

**Programa intralaboratorial**

MFN -0938

N CHAMADA:

TITULO: Programa intralaboratorial

AUTOR(ES): SODRE, J.A.C.ALMEIDA, M.L.O.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 11

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 22-25.11.1978

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1978, ABTCP

PAG/VOLUME: p.215-219,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 11, 1978, São Paulo,

p.215-219

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



## PROGRAMA INTRALABORATORIAL

JOÃO ALBERTO CÂMARA SODRÉ  
MARIA LUIZA OTERO D'ALMEIDA  
Centro Técnico em Celulose e Papel - IPT

### I. INTRODUÇÃO

O objetivo maior de um laboratório de pesquisa, no que concerne às análises nele efetuadas, é apresentar resultados, cujo grau de confiabilidade seja o maior possível.

Para tal é necessário ter conhecimento dos fatores que possam vir influenciar estes resultados. A classificação destes fatores, em erros determinados e indeterminados, já é bem conhecida.

Erros indeterminados ou acidentais, como muitas vezes são chamados, representam a incerteza ou grau de imprecisão, característico do método empregado. O termo erro, no caso, não é bem adequado, uma vez que este não é cometido na condução da experiência ou da análise, porém é inerente ao método. Devido a sua própria natureza os erros indeterminados não são localizáveis e por isso os seus efeitos não podem ser compensados por meio de correções, porém podem ser contornados quando se

usa o resultado mais provável (média) de uma série de medidas.

Erros determinados são devidos a causas conhecidas e podem ser localizados, medidos e eliminados. Não levando em conta o analista, são eles: erros devidos aos aparelhos e reagentes (defeituosa construção ou imperfeito ajustamento de aparelho, reagentes impuros, etc.) e erros de método (têm origem nas propriedades físico-químicas do sistema em exame nas diferentes fases do processo analítico).

Quando consideramos o analista, este pode contribuir para o resultado de uma análise com erros de técnica e erros pessoais. Os de técnica dependem da capacidade de executar uma análise, sendo assim contornáveis, já os erros pessoais estão relacionados com dificuldades de ordem constitucional do analista e são, portanto, mais difíceis de serem corrigidos. Em um laboratório, onde temos mais de um analista, cada um com seus

erros técnicos e pessoais, podemos perguntar até onde vai a semelhança de trabalho destes, ou, em outras palavras, qual será a homogeneidade de trabalho neste laboratório. Estas perguntas têm, ainda, mais razão de ser quando lembramos que a rotatividade de analistas, os vícios adquiridos por estes, o esquecimento de certas técnicas ao longo do tempo, a inatensão para certos detalhes, causada pela rotina do trabalho, e muitos outros fatores, levam à heterogeneidade.

Por outro lado, em um laboratório, quando se tem todos os fatores controlados, exceto os analistas, uma maior homogeneidade dos resultados é conseguida através de uma "aferição" periódica dos analistas. Tal procedimento leva no global à maior precisão. Isto atuando em conjunto com a exatidão do método de análise escolhido, leva a uma maior confiabilidade dos resultados.

O problema a que nos deparamos, então, é o de achar um meio

que nos permita verificar-seem um determinado laboratório temos uma heterogeneidade significativa entre os técnicos. A solução adotada pelo Centro Técnico em Celulose e Papel (IPT) baseia-se nas análises estatísticas conhecidas, genericamente, por planejamento de experimentos. Descreveremos a seguir tal técnica.

## II. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Conceitualmente podemos dizer que cada resultado ( $x$ ) de um dado ensaio é composto pela soma de três parcelas:

$$x = \mu + A + Z$$

onde:

$\mu$  = seria o resultado obtido em todas as repetições do mesmo, caso não houvesse influência dos analistas e de outros fatores.

$A$  = efeito do analista sobre o resultado do ensaio

$Z$  = efeitos (aleatórios) dos demais fatores que não os analistas.

