental é que o software deve armazenar as escolhas do usuário e manter a rastreabilidade dos cálculos, isto também remete a importância de se manter

as informações relacionadas a confecção das amostras enviadas aos participantes, uma vez que é bastante comum a utilização da média dos valores dos obtidos pelos participantes para o cálculo do valor designado, e, portanto, a rastreabilidade metrológica vai tão quanto à rastreabilidade da produção destas amostras.

O item 4.7, o qual traz os requisitos associados a análise de dados e avaliação de resultados do programa de ensaio de proficiência são o item de maior impacto para o software, uma vez que esta é sua principal funcionalidade. Neste item são descritos múltiplos cuidados que devem ser tomados com relação ao gerenciamento a armazenamento destes tipos de dados^[17].

O item 4.7.1.2 especifica que os resultados recebidos dos participantes devem ser registrados e analisados por métodos apropriados. Devem ser estabelecidos e implementados procedimentos para verificar a validade da entrada dos dados, transferência de dados, análise estatística e relato”. Novamente ressaltando a importância do armazenamento devido dos dados e a confidencialidade de acesso e uso dos mesmos. Com isto desenvolveu-se um sistema de gerenciamento claro no qual é possível se anexar tais valores devidamente aos laboratórios adequados e EPs adequados. Além disto, o sistema de controle de acesso restringe os usuários capazes de editar, visualizar e tratar estes dados^[17].

O item seguinte 4.7.1.3 exige que a análise de dados deve gerar o resumo estatístico de desempenho e informações associadas consistentes com o modelo estatístico do programa de ensaio de proficiência^[17].

Assim, o software desenvolvido deve além de realizar a análise de dados para o usuário seguindo as especificações por ele estipuladas, salvar todas estas informações e posteriormente apresenta-las resumidamente e de modo claro. Juntamente com estes resultados também deve ser apresentado seu desempenho e um parecer com relação às metas estabelecidas pelo programa de proficiência.

Tendo-se estabelecidos os requerimentos básicos aos quais o software deve atender para que possa ser devidamente implementado para em um laboratório provedor de ensaios de proficiência, o próximo passo é determinar o modelo matemático utilizado para a realização dos cálculos dos ensaios.

Ensaio de proficiência podem ser realizados através do uso de múltiplos modelos matemáticos que levam em considerações diferentes aspectos, estes modelos podendo ser mais ou menos restritivos dependendo das necessidades do avaliador. O modelo utilizado deve ser capaz de avaliar a dispersão dos dados dos participantes de modo a ser capaz de distinguir entre valores aceitáveis e não aceitáveis levando-se em consideração o tamanho de seu espaço amostral e a magnitude de flutuação entre os dados, portanto não se pode definir um único modelo como o mais adequado para todos os casos.

Nos casos do uso de um modelo inadequado estes cálculos podem tornar os testes excessivamente lenientes ou excessivamente restritivos. Por exemplo em um grupo de 30 laboratórios, caso os valores de 29 dos laboratórios estejam dentro de uma faixa de 0,5 unidades e o valor do último laboratório possua uma variação de 1 unidade, o modelo matemático pode sugerir que este valor não seja um nível aceitável de variação para o resultado, entretanto este resultado não necessariamente se encontra fora do necessário para a análise em questão, e neste cenário o modelo utilizado se torna excessivamente restritivo, reprovando resultados os quais ainda estão dentro de uma faixa de variação aceitável, por mais que ele apresente uma variação mais elevada do que a dos outros participantes.

Devido à grande variação de modelos e grande dependência dos valores a serem utilizados se torna inviável a automatização deste processo, portanto a abordagem mais viável seria a criação de um software que possua um grande número de ferramentas disponíveis ao usuário tornando capaz a utilização de qualquer método que o mesmo julgue o mais adequado.

Em seguida deve-se determinar exatamente quais as ferramentas que serão apresentadas ao usuário. Novamente, não é viável a implementação de todas as ferramentas conhecidas para os modelos matemáticos de ensaios de proficiência e, portanto, é necessário que sejam selecionadas as ferramentas mais utilizadas ou de uso mais abrangentes de modo a serem capazes de atender múltiplos cenários distintos o mais eficientemente possível.

Avaliando-se em mais detalhes então alguns destes modelos temos para a determinação de desempenho dos laboratórios participantes os modelos mais bem aceitos e utilizados atualmente pela indústria são os modelos do z-Score e o modelo do zeta-Score.

4. Resultados e Discussões

Na seção de resultados são apresentados aspectos do software, como ele trata as diferentes dificuldades encontradas e explicações sobre seu funcionamento.

Logo no início é necessário que se possua uma tela de *login*, a qual irá restringir o acesso às informações, protegendo os dados e não deixando que eles possam ser acessados por pessoas não autorizadas. Cada cargo pode possuir restrições de acesso depois deste primeiro *login*. Portanto, é aconselhável que se implemente um sistema de *login* que atribua às contas distintas, níveis de acessos distintos. Deste modo, pode-se controlar de um modo bastante eficiente o que cada funcionário pode acessar.

Exemplificando: um funcionário pode ter acesso a todos os valores dos ensaios de proficiência e pode realizar as funções de cálculos estatísticos, entretanto este funcionário não pode ser capaz de identificar qual laboratório obteve cada resultado, e, portanto, o nome dos laboratórios deve ser censurado e, no lugar da identificação, ele somente deve ser capaz de ver códigos arbitrários designados por um de seus supervisores.

O software é capaz de gerar cadastros unívocos para cada funcionário, sendo capaz de armazenar informações de cada um dos contratados, sejam eles funcionários da própria empresa ou terceirizados. Ele possui dentro de seu cadastro informações pessoais do funcionário bem como todas as suas qualificações e atribuições, sendo todas estas datadas e rastreáveis.

Portanto, a tela inicial, ou tela de *Login*, foi desenvolvida com o propósito de se identificar o usuário tentando utilizar o programa. A tela apresenta 2 campos, um no qual o usuário insere seu CPF, e outro para a senha, ambos serão então enviados para o banco de dados aonde serão comparados com valores já inseridos na tabela *dbo.Login* (criada e armazenada no SQL Server™), e, caso o usuário seja cadastro no sistema, ele receberá acesso ao programa e será levado à tela principal. A tela de login pode ser vista na Figura 8.

Figura. 8 – Tela de Login

Fonte: Autoria Própria

Para receberem acesso, os usuários devem ter seu cadastro feito por outro previamente cadastrado e liberado para tal atividade. O CPF (Cadastro de Pessoa Física) foi selecionado como número de registro para o programa pelo fato deste documento ser uma identificação unívoca e obrigatória dentro do território brasileiro. Deste modo tornando-o a ferramenta ideal para identificação de funcionários de um laboratório ou empresa. Em conjunto com a senha compõe sua assinatura digital.

A tela de *login* também serve o propósito de armazenar outras informações importantes relacionadas ao usuário. Após a verificação de acesso o programa irá buscar as informações sobre nível de acesso do usuário e nome completo, estas informações juntamente com o número do CPF são armazenadas em variáveis globais, as quais serão utilizadas posteriormente para criação de registros de uso, alteração e inserção de dados através do programa. Este registro, como

mencionado anteriormente segue as exigências das normas em função da rastreabilidade das informações.

Além do armazenamento de valores em variáveis globais, ao se realizar o *Login* o programa gera um registro de acesso do programa, onde serão inseridos dados na tabela `dbo.LogInOut` sobre qual o usuário (identificado através das variáveis globais nome e CPF, as quais foram estabelecidas previamente) que acaba de entrar no programa e qual a data e horário que o usuário obteve acesso ao programa.

Em seguida o Usuário tem acesso a tela principal (Figura 9), a qual apresenta a ele todas as opções de atividades disponíveis a ele dependendo de seu nível de acesso. Nesta tela o usuário possui 3 opções: Busca, Cadastros e Proficiência.

Figura. 9 – Tela Principal.

Fonte: Autoria Própria

Primeiramente será discutida a seção de cadastros (Figura 10). Nesta área o usuário pode realiza os cadastros de diversos tipos de informações, incluindo o cadastro de usuários (pessoal autorizado a utilizar o software), funcionários (cadastro básico, engloba os requisitos de funcionários especificados na ISO 17043:2011^[17] e é meramente utilizado para referencia-los durante os EP, não substitui um sistema de gerenciamento de pessoal), cadastro de subcontratantes, cadastro de lotes, cadastro de amostras, cadastro de participantes e cadastro de Proficiências.

Figura. 10 – Tela de seleção de cadastros.

Fonte: Autoria Própria

É importante ressaltar a diferença de usuários e funcionários: são denominados como funcionários as pessoas físicas presentes na empresa, ao passo que os usuários são aqueles que possuem cadastro no software e, portanto, são capazes de acessar o software e suas funcionalidades. Logo, todos os usuários devem ser atrelados a um funcionário para que seja possível se manter os registros de todas alterações que tal pessoa realizou, mas nem todos os funcionários possuem uma conta de usuário, uma vez que nem todos os funcionários da empresa necessitam possuir acesso ao software.

