

Aprimoramento do sistema de gestão da qualidade no lema-laboratório de especiação de mercúrio ambiental

Quality management improvement at the laboratory of mercury speciation

Jéssica Zickwolf Ramos

Bolsista PCI, Técnica.

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D. Sc.

Lillian Maria Domingos

Co-orientadora, Química Industrial, Ms.

Resumo

O presente trabalho visa melhorias no sistema de gestão da qualidade (SGQ) do LEMA, baseando-se na Norma ISO / IEC 17025. Tem como foco demonstrar o progresso realizado no laboratório com a produção do Manual da Qualidade e de todos os documentos inerentes ao mesmo. E também, estudar a estimativa de incerteza do método de quantificação de mercúrio total (HgT), feita por meio do método “Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements” (GUM), definindo as fontes de incertezas que mais contribuem para o resultado analítico. Com esse trabalho foi possível mensurar a evolução do SGQ do LEMA e demonstrar que o laboratório está cada dia mais próximo de obter uma acreditação na Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025.

Palavras chave: gestão da qualidade; estimativa da incerteza; qualidade de resultados, mercúrio.

Abstract

This paper describes the improvements in the quality management system (QMS) of LEMA, based on ISO / IEC 17025. It aims to demonstrate the progression of the laboratory with the production of the Quality Manual and its documents; and, to study the uncertainty estimation of the total mercury quantification (HgT) method by using the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM) method, defining the sources of uncertainties that most contribute to the analytical result. It was possible to measure the evolution of the LEMA QMS and demonstrate that the laboratory is closer to obtaining accreditation in ISO / IEC Standard 17025.

Key words: uncertainty in measurements ; mercury; quality control.

1. Introdução

O presente trabalho é a continuação do projeto iniciado em abril de 2018, que deu início ao aprimoramento do sistema de gestão de qualidade (SGQ) no Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA), baseado nos requisitos técnicos da Norma ISO / IEC 17025. No ano de 2018, foram realizadas as etapas de organização física do laboratório, auditoria preliminar, de produção do plano de ação para cumprir os requisitos, e foram obtidos os primeiros resultados positivos após uma série de melhorias, baseadas na ISO / IEC 17025. O foco do trabalho em 2019 foi a elaboração do Manual da Qualidade e o estudo da estimativa da incerteza do método de quantificação de mercúrio total (HgT) utilizado pelo LEMA.

Além de ser um dos requisitos da respectiva Norma, item 5.4- Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos, o cálculo da estimativa da incerteza do método é uma excelente ferramenta para avaliar a qualidade dos resultados, e um parâmetro importante na interpretação dos mesmos. Segundo a Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição, (GUM 2008): “A palavra incerteza significa dúvida, e assim, no sentido mais amplo, incerteza de medição significa dúvida acerca da validade do resultado de uma medição.” Dessa forma, a declaração de um resultado de uma medição só está completo se incluir o valor atribuído à mensurada e a incerteza da medição associada a esse valor.

O método para o qual foi feito o estudo da incerteza foi a quantificação de mercúrio total (HgT) em amostras sólidas e a técnica utilizada é a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite(AAS-GF). O equipamento utilizado nestas análises é o RA-915+ da LUMEX, que é específico para análise de mercúrio, e faz correção de fundo baseada no efeito Zeeman, que elimina interferências espectrais.

2. Objetivo

O presente trabalho dá continuidade à implementação dos requisitos técnicos da Norma ISO / IEC 17025 no LEMA, mostrando a evolução no atendimento aos requisitos da norma. Busca-se também, estudar as diferentes fontes de incerteza do método de quantificação de mercúrio total em amostras sólidas utilizado pelo LEMA, identificar as principais fontes de incerteza do método e utilizar esses conhecimentos para melhoria do processo.

3. Material e Métodos

A fim de identificar não conformidades aos itens da norma e pontos de melhoria e medir a evolução do SCQ foi elaborado e respondido um “checklist”, similar aos utilizados em auditorias internas para os requisitos técnicos da Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025. O mesmo procedimento havia sido feito antes do início do projeto, em abril de 2018, e após alguns meses de trabalho, em agosto de 2018. No “checklist” constavam perguntas sobre o cumprimento dos requisitos técnicos, e foram atribuídos, para cada requisito, uma avaliação do desempenho do LEMA. O critério de avaliação foi o seguinte: na avaliação satisfatória o item é atendido e evidenciado; em necessita de melhoria, o item é atendido, porém não evidenciado; e por fim na atribuição insatisfatório, o item não é atendido.

Baseados na Norma e nos resultados dos “checklist” e no plano de trabalho da primeira fase (RAMOS, 2018) escreveu-se a primeira versão do Manual da Qualidade do LEMA, com a produção de uma série de procedimentos operacionais padrão (POP's), formulários (FOR) e Instruções de trabalho (IT's) especialmente adequadas à rotina do LEMA.