Desejamos testar a hipótese de igualdade dos efeitos de cada analista sobre os resultados do ensaio. Isso pode ser escrito como:

$$\text{Hipótese: } A_1 = A_2 = \dots = A_a = 0$$

onde:

$A_1$  = efeito do analista 1  
 $A_2$  = efeito do analista 2

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	Teste F
analistas	$a - 1$	SQA	$\frac{SQA}{a - 1}$	$\frac{\left[ \frac{SQA}{a - 1} \right]}{\left[ \frac{SQR}{n - a} \right]} = F_o$
resíduo	$n - a$	SQR	$\frac{SQR}{n - a}$	
Total	$n - 1$	SQT		

$A_a$  = efeito do analista  $a$

Supondo verdadeira a hipótese acima mencionada, então toda variação presente no conjunto dos resultados de um dado ensaio será devida aos fatores aleatórios ( $Z$ ).

Particionaremos esta variação em um quadro conhecido por "Análise de Variância" (Apêndice 1).

onde:

$a$  = número de análises consideradas

$r$  = número de repetições do ensaio, feito por cada analista

$$SQA = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^a \left[ \sum_{j=1}^r x_{ij}^2 \right] - \frac{\left[ \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^r x_{ij} \right]^2}{n}$$

$$SQT = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^r x_{ij}^2 - \frac{\left[ \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^r x_{ij} \right]^2}{n}$$

$$SQR = SQT - SQA$$

$n$  = número total de repetições do ensaio =  $a \cdot r$

$x$  = resultado do ensaio

Uma vez efetuado os cálculos, como apresentados acima, calculamos o valor  $F_o$ . Comparemos esse valor com o de "F crítico" tirado de uma tabela apropriada, conhecida como "tabela da distribuição F" (Apêndice 2). Esse F crítico é achado entrando-se com  $(a - 1)$  graus de liberdade para o numerador e  $(n - a)$  graus de liberdade para o denominador. No nosso caso, efetuamos o teste com um nível de significância de 5%. Esse nível de significância é a probabilidade de erradamente detectarmos diferença entre os técnicos quando esta não existe, ou seja, é a probabilidade de cometermos um erro de decisão.

A decisão de rejeitar ou não a hipótese de não haver diferença entre os técnicos ( $H_o: A_1 = A_2 = \dots = A_a = 0$ ) é feita comparando-se  $F_o$  com F crítico.

Se  $F_o > F$  crítico, rejeitamos a hipótese  $H_o$ . Isto quer dizer que existe diferença significante entre

os técnicos, com respeito aos resultados dos ensaios, ou seja, há uma heterogeneidade nos resultados devido aos analistas.

Se  $F_o < F$  crítico, não rejeitamos a hipótese  $H_o$ . Isto quer dizer que não foi detectada diferença significante entre os técnicos, com respeito aos resultados dos ensaios.

No caso da hipótese  $H_o = A_1 = A_2 = \dots = A_a = 0$  ser rejeitada podemos detectar de onde provém

a fonte de heterogeneidade através do chamado Teste de Duncan. (Apêndice 3).

Além de olharmos os analistas como um todo podemos analisá-los quanto à variabilidade interna dos seus resultados. Isto é feito computando-se o chamado coeficiente de variação para cada analista, em cada ensaio, da seguinte forma:

(1) calcula-se a média do resultado obtido pelo analista em questão

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^r x_i}{r}$$

onde:

$r$  = número de resultados obtidos em um dado ensaio pelo analista  
 $x_i$  = resultado obtido em cada repetição do ensaio pelo analista  
 $\bar{x}$  = média dos resultados

(2) calcula-se o desvio padrão dos  $r$  resultados obtidos pelo dado analista no ensaio considerado

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^r (x_i - \bar{x})^2}{r - 1}}$$

(3) e, finalmente, calcula-se o coeficiente de variação para o dado analista

$$C.V = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Quanto menor for o coeficiente de variação, mais preciso é o analista, com respeito ao ensaio considerado.

## III. EXEMPLO

Para exemplificar a aplicação deste estudo, foi considerado um laboratório químico com quatro analistas. O grupo de ensaios, listado abaixo, foi efetuado por cada analista em uma amostra de Eucalipto.

- Pentosanas (norma ABCP C8/70)
- Celulose Cross-Bevan (norma ABCP M9/71)
- Solubilidade em álcool benzeno (norma ABCP M6/68)

Os dados obtidos encontram-se na Tabela I.