Uma vez que um usuário necessita ser atrelado a um funcionário físico da empresa, o primeiro passo para se dá através do cadastro dos funcionários presentes na empresa que terão acesso ao software. Para a realização deste tipo de cadastro são necessárias as seguintes informações: nome do funcionário, CPF, cargo, telefone, e-mail, e a classificação do tipo de contrato (funcionário direto da empresa ou subcontratado), no caso de subcontratações informações da empresa subcontratada também serão requeridos. Embora segundo a ISO 17025:2005 demande um maior número de informações sobre os funcionários, estas informações não são consideradas necessárias para software, uma vez que não tem como intuito substituir completamente um programa para controle de pessoal, ele somente funciona como uma ferramenta auxiliar para gerenciamento de dados de ensaios de proficiência e a realização de cálculos de desempenho. A figura 11 ilustra a tela de cadastro de funcionários.

ura. 11 – Tela de cadastro de funcionários.

Cadastro_Funcionario

Admin

Nome: Marcos

CPF: 578.915.486-25

Cargo: Analista

Telefone: 16998532012

Email: Marcos.analista@email.com

Telefones/Emails Adicionais

Subcontratado: ☐ Sim ☒ Não

Cadastrar Voltar

Fonte: Autoria Própria

A área de cadastro de usuário (Figura 12) apresenta as informações que devem ser preenchidas para quem um funcionário possa receber acesso ao software. Uma das características mais importantes desta seção é a definição do nível de acesso do usuário, que irá determinar a quais áreas do software este usuário possui acesso e quais os tipos de ações lhe são permitidas, garantindo que ações específicas somente possam ser executadas por pessoal qualificado.

Figura. 12 – Tela de cadastro de usuário.

Cadastro_Usuario

Admin

CPF: 57891548625

Senha:

Confirmação de Senha:

Nível de Acesso: 5
4
3
2
1
0

Cadastrar Voltar

Fonte: Autoria própria.

A seção de cadastro de subcontratantes (Figura 13) apresenta todas as informações relacionadas a empresas que realizam trabalhos subcontratados pelo provedor. O cadastro prévio é utilizado de modo a reduzir erros de entrada dupla nas instancias de registros de atividades subcontratadas. Nesta seção o usuário é capaz de cadastrar as informações como: nome da empresa, CNPJ, e informações de contato. Todas estas informações cadastradas nesta seção devem ser em relação a empresa subcontratada e não ao funcionário da empresa que esteja desenvolvendo algum trabalho junto ao provedor. Caso haja a necessidade de se cadastrar um funcionário subcontratado para o acesso ao software o mesmo deve ser cadastrado na mesma seção de funcionários apresentada anteriormente.

Figura. 13 – Tela de cadastro de Subcontratantes.

The screenshot shows a web form titled 'Cadastro_Subcon' with an 'Admin' header. The form is divided into two main sections: 'Contato' (Contact) on the left and 'Endereço' (Address) on the right. The 'Contato' section includes fields for 'Nome da Empresa' (Company Name) and 'CNPJ' (CNPJ), followed by a sub-section for 'Contato' with 'Telefone' (Phone) and 'Email' fields, and an 'Adicionar contato adicional' (Add additional contact) button. The 'Endereço' section includes fields for 'Rua' (Street), 'Complemento' (Complement), 'Bairro' (Neighborhood), 'Cidade' (City), 'Estado' (State), 'CEP' (ZIP Code), 'País' (Country), and 'Denominação' (Designation), with an 'Adicionar endereço adicional' (Add additional address) button. At the bottom right, there are 'Cadastrar' (Register) and 'Voltar' (Back) buttons.

Cadastro_Subcon

Admin

Nome da Empresa:

CNPJ:

Contato

Telefone:

Email:

Adicionar contato adicional

Endereço

Rua:

Complemento:

Bairro:

Cidade:

Estado:

CEP:

País:

Denominação:

Adicionar endereço adicional

Cadastrar Voltar

Fonte: Autoria Própria

A seção de cadastro de lotes (Figura 14) apresenta o formulário para se registrar um lote de amostras preparadas, nesta seção serão armazenadas as informações como codificação do lote, responsável pelo preparo do lote, data de preparo, juntamente com os relatórios contendo a metodologia de preparo, e os de testes de homogeneidade e de estabilidade. Devido ao fato de que estes relatórios são extensos, o método mais interessante para se realizar o armazenamento dos mesmos é através de PDF, então o usuário pode digitalizar os relatórios e salvar os PDFs dos mesmos para rápida localização posteriormente.

Figura. 14 – Tela de cadastro de Lotes.

Cadastro_Lote

Admin

Identificação do Lote: AL-003/17

CPF do responsável: 57891548625

Data de Preparo: Monday, December 4, 2017

Processo Subcontratado ? ☐ Sim ☒ Não

Analitos de interesse:

☐ NaCl	☐ Zn
☐ N	☐ Fe
☐ P2O5	☐ Mn
☐ K2O	☐ Cd
☐ Ca	☐ Cr
☐ Mg	☐ Pb
☐ S	☐ CaO
☐ Cu	☐ MgO

Cadastrar novo analito

Anexar relatório Cadastrar Voltar

Fonte: Autoria Própria

A seção de analitos de interesse apresenta como opções de cadastro todos os analitos previamente registrados no sistema. Portanto, para se reduzir a incidência de erros ou entradas duplas o usuário deve cadastrar o analito antes de associa-lo a uma amostra/lote. O usuário possui a opção de cadastrar novos analitos na mesma página do cadastro de lotes, portanto caso o analito desejado não esteja cadastrado é possível rapidamente se adicionar o novo analito a lista, assumindo que o usuário possua permissão para o mesmo. A Figura 15 apresenta a tela de cadastros de novos analitos.

Figura. 15 -Tela de cadastro de novos analitos.

The screenshot shows the 'Cadastro_Lote' application interface. The main window has a title bar 'Cadastro_Lote' and a menu bar 'Admin'. It contains the following fields and controls:

- Identificação do Lote:** Text input field containing 'AL-003/17'.
- CPF do responsável:** Text input field.
- Data de Preparo:** Text input field.
- Processo Subcontratado ?** Text input field.
- Analitos de interesse:** A list of chemical elements with checkboxes:

☐ NaCl	☐ Zn
☐ N	☐ Fe
☐ P2O5	☐ Mn
☐ K2O	☐ Cd
☐ Ca	☐ Cr
☐ Mg	☐ Pb
☐ S	☐ CaO
☐ Cu	☐ MgO
- Cadastrar novo analito** button.
- Anexar relatório**, **Cadastrar**, and **Voltar** buttons at the bottom right.

A modal window titled 'Cadastro_Analitos' is open, showing a 'Novo Analito:' text input field and 'Cadastrar' and 'Voltar' buttons.

Fonte:

Autoria Própria

Ao tentar inserir um novo analito à lista, o software verifica se este já não consta na mesma. Isto evita erros no caso do usuário não ter notado o analito e tentar inserir no sistema uma segunda vez.

Após o cadastramento dos lotes ter sido concluído, é possível cadastrar as amostras pertencentes a este lote. A seção de amostras (Figura 16) tem como propósito armazenar os dados relacionados as amostras individuais, portanto, após o preparo do lote, o produto pode ser subdividido em diversas amostras e em seguidas codificadas. Esta seção irá então manter os registros de qual lote a amostra pertence, juntamente com informações para qual participante é destinada e a qual ensaio de proficiência ela corresponde. Também foi adicionada a esta área campos relacionados à rastreabilidade do envio da amostra e, portanto, estão presentes campos para a data de envio da amostra e uma para o código de rastreio (caso se faça uso de um sistema terceirizado de distribuição) deste modo, mantem-se todas as informações sobre as amostras com fácil acesso.

Figura. 16 – Tela de cadastro de Amostras.

Cadastro_Amostra

Admin

Código da Amostra: Amostra 013-16

Lote da Amostra: Lote TJ-203

EP referente: EPA0012016

Destinatário (Participante): Fontagua Quimica

Data de Envio da amostra: Monday, December 4, 2017

Possui Código de Envio ? ☒ Sim ☐ Não

Código de rastreio: BR557778271000128

Cadastrar Voltar

Fonte:

Autoria Própria

Na área de cadastro de participantes (Figura 17) o usuário irá realizar o pré-cadastro de todos os laboratórios que vão participar de ensaio de proficiência realizados pelo provedor, estes cadastros serão posteriormente utilizados para a organização dos próprios ensaios de proficiência. Nesta ficha devem constar, o nome do laboratório, CNPJ, e todas as informações de contato, bem como o endereço de envio de itens de ensaio.

Figura. 17 – Tela de cadastro de participantes.

Cadastro_Participante

Admin

Nome da Empresa:

CNPJ:

Contato

Telefone:

Email:

Endereço

Rua:

Complemento:

Bairro:

Cidade:

Estado:

CEP:

País:

Denominação:

Endereço para entrega ? : ☒ Sim ☐ Não

Fonte: Autoria Própria

E por fim, existe a seção de cadastro de ensaios de proficiência (Figura 18), na qual o programa de ensaio de proficiência em si é registrado. Nesta seção não haverá inserção de nenhum dado; ela somente serve para criar o processo. Ela possui todas as informações relacionadas ao ensaio de proficiência, incluindo: o nome do EP, escopo, identificação do responsável pelo EP, data de início, especificações sobre o regime (contínuo ou não-contínuo). No caso de um regime não contínuo o número previsto de rodadas, especificação sobre a presença ou não de subcontratações, bem como quais atividades foram subcontratadas (onde pertinente), identificação do subcontratante, lista de participantes, e uma seção para se anexar o documento com o plano do ensaio de proficiência.

