

SISTEMÁTICA RÁPIDA E FÁCIL DE VALIDAR SEUS MÉTODOS E ESTIMAR A INCERTEZA

**QUIM. ODAIR KATSUTOMO AUGUSTO
BIOL. WANDERLEY APARECIDO BEIA GERMINI**

**Departamento de Controle da Qualidade dos
Produtos Água e Esgotos**

01/08/2014



***“QUEM NÃO POSSUI VALIDAÇÃO NÃO
OBTÉM RESULTADOS, SOMENTE
NÚMEROS”***

INTRODUÇÃO



INTRODUÇÃO

Validação de método



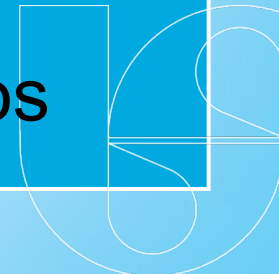
DOQ-CGCRE-008/GUIA EURACHEM



Resultados confiáveis



Estimativa de incerteza dos resultados





INTRODUÇÃO

Métodos normalizados

- Operação adequada nas instalações;
- Parâmetros: LD, LQ, seletividade, linearidade, exatidão, precisão e incerteza



OBJETIVO

Demonstrar que é possível a aplicação do método de validação e estimativa de incerteza de forma rápida e fácil. Como exemplo a determinação de turbidez em água.



MATERIAL E MÉTODOS





MATERIAL E MÉTODOS

Definição de parâmetros de validação

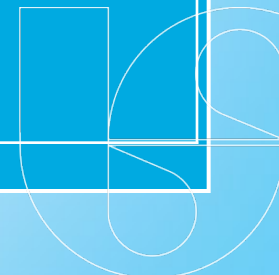
Parâmetros	Tipo de ensaio			
	Qualitativo	Determinação do principal componente	Análise de Traços	Propriedades Físicas
Precisão		x	x	x
Especificidade/ Seletividade	x	x	x	x
Tendência/ Recuperação		x	x	x
Sensibilidade/ Faixa de trabalho		x	x	x
L i m i t e d e Detecção	x		x	
L i m i t e d e Quantificação			x	



MATERIAL E MÉTODOS

Metodologia validada

Ensaio:	Turbidez (Faixa Baixa)
Método:	Nefelométrico
Metodologia Referenciada:	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
Faixa de Trabalho:	0,10 a 20 uT
Valor Máximo Permitido (VMP) - Portaria 2914:	0,5 uT



MATERIAL E MÉTODOS

Equipamentos e materiais de referência (rastreadabilidade)

Equipa/o e Vidrarias utilizados na realização do ensaio	Validade da Calibração	Certificado		
Turbidímetro HACH 2100N BP: 1381243	nov/08	7024170		
Micropipeta RAININ EDP BP:1381314	jun/09	RBC 4805/08		
Balão de Vidro de 200 mL	Ago/10	BVT 4657		
Padrões e Reagentes	Data de Validade	Certificado	Conc.	Incerteza
Solução Padrão Formazina 4000 uT	out/09	IonSol-17618	4000 uT	± 40 uT

MATERIAL E MÉTODOS

Plano de validação

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Am. (Água final)	Descrição	Volumes		Conc.	N° da vidraria	
		Padrão	Total		Balão Vol.	Pipeta
A	Matriz sem adição de padrão	-	200 mL	0,08 uT	BVT 4657	RBC 4805/08
B	Matriz c/ Menor conc. do analito	0,005 mL	200 mL	0,10 uT	BVT 4657	RBC 4805/08
C	Matriz c/ a maior conc. do analito	5000 mL	200 mL	100 uT	BVT 4657	RBC 4805/08
D	Matriz c/ conc. média	1000 mL	200 mL	20 uT	BVT 4657	RBC 4805/08



MATERIAL E MÉTODOS

Plano de validação

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Am. (Água final)	Descrição	Volumes		Conc.	N° da vidraria	
		Padrão	Total		Balão Vol.	Pipeta
E	Matriz c/ conc. diferente das demais	0,50 mL	200 mL	10 uT	BVT 4657	RBC 4805/08
F	Padrão de trabalho c/ matriz	0,050 mL	200 mL	1,00 uT	BVT 4657	RBC 4805/08
G	Padrão de trabalho s/ matriz	0,050 mL	200 mL	1,00 uT	BVT 4657	RBC 4805/08