**Tabela I**  
Dados obtidos pelos analistas nos ensaios realizados.

Ensaio Realizado	Analistas			
	1	2	3	4
Pentosanias (%)	16,3	16,3	17,7	15,9
	16,3	15,7	16,6	16,0
Celulose Cross-Bevan (%)	58,36	59,07	61,79	59,45
	58,26	58,99	62,37	60,02
	57,61	59,70	62,20	60,18
Solubilidade em álcool-benzeno (%)	2,1	2,1	1,5	1,6
	2,1	2,0	1,1	1,5
	2,2	2,3	1,1	1,5

**a) Teste F**

Fazendo-se o tratamento estatístico com os dados obtidos, temos para cada ensaio:

**- Pentosanias**

Fonte de variação	G.L	S.Q.	Q.M.	Teste F
Analistas	3	1,7527	0,8509	Fobs: 4,2545
Resíduo	4	1,7999	0,2000	
Total	7	2,5526	-	-

F crítico (5%) = 6,59 → Fobs - F crítico Não rejeitamos Ho: A1 = A2 = A3 = A4 = 0 ao nível de 5%.

**- Celulose Cross-Bevan**

Fonte de variação	G.L	S.Q.	Q.M.	Teste F
Analistas	3	25,96	8,6536	Fobs: 62,5266V
Resíduo	8	1,1073	0,1384	
Total	11	27,0673	-	-

F crítico (5%) = 4,0662 → Fobs - F crítico A4 = 0 para os níveis de 5%. Concluímos que existe diferença entre os técnicos, com relação ao ensaio realizado.

Rejeitamos Ho: A1 = A2 = A3 =

**- Solubilidade em álcool-benzeno.**

Fonte de variação	G.L	S.Q.	Q.M.	Teste F
Analistas	3	1,8788	0,6263	Fobs: 8,4067
Resíduo	8	0,5956	0,0745	
Total	11	-	-	-

F crítico (5%) = 4,0662 → Fobs - F crítico

Rejeitamos a hipótese H0: A1 = A2 = A3 = A4 = 0, para os níveis de 5%. Concluímos que existe diferença entre os técnicos com relação ao ensaio realizado.

**b) Teste de Duncan**

Para os ensaios, em que foi rejeitada a hipótese de homogeneidade, podemos separar os analistas em grupos menores, internamente homogêneos. Para tanto usamos o teste de Duncan e obtivemos:

**- Celulose Cross-Bevan**

Grupo	Analistas
1	1
2	4,2
3	3

**- Solubilidade em álcool-benzeno**

Grupo	Analistas
1	1,2
2	4,3

**c) Coeficiente de Variação**

Através do cálculo do coeficiente de variação podemos realizar o estudo da variabilidade interna de cada analista, obtendo assim, a indicação de qual (ou quais) deles apresenta maior dispersão dos resultados. Isto pode ser feito independente da hipótese de homogeneidade ter sido rejeitada ou não. Neste tipo de avaliação a variabilidade esperada para o próprio ensaio também deve ser considerada.

Os resultados obtidos nesta fase encontram-se na tabela II.

**IV. CONCLUSÕES**

Pelos resultados a que chegamos verificamos que existe neste laboratório uma certa heterogeneidade entre os analistas, no que concerne aos ensaios realizados. Ainda, se o grupo de ensaios escolhido abranger a maioria das técnicas mais comumente usadas em laboratório podemos dizer que existe neste laboratório uma heterogeneidade no que se refere às características técnicas dos analistas.

Com respeito ao ensaio "Celulose Cross-Bevan" o teste de Duncan nos diz que os analistas 4 e 2 formam um grupo homogêneo. Já através do coeficiente de variação, verificamos que o analista que apresenta maior variação interna é o 2 e o que apresenta menor variação é o 1.

Para o ensaio de "Solubilidade em álcool benzeno" temos, pelo teste de Duncan, a formação de

**Tabela II.** Coeficiente de variação (em %) de cada analista

Ensaio Realizado	Analistas			
	1	2	3	4
Pentosanias (%)	0,30	2,7	4,5	0,7
Celulose Cross-Bevan (%)	0,70	0,66	0,48	0,64
Solubilidade em álcool-benzeno (%)	2,8	6,6	17,7	4,1



laboratorial, cujo objetivo é estabelecer uma comparação entre diferentes laboratórios, com respeito a um conjunto de ensaios. A aplicação integrada destes dois programas eleva o nível de confiabilidade dos resultados obtidos pelo laboratório.