Figura. 18 – Tela de cadastro de proficiência.

Cadastro_Proficiencia

Admin

Código do EP: EPA0012016 Responsavel: 57891548625

Nome do EP: Ensaio de Proficiencia - Aguas 001 Data de Inicio: Tuesday, November 15, 2016

Escopo do EP: Análise de águas para consumo

Regime

Regime Continuo ? ☐ Sim ☒ Não

Número de rodadas previstas: 12

Subcontratações

Apresenta Subcontratações ? ☐ Sim ☒ Não

Participantes:

- ☒ Laboratorio Monte Verde
- ☒ Fontagua Quimica
- ☐ Solos Quimica
- ☒ Torrent
- ☒ Gota Analises
- ☐ Solo Fertil Analises
- ☐ Mineralis - Laboratorio
- ☒ Flow - Análise em águas

Adicionar Plano do EP

Codificar Participantes Cadastrar Voltar

Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato de que o plano apresenta um grande volume de informações, e muitas destas informações não são necessárias para o funcionamento adequado do software, decidiu-se que para otimizar o tempo, o software não mantém registros de todas elas. Portanto, caso o usuário necessite de informações mais detalhadas ou que não estão presentes nos campos preenchidos ele possui a opção de abrir o documento completo para verificar as informações que deseja.

Na seção de buscas o usuário pode buscar por todas estas informações pré-cadastradas. Além disto todos os cálculos e registros gerados dentro do software também pode ser acessado por esta seção caso o usuário possua o nível de acesso necessário. Esta seção apresenta então 2 importantes funções, as buscas de informações cadastradas e as buscas de logs (ou registros).

A primeira função permite que o usuário seja capaz de encontrar todas as informações atuais que o software mantém armazenadas, excluindo as informações mais detalhadas

relacionadas aos ensaios de proficiência em si. Estas são tratadas em outra seção muito mais detalhada. Portanto nesta seção, o usuário é capaz de localizar amostras ou lotes, buscar endereços ou informações de contatos de participantes, verificar todas as subcontratações vigentes, entre outras opções.

No exemplo apresentado na Figura 19, o usuário realizou uma busca de todos os ensaios de proficiência cadastrados no sistema do provedor. Esta lista apresenta algumas informações do ensaio de proficiência, mas não todas, como explicitado anteriormente as informações completadas são acessadas por uma outra seção.

Figura. 19 – Tela de busca com resultado para proficiência.

Busca_Selecao

Admin

Buscar Por: Proficiencias Denominação: Buscar

	ID_Proficiencia	Cod_Prof	Nome_Prof	Escopo	CPF	Tipo	Rodadas	Inicio_Prof
▶	4	EPA0012016	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Contínuo	12	11/15/2016
	5	EPA0022016	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Contínuo	10	11/19/2016
	6	EPA0032015	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Contínuo	20	05/19/2015
	7	EPA0052015	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Contínuo	12	09/27/2015
*								

< >

Atualizar informações Voltar

Fonte: Autoria Própria

Na seção “buscar por:” o usuário pode visualizar todas as opções disponíveis a ele para busca, entretanto o software é capaz de identificar o nível de acesso do usuário, e dependendo do seu nível de acesso algumas opções não serão visíveis a ele, como por exemplo a busca dos registros. Somente os funcionários de níveis de acesso mais elevado podem acessar estes registros, os registros somente podem ser visualizados e jamais alterados.

Além disto, esta seção também é responsável pela atualização ou correção de dados equivocados. Quando o usuário localiza a informação de interesse, por exemplo as informações de cadastro de um participante, caso ele verifique que exista um erro de digitação em seu endereço, ou o participante tenha pedido uma alteração do endereço de entrega de itens de ensaio, o usuário pode então corrigir ou atualizar estas informações (assumindo que este usuário possui um nível de acesso ao software adequado).

Ao alterar estas informações quando qualquer outro usuário realizar buscas pela informação alterada eles somente irão ver as informações corrigidas/atualizadas, entretanto, devido à grande importância da rastreabilidade exigida por sistemas de gestão da qualidade, estas informações que foram descartadas não podem ser eliminadas. Neste momento o sistema de login entra novamente em ação, devido ao fato de que o sistema rastreia seus usuários, quando qualquer alteração é realizada, ao clicar no botão de confirmação, as informações não somente serão atualizadas como o software também irá gerar uma entrada de registro, mantendo armazenada, quem efetuou a alteração, quando foi efetuada esta alteração e quais informações foram alteradas, juntamente com as informações que estavam previamente presentes no campo alterado.

A segunda função serve exatamente para a busca destes arquivos de registros, o usuário que possui acesso a esta área pode buscar por todos estes registros e é capaz de filtrar por múltiplos requisitos, como data de alteração campo alterado ou até mesmo qual usuário realizou esta alteração. Estes registros somente podem ser utilizados para visualização e jamais podem ser alterados. Para lidar com tempo de registro e evitar o acúmulo de muitas informações ao longo dos anos o administrador do sistema pode realizar backups destas informações e limpar as entradas a partir de uma certa data, como por exemplo mais de 5 ou 10 anos de idade. Este tipo

de operação não pode ser realizada através do software e somente é possível através de um acesso direto ao banco de dados.

A principal seção do software é a área dos ensaios de proficiência. Nesta seção o usuário é capaz de visualizar todos os ensaios de proficiência cadastrados no sistema, podendo filtra-los por alguns requisitos como nome, código ou status (ativo, inativo).

Após a seleção do ensaio de interesse o usuário pode então selecionar o método de visualização por rodadas, na qual será apresentado a ele todos os dados de todos os participantes para todos os analitos desta rodada, outra opção é a visualização por participante, a qual apresenta ao usuário uma tabela com todos os dados de um participante específico para todas as rodadas que ele tenha participado do EP.

Nesta seção o que o usuário visualiza irá depender de seu nível de acesso. Caso ele não possua um nível alto o suficiente, os laboratórios não apresentarão seus nomes corretos, mas uma codificação, a qual pode ser definida individualmente para cada EP, por um supervisor. Isto foi feito de modo a eliminar problemas relacionados a conflitos de interesse.

Nesta seção, o usuário tendo selecionado um EP específico, tem a possibilidade adicionar uma nova rodada, deste modo abrindo uma nova janela na qual consta todos os participantes e todos os analitos. Nesta área o usuário realizará o cadastramento de todos os dados da rodada os quais serão posteriormente tratados. Esta área também permite a edição dos dados para os casos de entrada equivocadas, novamente por mais que o usuário edite os valores, os valores anteriores serão armazenados juntamente com os registros de alteração e todas as informações necessárias para a rastreabilidade. Isto é exemplificado na Figura 20.

Figura. 20 – Tela de visualização de proficiência (visão de uma conta com nível de acesso alto).

Proficiencia

Admin

- EPA0012016
 - Rodadas
 - rodada 1
 - rodada 2
 - rodada 3
 - rodada 4
 - Participantes
 - Laboratorio Monte Verde
 - Fontagua Quimica
 - Torrent
 - Gota Analises
 - Flow - Analise em aguas
- EPA0022016
- EPA0032015
- EPA0052015

Laboratorio	Analito	Resultado
Laboratorio Monte Verde	Cd	0,00012 mg/L
Laboratorio Monte Verde	Fe	0,26 mg/L
Laboratorio Monte Verde	Pb	0,002 mg/L
Fontagua Quimica	Cd	0,00012 mg/L
Fontagua Quimica	Fe	0,27 mg/L
Fontagua Quimica	Pb	0,0022 mg/L
Torrent	Cd	0,00015 mg/L
Torrent	Fe	0,26 mg/L
Torrent	Pb	0,0028 mg/L
Gota Analises	Cd	0,00014 mg/L
Gota Analises	Fe	0,31 mg/L
Gota Analises	Pb	0,0027 mg/L
Flow - Analise em aguas	Cd	0,00013 mg/L
Flow - Analise em aguas	Fe	0,25 mg/L
Flow - Analise em aguas	Pb	0,0029 mg/L

Test Adicionar Rodada Tratar Dados Voltar

Fonte: Autoria própria.

Uma função bastante importante do software sobre esta seção envolve a identificação dos participantes. Para se evitar conflitos de interesse é bastante comum que o responsável pelo ensaio de proficiência codifique o nome dos laboratórios de modo a “esconder” a informação do funcionário que irá realizar os cálculos. Tendo isto em mente, foi implementada uma ferramenta que permite a codificação do nome dos laboratórios participantes. Caso os laboratórios sejam codificados e um usuário de nível de acesso baixo tente acessar os dados ele somente verá os nomes codificados dos laboratórios e não os seus nomes reais. Isto pode ser visto através da comparação da Figura 20 que ilustra o acesso de um usuário de nível de acesso alto com relação ao acesso de um usuário de nível de acesso baixo como o da Figura 21.