RESULTADOS



RESULTADOS

Amostras	S/ analito (A)	Menor Conc. (B)	Superior (C)
Valor teórico (uT)	0,08	0,1	20
Técnico	1	1	1
Replicatas/Data	07/10/2008	07/10/2008	07/10/2008
1	0,080	0,191	20,200
2	0,084	0,183	20,200
3	0,084	0,191	20,100
4	0,078	0,181	20,100
5	0,079	0,188	20,100
6	0,076	0,181	20,100
7	0,079	0,185	20,100
Média	0,0800	0,1857	20,129
Des. Pad.	0,0030	0,0043	0,049
Lim. aceitação (%)	---	23	10

RESULTADOS

Amostras	Médio (D)	Interm. (E)	c/ matriz (F)	s/ matriz (G)
Valor teórico (uT)	20	10	1,0	1,0
Técnico	2	2	3	3
Replicatas/data	07/10/2008	07/10/2008	07/10/2008	07/10/2008
1	20,200	10,400	1,090	1,020
2	20,200	10,400	1,090	1,010
3	20,100	10,400	1,080	1,010
4	20,100	10,500	1,080	1,000
5	20,100	10,400	1,090	1,000
6	20,100	10,400	1,090	1,010
7	20,100	10,400	1,090	1,010
Média	20,129	10,414	1,087	1,009
Des. Pad.	0,049	0,038	0,005	0,0069
Lim. aceitação (%)	10	11	16	16

AValiação dos Resultados

	Amostra	Calculado	Critério	Observação
Limite de Detecção (LD)	B	t.s = 0,01	1/5 do VMP $\leq 0,1$	t = 3,143
Limite de Quant. (LQ)	B	5.s = 0,022	60% do VMP $\leq 0,30$	Se $U > LQ$ $LQ = U/0,4$
Linearidade	B a F	coef. corr. linear (r) 0,9999	$> 0,995$	

AValiação dos Resultados

Especificidade/Seletividade

	Amostra	Calculado	Critério	Observação
Teste F	F e G	$\frac{S_1^2}{S_2^2} = 2$	< 4,28	
Teste T	F e G	$\frac{ \bar{x}_1 + \bar{x}_2 }{\sqrt{\frac{2s^2}{7}}} = 0,447$	< 2,18	$s^2 = \frac{(6 \cdot s_1^2) + (6 \cdot s_2^2)}{12}$

AValiação dos Resultados

Exatidão				
	Amostra	Calculado	Critério	Observação
MRC	G	$\frac{(\bar{x}_{lab} - \bar{x}_v)}{s} = 1,24$	≤ 2	Índice Z
Recuperação	B	105,7	$100 \pm 22,6$	$\frac{(c_1 - c_2)}{c_3} \times 100$ HORWITS $2^{(1 - 0,5 \times \log C)}$
	C	100,2	$100 \pm 10,2$	
	D	100,2	$100 \pm 10,2$	
	E	103,3	$100 \pm 11,3$	
	F	100,7	$100 \pm 16,0$	

AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Precisão				
	Amostra	Calculado	Critério	Observação
Intermediária	B a G	0,3	<14,1	$\frac{(SI \times 100)}{CMD}$
	B	2,3	<22,6	$\frac{DP}{M} \times 100$ HORWITS $2^{(1-0,5 \times \log C)}$
Repetitividade	C	0,2	<10,2	
	D	0,2	<10,2	
	E	0,4	<11,3	
	F	0,4	<16	
	G	0,7	<16	

AValiação dos Resultados

Incerteza				
	Amostra	Calculado	Critério	Observação
Padrão (u)	B a F	$\frac{DPM}{\sqrt{7}} = 0,0109$	-	-
Expandida (U)	B a F	$t_{(n-1)} \cdot u = 0,027$	<0,16	$t_{(n-1)} = 2,45$ para 6 grau de liberdade

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

Verifica-se que o método utilizado nas condições de trabalho deste laboratório, para o ensaio de turbidez em que a legislação especifica o valor máximo permissível de 0,5 uT, atendem a todos os critérios de validação, portanto está adequado ao uso.



DÚVIDAS??

**e-mail: odairkaugusto@sabesp.com.br
wgermini@sabesp.com.br**





OBRIGADO