#### APÊNDICE 1

Nosso trabalho utilizou uma técnica amplamente conhecida denominada "Análise de Variância". A aplicação de tal técnica é bastante difundida no meio científico e industrial. No entanto, cabe aqui lembrarmos que esta possui duas fortes restrições:

(1) A variável medida deve distribuir-se segundo uma normal.

(2) A variância deve ser constante para cada nível do fator (no nosso caso, o fator são os analistas) em estudo.

Portanto, sempre antes de utilizarmos Análise de Variância, devemos verificar se nossos dados satisfazem às duas restrições acima. Essa verificação pode ser feita através de testes estatísticos apropriados conhecidos por: Testes de aderência (para verificar 1) e Teste de Bartlett (para verificar 2).

Quando a restrição 2 não é verificada, isto é, quando existe diferença significativa das variâncias (conclusão tirada pela aplicação do teste de Bartlett para igualdade das variâncias), devemos transformar os dados originais, de modo a minimizarmos o efeito produzido pelo não preenchimento da restrição 2. (Ver bibliografia.)

Outra forma de contornarmos as restrições 1 e 2 é utilizar-mos testes não paramétricos.

#### APÊNDICE 3

Como vimos, ao rejeitarmos a hipótese  $H: A_1 = A_2 = \dots = A_a$  utilizamos o "teste de Duncan" para localizarmos a diferença (ou ainda, para agruparmos os analistas, de forma a termos grupos internamente homogêneos, quanto às médias dos resultados do ensaio). Para aplicarmos o "teste de Duncan" devemos ordenar as médias dos resultados obtidos pelos analistas em ordem crescente, isto é:

$$(I) \bar{Y}_{(1)} < \bar{Y}_{(2)} < \dots < \bar{Y}_{(a)}$$

(II) em seguida, devemos calcular

$$s^* = \frac{S.Q.r.}{r(N-a)}$$

onde:

S.Q.r. (Resíduo): soma do quadrado do resíduo (ver tabela de Análise de Variância)

r: nº de repetições do ensaio feito por cada técnico

(III) utilizando a tabela abaixo obtemos os valores: r (p.f) para  $p = 2, 3, 4, \dots, a$  (a: nº de analistas) e  $f = N - a$  (N: nº total de resultados obtidos pelos analistas:  $N = r.a$ )

(IV) Calculamos, em seguida, as amplitudes significantes  $R_p = a$  (p.f)  $S^*$ ,  $p = 2, 3, \dots, a$ .

(V) Calculamos as diferenças entre as médias começando com a

maior média e a menor. Essa diferença será comparada com a amplitude crítica  $R_a$ . Em seguida calculamos a diferença entre a maior média e a segunda menor e comparamos com a amplitude crítica  $R_{a-1}$ . Essas comparações continuarão até que todas as diferenças envolvendo a maior média sejam computadas. Passamos então a calcular analogamente a diferença entre a segunda maior média e a menor média comparando-a com  $R_{a-1}$ . Este processo continua até todos os  $a(a-1)/2$  pares de médias terem sido considerados.

Em cada comparação quando a diferença entre os pares de médias exceder a amplitude crítica associada, consideramos que as médias diferem significativamente.  $r\alpha$  nível de significância do teste. No nosso trabalho fixamos  $\alpha = 5\%$ . Isso é fixado "a priori".

#### BIBLIOGRAFIA:

- 1 - Statistics an Introduction. Rickmers e Todd. McGraw Hill Book Company - 1967.
- 2 - Bartlett, M.S. (1947) - "The use of Transformation". Biometrics, Vol. 3, pp 39 - 52.
- 3 - Cochran, W.G. and G.M. Cox (1957). Experimental Designs. 2ª Edição J. Wiley, New York.
- 4 - Duncan, D.B. (1955) - "Multiple Range and Multiple F Tests". Biometrics, Vol 11, pp. 1 - 42.
- 5 - Ohlweiler, O.A. "Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica". Editora Universidade de Brasília (1968).