Figura. 21 – Tela de visualização de proficiência (visão de uma conta de nível de acesso baixo).

Proficiencia

Marcos

- EPA0012016
 - Rodadas
 - rodada 1
 - rodada 2
 - rodada 3
 - rodada 4
 - Participantes
 - Laboratório 13
 - Laboratório 76
 - Laboratório 40
 - Laboratório 88
 - Laboratório 06
- EPA0022016
- EPA0032015
- EPA0052015

Laboratório	Analito	Resultado
Laboratório 13	Cd	0,00012 mg/L
Laboratório 13	Fe	0,26 mg/L
Laboratório 13	Pb	0,002 mg/L
Laboratório 76	Cd	0,00012 mg/L
Laboratório 76	Fe	0,27 mg/L
Laboratório 76	Pb	0,0022 mg/L
Laboratório 40	Cd	0,00015 mg/L
Laboratório 40	Fe	0,26 mg/L
Laboratório 40	Pb	0,0028 mg/L
Laboratório 88	Cd	0,00014 mg/L
Laboratório 88	Fe	0,31 mg/L
Laboratório 88	Pb	0,0027 mg/L
Laboratório 06	Cd	0,00013 mg/L
Laboratório 06	Fe	0,25 mg/L
Laboratório 06	Pb	0,0029 mg/L
*		

Adicionar Rodada Tratar Dados Voltar

Fonte: Autoria Própria

Conforme os ensaios de proficiência vão avançando novas rodadas serão realizadas e, portanto, existe a necessidade de se cadastrar mais dados em cada um dos ensaios. Esta seção (Figura 22) também é responsável por esta função, acessando através do botão adicionar rodada, o qual traz uma janela que permite a adição de uma nova rodada ao ensaio de proficiência em questão.

Figura. 22 – Tela de cadastro de rodadas.

The image shows a web application for managing rounds. The main interface, titled 'Cadastro_Rodada', includes a sidebar with an 'Admin' link. The main area contains several dropdown menus and text input fields for recording round details. A modal window, 'NovaRodada', is currently active, displaying a table of existing rounds. The table has a header 'Nome_Rodada' and lists 'rodada 1', 'rodada 2', 'rodada 3', and 'rodada 4'. The first row is highlighted. Below the table is an asterisk icon. The modal also contains fields for selecting an EP, naming the new round, and setting start and end dates. At the bottom of the modal are 'Cadastrar' and 'Voltar' buttons. The background form has buttons for 'Adicionar Resultado' and 'Voltar'.

Fonte: Autoria Própria

Nesta mesma seção de cadastro de rodadas também são cadastrados os dados ou resultados desta rodada, neste ponto o usuário deve inserir todos os valores de todos os analitos de todos os laboratórios participantes nesta rodada do ensaio de proficiência, os dados inseridos nesta seção são os dados brutos obtidos pelos participantes, tendo estes dados armazenados o software é capaz de realizar o estudo estatístico dos dados e as avaliações de desempenho dos participantes. Estes cálculos e funções serão demonstrados em maiores detalhes na Figura 23.

Nesta área também pode-se realizar o tratamento dos dados. Os modelos estáticos utilizados para a determinação de desempenho dos participantes mais comumente utilizado é o valor de z-score, e, portanto, será o modelo utilizado, entretanto para o cálculo de z-Score

existem múltiplos métodos para se determinar tanto o valor alvo quando o valor do desvio padrão utilizado.

Com isto o software apresente ao usuário as opções a ele disponíveis, e cabe a ele determinar qual o método mais adequado para o uso. Com relação a determinação de valores alvos o usuário pode utilizar a média dos valores dos participantes sem outliers, podendo selecionar o método de avaliação de outliers por Grubbs, Dixon, e Hampel, mediana, ou utilização de valor externo para o caso de uso de determinação por terceiros ou uso de MRC.

Dentre as opções disponíveis ao usuário para a determinação do desvio padrão alvo o usuário possui a opção de utilizar o desvio padrão normal, desvio padrão sem outliers, Intervalo interquartílico normalizado, modelo de Horwitz, ou incerteza (no caso de utilização de valores externos).

Estas opções foram selecionadas dentre as mais comuns no mercado no período de desenvolvimento da ferramenta, e tem como objetivo torná-la o mais versátil e abrangente possível. Devido as múltiplas escolhas ela se torna capaz de lidar com diversos conjuntos de dados e se adequar as peculiaridades e necessidades de cada análise específica. Este aspecto do software ressalta a grande importância de um responsável competente pelo EP, uma vez que múltiplas destas ferramentas podem ser inadequadas dependendo do conjunto de dados, entretanto cabe ao usuário selecionar a melhor opção para seu conjunto de dados e finalidade.

Figura. 23 – Tela de tratamento de dados.

DadosCalc

Admin

Selecione um EP: EPA0012016 Nome da Rodada:

Selecione um Analito:

Valor Designado ou Valor Alvo

Método para determinação de Valor Designado: Média Simples

Método para seleção de Outliers: Dixon

Valor Designado:

Incerteza do Valor Designado

Método para determinação da incerteza do Valor Designado: Desvio Padrão

Calcular Voltar

Fonte: Autoria Própria

Tendo estes dados tratados o usuário pode então armazená-los, e posteriormente estes valores podem ser acessados e visualizados na seção de buscas, é importante se ressaltar que este tipo de dado não pode ser alterado. Outro fato importante é que o modelo estatístico não é limitado ao modelo pré-definido no plano do ensaio de proficiência. Isto foi feito para que o usuário possa selecionar outros métodos que ele possa potencialmente querer avaliar e caso ele constatare que exista um modelo que melhor se enquadra a sua necessidade, ele possa entrar em contato com os participantes para sugerir a alteração. Caso este não seja seu interesse ele pode simplesmente utilizar isto como ferramentas de estudo para realizar alterações no modelo para ensaios futuros.

Com o software explicado agora podemos avaliar e testar alguns cenários de cálculos utilizando todas as ferramentas para demonstrar que o software opera de maneira adequada.

Primeiramente utilizaremos o exemplo com o seguinte cenário:

Os testes realizados foram baseados em um cenário fictício de um ensaio de proficiência denominado de EPT-004, o qual possui como finalidade a avaliação da concentração de Fe em amostras de água. A ideia é a avaliação dos valores de contração próximos aos permitidos para a potabilidade, deste modo é possível se avaliar a capacidade dos participantes de determinar os valores de concentração do analito na faixa de maior interesse.

Neste cenário o EPT-004 será avaliado na primeira rodada. Para este EP serão avaliados os resultados de 6 laboratórios fictícios. Tendo isto definido, foi realizado o cadastro dentro do software (Figura 24).

Figura. 24 – Tela de busca de Proficiência demonstrando o cadastro adequado do EP.

Busca_Selecao

Buscar Por: Denominação:

	ID_Proficiencia	Cod_Prof	Nome_Prof	Escopo	CPF	Tipo	Rodadas	Inicio_Prof
	4	EPA0012016	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Continuo	12	11/15/2016
	5	EPA0022016	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Continuo	10	11/19/2016
	6	EPA0032015	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Continuo	20	05/19/2015
	7	EPA0052015	Ensaio de Profici...	Análise de águas...	57891548625	Não Continuo	12	09/27/2015
	8	EPT-001	Teste Fe	Análise de ferro e...	57891548625	Continuo		06/06/2017
	9	EPT-002	Teste Fe - 2	Análise de ferro e...	57891548625	Continuo		06/19/2017
	10	EPT-003	Teste Fe	Análise de ferro ...	57891548625	Continuo		06/12/2017
▶	11	EPT-004	Teste Fe - 4	Análise de ferro e...	57891548625	Continuo		06/12/2017
*								

< >

Fonte: Autoria Própria

Tendo o ensaio definido e cadastrado no sistema corretamente pode se prosseguir para o próximo passo. Para que seja possível o cadastro dos valores obtidos pelos participantes é necessário se identificar quais foram as amostras analisadas, e para se cadastrar as amostras, é necessário que estas pertençam a um lote. Portanto, o passo seguinte deve ser o da confecção e cadastramento do lote de amostras que foram enviadas aos participantes para análise.

O lote criado foi intitulado de Lote FE-1, e é composto de amostras de Fe em água. A Figura 25 demonstra a entrada do lote no banco de dados do programa.

Figura. 25 – Tela de busca de lotes demonstrando o cadastramento adequado do lote.

Busca_Selecao

Buscar Por: Denominação:

	ID_Lote	Cod_Lote	CPF	Data_preparo	CNPJ
	0	Codigo 1	36833537836	12/05/2016	32132132111
	2	Lote TJ-203	57891548625	11/17/2016	
	3	Lote AG-001	57891548625	11/17/2016	
▶	8	Lote FE-1	57891548625	06/05/2017	
*					

Fonte: Autoria Própria

Tendo o lote definido e cadastrado agora é necessário se criar as amostras, relacionadas ao lote adequado e aos participantes a qual cada uma foi enviada. As amostras, por questão de praticidade foram nomeadas Amostras Fe-1 a 6, sendo cada uma sendo enviada a um dos laboratórios Conforme ilustrado na Tabela 1 e pela Figura 26:

Tabela. 1 – Lista de laboratórios participantes e CNPJ.

LABORATÓRIO	CNPJ
LABORATÓRIO MONTE VERDE	51203167792
FONTAGUA QUÍMICA	71030364952
TORRENT	84213788884
GOTA ANALISES	84597825687
MINERALIS – LABORATÓRIO	85285297654
FLOW – ANÁLISES EM AGUA	90054862173

Fonte: Autoria Própria.

Figura. 26 – Tela de Busca amostras demonstrando relação de amostras e participantes.

Busca_Selecao

Buscar Por: Denominação:

	ID_Amostra	Codigo	Codigo_Rastreio	Data_Envio	CNPJ	Data_Recebimento	ID_Proficiencia
	3	Amostra 01-22		11/17/2016	51203167792		4
	4	Amostra 01-12		11/17/2016	71030364952		4
	5	Amostra 01-37		11/17/2016	84213788884		4
	6	Amostra 01-03		11/17/2016	84597825687		4
	7	Amostra 01-08		11/17/2016	90054862173		4
▶	9	Amostra Fe-1		06/06/2017	51203167792		11
	10	Amostra Fe-2		06/06/2017	71030364952		11
	11	Amostra Fe-3		06/06/2017	84213788884		11
	12	Amostra Fe-4		06/06/2017	84597825687		11
	13	Amostra Fe-5		06/06/2017	85285297654		11
	14	Amostra Fe-6		06/06/2017	90054862173		11
*							

Fonte: Autoria Própria.

Com as amostras devidamente cadastradas e enviadas, os participantes realizaram suas análises e retornaram para o provedor os resultados obtidos para cada uma delas. Para suas respectivas amostras, os resultados obtidos pelos mesmos estão listados na Tabela 2.

Tabela. 2 – Lista de resultados obtidos por cada participante para primeira rodada.

PARTICIPANTE	RESULTADO
LABORATÓRIO MONTE VERDE	0.298 mg/l
FONTAGUA QUÍMICA	0.135 mg/l
TORRENT	0.350 mg/l
GOTA ANALISES	0.242 mg/l
MINERALIS - LABORATORIO	0.277 mg/l
FLOW – ANALISE EM AGUA	0.209 mg/l

Fonte: Autoria Própria.

Os dados acima foram então cadastrados juntamente com o ensaio de proficiência no software corretamente, conforme demonstrado pela Figura 27.

Figura. 27 – Tela de EP demonstrando os resultados corretamente cadastrados.

Proficiência

Laboratorio	Analito	Resultado
Laboratorio Monte Verde	Fe	0.29800
Fontagua Quimica	Fe	0.13500
Torrent	Fe	0.35000
Gota Analises	Fe	0.24200
Mineralis - Laboratorio	Fe	0.27700
Flow - Analise em aguas	Fe	0.20900
*		

EPA0012016
 EPA0022016
 EPA0032015
 EPA0052015
 EPT-001
 EPT-002
 EPT-003
 EPT-004
 Rodadas
 Rodada 1
 Participantes
 Laboratorio Monte Verde
 Fontagua Quimica
 Torrent
 Gota Analises
 Mineralis - Laboratorio
 Flow - Analise em aguas

Test Adicionar Rodada Tratar Dados Voltar

Fonte: Autoria Própria.

Exemplo de Cálculo 1:

O primeiro tratamento estatístico foi realizado para o sistema mais simples, no qual o valor designado será obtido através do uso da metodologia de média simples, e a incerteza do valor designado será dada pelo desvio padrão, além disto nenhum teste para verificação de outliers será realizado para o conjunto de dados nesta primeira rodada de testes.

Primeiramente realizando-se os cálculos a mão temos:

Determinação do Valor Designado (Método: Média Simples), como não foi utilizado nenhum método de exclusão de outliers o cálculo será realizado utilizando-se todos os dados do conjunto utilizando a Equação (19).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n x_i \quad (19)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{6} (0.298 + 0.135 + 0.35 + 0.242 + 0.277 + 0.209) = 0.25182$$

Portanto o valor designado ou VD = 0.25182

Determinando-se agora o valor da incerteza do valor designado (Método: Desvio Padrão) temos:

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (20)$$

O valor de $\bar{x}$ foi determinado no passo anterior, portanto temos:

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 0.02798$$

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{0.02798}{5}} = 0.07481$$

Assim temos que a Incerteza do Valor Designado é igual a 0.07481.

Tendo estes dois valores é possível então se calcula os valores de z-score de cada um dos participantes.

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (21)$$

Os dados obtidos foram tabelados e podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela. 3 – Avaliação de z-score para média simples e desvio padrão para primeira rodada.

PARTICIPANTES	Z-SCORE	DESEMPENHO
LABORATÓRIO MONTE VERDE	0.6173	Satisfatório
FONTAGUA QUÍMICA	- 1.5616	Satisfatório
TORRENT	1.3124	Satisfatório
GOTA ANALISES	- 0.1313	Satisfatório
MINERALIS - LABORATORIO	0.3366	Satisfatório
FLOW – ANALISE EM AGUA	- 0.5724	Satisfatório

Fonte: Autoria Própria.

O mesmo conjunto de dados foi tratado nas mesmas condições pelo software. Os resultados obtidos por ele como constam na Figura 28 foram um valor designado de 0.2518, com um valor de incerteza do valor designado de 0.0748, exatamente iguais aos calculados a mão. Os valores de z-score também foram iguais aos calculados a mão, bem como a avaliação do desempenho, portanto, o software foi capaz de executar com êxito a análise estatística dos dados.

Figura. 28 – Tela de resultados de cálculos para primeira rodada com média simples e desvio padrão.

DadosCalc_Resultados

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: EPT-004 Rodada: Rodada 1

Analito: Fe

Método

Valor Designado: 0.2518 Teste de Outliers: Nenhum Incerteza do VD: 0.0748

Outliers

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Laboratório Mont...	0.29800	0.61710	Aprovado
	Fontagua Química	0.13500	-1.56170	Aprovado
	Torrent	0.35000	1.31220	Aprovado
	Gota Análises	0.24200	-0.13140	Aprovado
	Mineralis - Labora...	0.27700	0.33640	Aprovado
	Flow - Análise em...	0.20900	-0.57260	Aprovado
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria.

Exemplo de cálculo 2:

Em seguida foram-se testadas novas condições de cálculo, desta vez utilizando-se a metodologia de mediana para aquisição do valor designado e o método de intervalo interquartílico normalizado para a determinação do valor de incerteza do valor designado.

Para se determinar o valor da mediana é necessário ordenar todos os valores dentro do conjunto em ordem crescente, portanto temos:

0.135	0.209	0.242	0.277	0.298	0.350
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

A mediana é definida como o ponto o qual possui 50% dos valores acima de seu valor e 50% dos valores abaixo de seu valor, como o número de indivíduos neste conjunto é par a mediana pode ser obtida através da média dos dois valores centrais, portanto:

$$VD = \frac{0.242 + 0.277}{2} = 0.2595$$

Calculando-se agora o valor do IQN (intervalo interquartil normalizado), primeiramente é necessário se obter o valor do intervalo interquartil, o qual é dado pela diferença do terceiro quartil e do primeiro quartil, sendo estes definidos como valores que apresentam 25% dos valores do conjunto acima ou abaixo de seu valor.

A posição do valor dentro da sequência numérica creste pode então ser determinada através das seguintes relações:

$$Q_1 = 25\% \cdot n = 1.5$$

$$Q_3 = 75\% \cdot n = 4.5$$

Como os valores não para a posição não são inteiros é necessário se aproximar os valores, portanto os valores serão arredondados para 2 e 5 para uma distribuição mais homogenia dos dados, é importante se ressaltar que este exemplo ilustra bem uma das limitações desta metodologia quando aplica a conjuntos de dados com poucos valores. Devido as aproximações realizadas os do IQN não são adequados para um conjunto de dados deste tamanho e cabe ao coordenador do ensaio de proficiência reconhecer esta limitação, este exemplo somente está sendo utilizado como um método de teste para a função do software.

$$Q_1 \text{ será, portanto, o segundo valor da sequência, ou seja, } Q_1 = 0.209$$

$$\text{Analogamente } Q_3 = 0.298$$

Tendo isto podemos calcular o IQ através da relação:

$$IQ = Q_3 - Q_1 = 0.298 - 0.209 = 0.089$$

Por fim, é necessário se normalizar o valor para uma confiabilidade de 95% para se obter o valor do IQN, isto pode ser obtido através da relação:

$$IQN = IQ \cdot 0.7413 = 0.089 \cdot 0.7413 = 0.0660$$

Novamente, calculando-se os valores de z-score para esta metodologia obteve-se os dados apresentados na Tabela 4.

Tabela. 4 – Avaliação de z-score para mediana e IQN para primeira rodada.

PARTICIPANTES	Z-SCORE	DESEMPENHO
LABORATÓRIO MONTE VERDE	0.5860	Satisfatório
FONTAGUA QUÍMICA	- 1.8872	Satisfatório
TORRENT	1.3718	Satisfatório
GOTA ANALISES	- 0.2653	Satisfatório
MINERALIS - LABORATORIO	0.2653	Satisfatório
FLOW – ANALISE EM AGUA	- 0.7655	Satisfatório

Fonte: Autoria Própria.

Os dados obtidos pelo software são os apresentados na Figura 29.

Figura. 29 – Tela de resultados para cálculo para primeira rodada com mediana e IQN.

The screenshot shows a software window titled 'DadosCalc_Resultados'. It contains several input fields and a table. The 'Ensaio de Proficiência' field is 'EPT-004', 'Rodada' is 'Rodada 1', and 'Analito' is 'Fe'. The 'Método' section shows 'Valor Designado' as '0.2595', 'Teste de Outliers' as 'Nenhum', and 'Incerteza do VD' as '0.0504'. There is an 'Outliers' section with a large empty box. The 'Desempenho' section contains a table with 4 columns: 'Nome', 'Resultado', 'Z', and 'Desempenho'.

Nome	Resultado	Z	Desempenho
Laboratorio Mont...	0.29800	0.76380	Satisfatório
Fontagua Quimica	0.13500	-2.46980	Insatisfatório
Torrent	0.35000	1.79530	Satisfatório
Gota Analises	0.24200	-0.34720	Satisfatório
Mineralis - Labora...	0.27700	0.34720	Satisfatório
Flow - Analise em...	0.20900	-1.00180	Satisfatório
*			

At the bottom right, there are two buttons: 'Salvar Resultados' and 'Voltar'.

Fonte: Autoria Própria.

É possível se verificar que o valor designado é exatamente igual ao calculado a mão, entretanto o valor da incerteza do valor designado é diferente e assim os resultados do z-score também são diferentes. Devido ao fato de que a determinação dos valores de Q_1 e Q_3 para o cálculo do IQN dependem de uma aproximação para números inteiros é possível que esta aproximação esteja causando a discrepância.

Para se definir os valores de Q_1 e Q_3 foi-se utilizado uma função matemática no .NetFramework (língua de programação do Visual Basic) denominada:

$\text{Math.Round}(\text{valor})$ e, portanto, os valores 1.5 e 4.5 podem ter sido arredondados tanto para baixo quanto para cima. Avaliando-se então todos os possíveis cenários apresentados pela Tabela 5.

Tabela. 5 – Testes de aproximação do software para cálculo de IQN.

LINHA Q₁	VALOR Q₁	LINHA Q₃	VALOR Q₃	IQN
1	0.135	4	0.277	0.1053
1	0.135	5	0.298	0.1208
2	0.209	4	0.277	0.0504
2	0.209	5	0.298	0.0660

Fonte: Autoria própria.

Através da Tabela 5 pode-se confirmar que o software arredondou o valor 1.5 para 2, e o valor 4.5 para 4. Devido a escolha diferente ao se arredondar os valores, o software apresentou um valor de incerteza distinto. Novamente isto demonstra uma das limitações do uso desta metodologia para espaços amostrais pequenos e, através da Tabela 5, também é possível se verificar o quão significativa esta flutuação pode ser devido a aproximações de valores nestes cenários com poucos valores dentro de um conjunto de dados.

Para se averiguar se os cálculos do z-score estão adequados é necessário recalcular os valores utilizando o novo valor de incerteza do valor designado, assim temos os seguintes valores apresentados na Tabela 6.

Tabela. 6 – Avaliação de z-score para mediana e IQN utilizando-se o IQN do software.

PARTICIPANTES	Z-SCORE	DESEMPENHO
LABORATÓRIO MONTE VERDE	0.7639	Satisfatório
FONTAGUA QUÍMICA	- 2.4702	Insatisfatório
TORRENT	1.7956	Satisfatório
GOTA ANALISES	- 0.3472	Satisfatório
MINERALIS - LABORATORIO	0.3472	Satisfatório
FLOW – ANALISE EM AGUA	- 1.0020	Satisfatório

Fonte: Autoria Própria.

Os novos valores calculados do z-Score utilizando-se a mesma incerteza que o software, são coerentes com os obtidos nos cálculos manuais. Além disto a avaliação de desempenho obtida com os novos valores também se encontra de acordo com as avaliações obtidas pelos cálculos manuais.

Exemplo de cálculo 3:

Neste exemplo foram-se usadas as metodologias de média robusta para a determinação do valor designado e a curva de Horwitz para a determinação da incerteza do valor designado.

O método de calculo da média robusta começa com a determinação da mediana dos valores do conjunto, assim temos novamente:

0.135	0.209	0.242	0.277	0.298	0.350
-------	-------	-------	-------	-------	-------

$$x^* = \frac{0.242 + 0.277}{2} = 0.2595$$

E seguida é necessário se determina a mediana dos valores de $|x_i - x^*|$, colocando os valores em sequência:

0.0175	0.0175	0.0385	0.0505	0.0905	0.1245
--------	--------	--------	--------	--------	--------

A mediana deste conjunto é $\frac{0.0385+0.0505}{2} = 0.0445$

$$s^* = 1.485 * 0.0445 = 0.0660$$

$$\delta = 1.5 * 0.0660 = 0.0990$$

Com o valor de delta obtido é necessário se recalculer os valores do conjunto através da relação:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \delta, & \text{caso } x_i < x^* - \delta \\ x^* + \delta, & \text{caso } x_i > x^* + \delta \\ x_i, & \text{os demais} \end{cases}$$

Assim temos:

$$x^* - \delta = 0.2595 - 0.0990 = 0.1605$$

$$x^* + \delta = 0.2595 + 0.0990 = 0.3585$$

Logo os valores robustos são:

$$X_1 = 0.135 \rightarrow X_1^* = 0.1605$$

$$X_2 = 0.209 \rightarrow X_2^* = 0.209$$

$$X_3 = 0.242 \rightarrow X_3^* = 0.242$$

$$X_4 = 0.277 \rightarrow X_4^* = 0.277$$

$$X_5 = 0.298 \rightarrow X_5^* = 0.298$$

$$X_6 = 0.350 \rightarrow X_6^* = 0.350$$

A média robusta é então calculado utilizando o da média simples do novo conjunto de dados robusto, assim temos:

$$\text{Valor designado} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n x_i^* = 0.2561$$

Para a determinação do valor da incerteza do valor designado através da curva de horwitz temos:

$$\sigma = 0,02.c^{0.8495} = 0.0062$$

Novamente com o valor designado e sua incerteza é possível se calcular o valor do z-score, apresentados na Tabela 7.

Tabela. 7 – Avaliação de z-score para média robusta e curva de Horwitz para primeira rodada.

PARTICIPANTES	Z-SCORE	DESEMPENHO
LABORATÓRIO MONTE VERDE	6.7581	Insatisfatório
FONTAGUA QUÍMICA	- 19.5323	Insatisfatório
TORRENT	15.1452	Insatisfatório
GOTA ANALISES	- 2.2742	Insatisfatório
MINERALIS - LABORATORIO	3.3710	Insatisfatório
FLOW – ANALISE EM AGUA	- 7.5968	Insatisfatório

Fonte: Autoria própria.

Este exemplo retrata bem a seletividade e sensibilidade a outliers apresentada por modelos empíricos. Devido ao fato de que um outlier está presente nos resultados, sendo este pertencente ao laboratório Fontagua Química, juntamente com o fato de que não foram utilizadas nenhuma metodologia para a avaliação de outliers, pode-se constatar que a metodologia é pouco adequada ao conjunto de dados, uma vez que nenhum laboratório foi considerado competente. Isto ocorre devido ao fato de que o outlier gerou uma tendência no valor médio deslocando a média dos valores para baixo, e, portanto, viesando os resultados obtidos. Os resultados obtidos pelo software podem ser vistos na Figura 30.

Figura. 30 – Tela de resultados para cálculos para primeira rodada com média robusta e curva de Horwitz

DadosCalc_Resultados

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: Rodada:

Analito:

Método

Valor Designado: Teste de Outliers: Incerteza do VD:

Outliers

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Laboratorio Mont...	0.29800	6.76230	Insatisfatório
	Fontagua Quimica	0.13500	-19.53500	Insatisfatório
	Torrent	0.35000	15.15160	Insatisfatório
	Gota Analises	0.24200	-2.27240	Insatisfatório
	Mineralis - Labora...	0.27700	3.37430	Insatisfatório
	Flow - Analise em...	0.20900	-7.59640	Insatisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria.

Como é possível se observar na imagem, os valores estão exatamente iguais aos valores calculados a mão, novamente mostrando que o software apresentou os resultados esperados.

Exemplo de cálculo 4:

Neste cenário foram realizados todos s cálculos com os métodos de aquisição de valor designado e sua incerteza mais simples, ou seja, média simples e desvio padrão, entretanto os dados serão tratados previamente para a eliminação de outliers, uma vez para cada uma das técnicas.

Primeiramente para o método de Grubbs:

$$H_{0\text{ Grubbs}} = \frac{|\text{Valor suspeito} - \bar{x}|}{s} \quad (22)$$

Temos que $\bar{x} = 0.2518$ e $s = 0.07481$

O valor crítico para o teste de Grubbs para um espaço amostral de 6 unidades e 95% de confiabilidade é de 1.887.

Realizando-se o teste para todos os valores obtemos os seguintes valores, apresentados na Tabela 8.

Tabela. 8 – Avaliação de teste de Grubbs para primeira rodada.

RESULTADO	H ₀	CONCLUSÃO
0.298	0.6176	Não Outlier
0.135	1.5613	Não Outlier
0.350	1.3126	Não Outlier
0.242	0.1310	Não Outlier
0.277	0.3368	Não Outlier
0.209	0.5721	Não Outlier

Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato de que nenhum dos valores foi considerado um outlier pelo teste, os resultados devem se manter inalterados com relação aos valores obtidos e, portanto, eles devem ser iguais aos obtidos no primeiro exemplo de cálculo. A figura 31 ilustra os resultados que foram obtidos pelo software para este teste.

Figura. 31 -Tela de resultados para cálculos para primeira rodada com média simples, desvio padrão, e teste de Grubbs.

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: Rodada:

Analito:

Método

Valor Designado: Teste de Outliers: Incerteza do VD:

Outliers

	Nome	Resultado
*		

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Flow - Análise em...	0.20900	-0.61400	Satisfatório
	Fontagua Quimica	0.13500	-1.67480	Satisfatório
	Gota Análises	0.24200	-0.14100	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.29800	0.66180	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.27700	0.36080	Satisfatório
	Torrent	0.35000	1.40720	Satisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria.

Novamente os resultados foram dentro dos valores esperados e o software foi capaz de executar todas as operações e avaliações de modo adequado.

Em seguida para os testes utilizado o método de cálculo de outliers de Dixon, temos que:

$$H_{0\text{ Dixon}} = \frac{|Valor\ suspeito - Valor\ Mais\ próximo|}{Maior\ valor - Menor\ valor} \quad (23)$$

$$Maior\ valor - menor\ valor = 0.35 - 0.135 = 0.215$$

O valor crítico para o teste de Dixon para um conjunto de 6 dados é de 0.625

Avaliando-se os valores para todos os dados apresentados na Tabela 9.

Tabela. 9 – Avaliação do teste de Dixon para primeira rodada.

RESULTADO	H₀	CONCLUSÃO
0.298	0.0977	Não Outlier
0.135	0.3442	Não Outlier
0.350	0.2419	Não Outlier
0.242	0.1628	Não Outlier
0.277	0.0977	Não Outlier
0.209	0.1535	Não Outlier

Fonte: Autoria própria

Assim como no teste de Grubbs, o teste de Dixon também não considera nenhum dos valores presentes neste conjunto como um outlier, e assim, o resultado esperado para a avaliação estatística dos dados é a mesma da encontrada no passo cálculo anterior. Os resultados do software se encontram na Figura 32.

Figura. 32 – Tela de resultados para cálculos para primeira rodada com média simples, desvio padrão e teste de Dixon.

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: Rodada:

Analito:

Método

Valor Designado: Teste de Outliers: Incerteza do VD:

Outliers

	Nome	Resultado
*		

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Flow - Analise em...	0.20900	-0.57260	Satisfatório
	Fontagua Quimica	0.13500	-1.56170	Satisfatório
	Gota Analises	0.24200	-0.13140	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.29800	0.61710	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.27700	0.33640	Satisfatório
	Torrent	0.35000	1.31220	Satisfatório
*				

Salvar Resultados

Fonte: Autoria Própria.

Para o teste de Dixon os resultados também se encontram dentro do esperado pelo software, por fim o último teste número de outliers será realizado através do método de Hampel.

O teste de Hampel se inicia através da determinação da mediana dos valores, a qual possui um valor de 0.2595, tendo este valor deve-se em seguida se calcular os valores dos resíduos absolutos através da seguinte relação:

$$r_i = |x_i - x_m| \quad (24)$$

Tenho os valores dos residuais é necessário se determinar a mediana dos residuais e por fim para a determinação do desempenho do valor deve-se avaliar a seguinte relação:

$r_i \geq 5.06 * r_m$, caso esta condicional seja atendida o valor é considerado um outlier

Neste caso como $r_m = 0.0445$, portanto os valores de r_i não ultrapassar o valor de 0.2252.

Estas informações estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela. 10 – Avaliação de teste de Hampel para primeira rodada.

RESULTADO	R_i	CONCLUSÃO
0.298	0.0385	Não Outlier
0.135	0.1245	Não Outlier
0.350	0.0905	Não Outlier
0.242	0.0175	Não Outlier
0.277	0.0175	Não Outlier
0.209	0.0505	Não Outlier

Fonte: Aatoria própria.

Portanto para o conjunto de dados nenhum dos valores obtidos é considerado um outlier segundo o teste de Hampel. Os valores obtidos pelo software se encontram na Figura 33.

Figura. 33 – Tela de resultado para cálculos para primeira rodada com média simples, desvio padrão e teste de Hampel.

DadosCalc_Resultados

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: EPT-004 Rodada: Rodada 1

Analito: Fe

Método

Valor Designado: 0.2518 Teste de Outliers: Hampel Incerteza do VD: 0.0748

Outliers

	Nome	Resultado
*		

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Flow - Analise em...	0.20900	-0.57260	Satisfatório
	Fontagua Quimica	0.13500	-1.56170	Satisfatório
	Gota Analises	0.24200	-0.13140	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.29800	0.61710	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.27700	0.33640	Satisfatório
	Torrent	0.35000	1.31220	Satisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria.

Para o teste de Hampel o software também se provou capaz de realizar o teste de modo adequado e apresentou os resultados corretos.

Exemplo de cálculo 5:

Devido ao fato de que a amostra original não apresentou nenhum outlier por nenhum dos testes, foram realizados testes adicionais com um segundo conjunto de dados para melhor se avaliar a funcionalidade do software. Este segundo conjunto de dados esta apresentado na Tabela 11.

Primeiramente foi realizada a análise sem a exclusão de outliers através do método de média simples e Desvio padrão, os resultados obtidos pelo software podem ser vistos na Figura 34.

Tabela. 11 - Lista de resultados obtidos por cada participante para segunda rodada

PARTICIPANTES	RESULTADO
LABORATÓRIO MONTE VERDE	0.244 mg/l
FONTAGUA QUÍMICA	0.255 mg/l
TORRENT	0.248 mg/l
GOTA ANALISES	0.252 mg/l
MINERALIS - LABORATORIO	0.261 mg/l
FLOW – ANALISE EM AGUA	0.178 mg/l

Fonte: Autoria própria

Calculando-se então os valores de média simples temos:

$$\bar{x} = \frac{1}{6}(0.244 + 0.255 + 0.248 + 0.252 + 0.261 + 0.178) = 0.2397$$

Para o valor do desvio padrão temos:

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 0.0047$$

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{0.0047}{5}} = 0.0308$$

Figura. 34 – Tela de resultados para Cálculo da segunda rodada com média simples e desvio padrão.

DadosCalc_Resultados

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: EPT-004 Rodada: Rodada 2

Análito: Fe

Método

Valor Designado: 0.2397 Teste de Outliers: Nenhum Incerteza do VD: 0.0308

Outliers

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Flow - Analise em...	0.17800	-2.00430	Insatisfatório
	Fontagua Quimica	0.25500	0.49840	Satisfatório
	Gota Analises	0.25200	0.40090	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.24400	0.14080	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.26100	0.69340	Satisfatório
	Torrent	0.24800	0.27080	Satisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria

Como o esperado os valores estão dentro do esperado, avaliando-se agora os testes de outliers começando pelo teste de Grubbs:

$$H_{0\text{ Grubbs}} = \frac{|Valor\ suspeito - \bar{x}|}{s} \quad (25)$$

Temos que $\bar{x} = 0.2397$ e $s = 0.0308$

As avaliações de Grubbs foram listadas na tabela 12.

Tabela. 12 – Avaliação do teste de Grubbs para segunda rodada.

RESULTADO	H ₀	CONCLUSÃO
0.244	0.1396	Não Outlier
0.255	0.4967	Não Outlier
0.248	0.2695	Não Outlier
0.252	0.3993	Não Outlier
0.261	0.6915	Não Outlier
0.178	2.0032	Outlier

Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato de que neste cenário um dos pontos é considerado um outlier, ele será excluído dos cálculos, assim temos que os novos valores de média e desvio padrão são:

$$\bar{x} = \frac{1}{5} (0.244 + 0.255 + 0.248 + 0.252 + 0.261) = 0.252$$

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 0.00548$$

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{0.0047}{5}} = 0.0065$$

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos pelo software para este teste.

Figura. 35 – Tela de resultado para cálculos da segunda rodada com média simples, desvio padrão e teste de Grubbs.

DadosCalc_Resultados

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: Rodada:

Analito:

Método

Valor Designado: Teste de Outliers: Incerteza do VD:

Outliers

	Nome	Resultado
▶	Flow - Analise em...	0.17800
*		

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Fontagua Quimica	0.25500	0.46020	Satisfatório
	Gota Analises	0.25200	0.00000	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.24400	-1.22710	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.26100	1.38050	Satisfatório
	Torrent	0.24800	-0.61360	Satisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria

Neste caso o software foi capaz de identificar o outlier corretamente e executar os cálculos utilizando o novo conjunto de dados excluindo-se o valor considerado como outlier. Os cálculos executados para o novo conjunto também apresentaram os resultados desejados e novamente se encontram de acordo com aquelas calculados a mão.

Na próxima seção foram realizados os cálculos desta vez utilizando-se o teste de Dixon e seus resultados estão ilustrados pela Tabela 13.

$$H_{0\text{ Dixon}} = \frac{|Valor\ suspeito - Valor\ Mais\ próximo|}{Maior\ valor - Menor\ valor} \quad (26)$$

Maior valor – menor valor = 0.261 – 0.178 = 0.083

Tabela. 13 – Avaliação de teste de Dixon para segunda rodada.

RESULTADO	H ₀	CONCLUSÃO
0.244	0.0482	Não Outlier
0.255	0.0361	Não Outlier
0.248	0.0482	Não Outlier
0.252	0.0361	Não Outlier
0.261	0.0723	Não Outlier
0.178	0.7952	Outlier

Fonte: Autoria própria

Novamente o ponto 0.178 foi considerado um outlier para o teste de Dixon e, portanto, é esperado que os valores z score sejam iguais aos do teste de Grubbs. Os valores obtidos pelo software podem ser vistos na Figura 36.

Figura. 36 – Tela de cálculos para segunda rodada com média simples, desvio padrão e teste de Dixon.

GroupBox1

Ensaio de Proficiência: Rodada:

Analito:

Método

Valor Designado: Teste de Outliers: Incerteza do VD:

Outliers

	Nome	Resultado
▶	Flow - Analise em...	0.17800
*		

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Fontagua Quimica	0.25500	0.46020	Satisfatório
	Gota Analises	0.25200	0.00000	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.24400	-1.22710	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.26100	1.38050	Satisfatório
	Torrent	0.24800	-0.61360	Satisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria

Por fim, o último teste utilizando-se o teste de Hampel apresenta os seguintes resultados, apresentados na Tabela 14.

$$X_m = 0.250$$

$$r_m = 0.0055$$

$$r_i = |x_i - x_m| \quad (27)$$

O valor limite para r_i é de $5.06 \cdot 0.0055 = 0.0278$

Tabela. 14 – Avaliação de teste de Hampel para segunda rodada.

RESULTADO	R_i	CONCLUSÃO
0.244	0.006	Não Outlier
0.255	0.005	Não Outlier
0.248	0.002	Não Outlier
0.252	0.002	Não Outlier
0.261	0.011	Não Outlier
0.178	0.0072	Não Outlier

Fonte: Aatoria própria

Portanto nenhum dos valores é considerado um outlier pelo teste de Hampel, deste modo, os valores esperados para a avaliação de desempenho do z-score devem ser iguais às do primeiro teste a qual utiliza todo o conjunto de dados presentes. Os valores obtidos pelo software se encontram na Figura 37.

Figura. 37 – Tela de cálculo para segunda rodada com média simples, desvio padrão e teste de Hampel.

DadosCalc_Resultados

GroupBox1

Ensaio de Proficiencia: EPT-004 Rodada: Rodada 2

Analito: Fe

Método

Valor Designado: 0.2397 Teste de Outliers: Hampel Incerteza do VD: 0.0308

Outliers

	Nome	Resultado
*		

Desempenho

	Nome	Resultado	Z	Desempenho
▶	Flow - Analise em...	0.17800	-2.00430	Insatisfatório
	Fontagua Quimica	0.25500	0.49840	Satisfatório
	Gota Analises	0.25200	0.40090	Satisfatório
	Laboratorio Mont...	0.24400	0.14080	Satisfatório
	Mineralis - Labora...	0.26100	0.69340	Satisfatório
	Torrent	0.24800	0.27080	Satisfatório
*				

Salvar Resultados Voltar

Fonte: Autoria Própria

Embora o software não tenha sido validado, estes múltiplos testes apresentados servem como uma forma de validação informal, uma vez que todos os resultados obtidos pelo software foram comparados com testes realizados a mão.

5. Conclusão

O software provou-se capaz de operar de maneira versátil, assim podendo se adequar a múltiplos modelos de análise de dados utilizados em ensaios de proficiência, além disto ele apresenta todas as características e ferramentas necessárias para se operar dentro de um laboratório o qual possua implementado um sistema de gestão da qualidade ISO 17025:2005^[6] e atende todos os requisitos exigidos de um provedor de ensaios de proficiência acreditado na ISO 17043:2011^[17].

Além disto ele apresenta um conjunto bastante robusto de ferramentas de grande utilidade para estes tipos de laboratórios e traz consigo um método eficiente e adequado para se otimizar processos e agilizar resultados, sem se comprometer a qualidade e a representatividade dos resultados obtidos. Todas as ferramentas de interesse durante o desenvolvimento puderam ser devidamente implementadas no software de modo adequado e funcional.

As ferramentas implementadas foram devidamente testadas através do uso de testes numéricos, os quais apresentaram valores dentro do esperado, demonstrando a capacidade do software de realizar os tratamentos estatísticos e a avaliação dos resultados de modo satisfatório.

A validação, embora de modo informal, apresentou os resultados desejados que puderam ser ilustrados ao longo da seção de resultados, e apresentam evidencias objetivas do bom funcionamento da ferramenta e sua adequação ao espaço para o qual ela foi desenvolvida.

6. Bibliografia

- [1] Bulska, E., TAYLOR, P. Do we need education in metrology in chemistry?. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p. 588-589, 2003.
- [2] KIRAN, D.R. Chapter 1 – Total quality management: an overview. **Total Quality Manegement**, p.1-14, 2017.
- [3] OLIVARES, I. R. B. **Gestão de qualidade em laboratórios**. Campinas: Átomo, 2015.
- [4] KIRAN, D.R. Chapter 2 – Evolution of total quality management. **Total Quality Manegement**, p.15-20, 2017.
- [5] VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A. Analytical chemistry and quality. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 17–23, 1994.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005. 37 p.
- [7] HONSA, J. D.; MCINTYRE, D. A. ISO 17025: Practical benefits of implementing a quality system. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 5, p. 1038–1044, 2003.
- [8] INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION. **About ILAC**. Disponível em: < <http://ilac.org/about-ilac/> >. Acesso em: 17 set. 2016.
- [9] LAWN, R.E., THOMPSON, M, WALKER, R.F. **Proficiency testing in analytical chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.
- [10] THOMPSON, M.; What is proficiency testing? Guide for end-users of chemical data. **Analytical Methods Committee Technical Briefs**, n.2, 2005.

- [11] EARNSHAW, A.; SMITH R.A., OWEN, L. How proficiency testing can improve the quality of analytical data using vitamin analysis as an example. **Food Chemistry**, v.113, p. 781-783, 2009.
- [12] INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION. **Facts & Figures**. Disponível em: < <http://ilac.org/about-ilac/facts-and-figures/>>. Acesso em: 14 out. 2016.
- [13] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **NIT DICLA – 026**: requisitos para a participação de laboratórios em ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, 2016. 12 p.
- [14] SUNDERMAN, F, W. The history of proficiency testing/quality control. **Clinical Chemistry**, v.38, n.7, p.1205-1209, 1992.
- [15] THOMPSON, M.; WOOD, R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. **Pure and Applied Chemistry**, v.65, n.9, p.2123-2144, 1993.
- [16] WOOD, R.; THOMPSON, M. Proficiency testing in analytical laboratories: how to make it work. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 1, n. 2, p. 49–56, 18 mar. 1996.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17043**: avaliação de conformidade – requisitos gerais para ensaios de proficiência, Rio de Janeiro, 2011. 51 p.
- [18] EUROPEAN PROFICIENCY TESTING INFORMATION SYSTEM. **Proficiency testing Scheme database**. Disponível em:
< <https://www.eptis.bam.de/eptis/WebSearch/main?page=0&sort=pt.lastChange%2Cdesc>
>. Acesso em: 12 ago. 2016.
- [19] THOMPSON, M. Proficiency testing in analytical chemistry. In: Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis: Elsevier, p. 77–96, 2009.
- [20] MILLER, W. G. The role of proficiency testing in achieving standardization and harmonization between laboratories. **Clinical Biochemistry**, v. 42, n. 4–5, p. 232–5, 2009.

[21] SOUZA, G.B et.al., Proficiency testing of animal nutrition laboratories. **Accreditation and Quality Assurance**, v.14, p.455-460, 2009.

[22] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13528:2015**: statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison, Geneva, 2015.

[23] SKOOG, D.A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, F.R. **Fundamentos de Química Analítica**. Trad., Célio Pasquini. 8.ed. São Paulo: Thomson, 2006.

[24] MILLER, J.N., MILLER, J.C., **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. Harlow: Pearson Education Limited, 2010.

[25] EURACHEM. **Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) Schemes**. Eurachem, 2011.

[26] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**, Duque de Caxias, 2012.

[27] THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.78, p. 145-196, 2006.

[28] ACKO, B.; BREZOVNIK, S.; SLUBAN, B. Verification of software applications for evaluating interlaboratory comparison results. **Procedia Engineering**, v. 69, p. 263–272, 2014.