O método de quantificação de mercúrio utilizado no LEMA consiste em traçar uma curva de calibração pesando diferentes massas de um mesmo Material de Referência Certificado (MRC), ao menos 4 vezes, registrando no “software” a concentração de referência e em seguida, realizando a análise. Nesse processo, não há pré-tratamento de amostra. Após, utiliza-se um segundo MRC para fazer o teste de recuperação. Resultando dentro dos limites admitidos pelo LEMA, prosseguir com a análise da amostra em questão.

A metodologia utilizada para o cálculo da incerteza foi a proposta no GUM, 2008. Utilizou-se uma planilha de Excel, especialmente fornecida por uma empresa de consultoria, para fazer as combinações das incertezas e obter a estimativa da incerteza do método. Os detalhes dos cálculos e fórmulas utilizadas nesse estudo não serão apresentados neste trabalho.

Segundo o GUM, 2008, é indicado definir o modelo matemático do método, porém, em muitos casos isto não é possível. No presente trabalho o modelo matemático não pôde ser definido porque o software RAPID da LUMEX é de propriedade intelectual da empresa. Desta forma, as equações para o cálculo das áreas dos picos e da concentração das amostras, obtidas através da curva de calibração construída matematicamente pelo programa a partir dos dados inseridos e os cálculos estatísticos utilizados pelo respectivo programa, são confidenciais. Por esta razão, os dados para a construção do diagrama de causa e efeito foram obtidos por observações diretas. Este diagrama leva em consideração todas as etapas da análise que interferem diretamente no resultado e identifica as incertezas associadas ao método.

Para o cálculo da incerteza associada à massa, foi utilizado: balança analítica Shimadzu Modelo AY220 e seu certificado de calibração emitido por empresa certificada pela NBR ISO/IEC 17025 e seu manual de instruções, massa padrão de 0,001 Kg classe E2 com certificada pela NBR ISO/IEC 17025 e pinça para manuseio dos pesos padrão. Os dados secundários como a incerteza de calibração da balança, a resolução da balança e a incerteza da massa padrão associada sofram registrados na planilha para compor o cálculo. Também se fez um experimento de pesagem repetitivas, 10 vezes, da massa padrão para determinar o desvio padrão da média das medições intermediárias de massa.

No cálculo da incerteza associada ao equipamento utilizou-se: MRC IAEA-433, MRC SEDIMENT ILC -2018, MRC IAEA-457 todos fabricados pela International Atomic Energy Agency - IAEA, balança analítica, o equipamento de absorção atômica acoplado a forno de grafite o RA-915+ da LUMEX com o acessório de PYRO 915, as cubetas para acondicionamento da amostra, espátulas para manipulação dos MRC, e computador para leitura do Software do equipamento. O dado secundário dessa etapa é a incerteza do MRC que está descrita no certificado do mesmo, assim como seu intervalo de confiança. Para os dados experimentais, construiu-se uma curva de calibração pesando diferentes massas de um mesmo MRC para a incerteza associada a curva de

calibração do equipamento. Como nesse método a curva de calibração é construída através de uma regressão linear, e usa-se diferentes massas de um único MRC, a calibração é feita através do método “single point”, descrito no PD ISO GUIDE 33:2015 –“Reference materials: Good practice in using reference materials”. Dessa forma, a incerteza da calibração é estimada através do desvio padrão das concentrações calculadas substituindo cada sinal de cada massa de MRC, inserida na equação da reta da curva de calibração, que é fornecida pelo “software”.

Utilizou-se o mesmo MRC para a construção da curva de calibração como amostra, e procedeu-se a leitura de diferentes massas, cinco vezes, e fez-se o cálculo do desvio padrão das diferentes concentrações. Registrou-se o valor como cálculo da incerteza de repetitividade do MRC.

Como neste trabalho pretendeu-se comparar a influência do MRC na qualidade do resultado, utilizando o valor da incerteza como parâmetro, repetiu-se o experimento da construção de uma curva de calibração e análise da repetitividade para cada um dos três MRC, gerando um valor de estimativa de incerteza do método para cada MRC utilizado.

4. Resultados e Discussões

Nessa etapa foram produzidos os documentos do Manual da Qualidade e os mesmos foram implementados na rotina no LEMA. Na Tabela 1, segue a lista dos documentos produzidos.

Tabela 1. Identificação dos documentos constantes no Manual da Qualidade do LEMA.

| Item da ISO 17025 | Documento do Manual da qualidade |
|---|--|
| 5.2. Pessoal | FOR 021 Registro De Treinamentos; FOR Responsabilidades e Autorizações; POP - Diretrizes para Qualificação de Pessoal; POP Diretrizes para Qualificação de Pessoal FOR Monitoramento de Eficácia de Treinamento |
| 5.3 Acomodações e condições ambientais | FOR Controle de Temperatura Ambiente; FOR Registro de limpeza geral; POP limpeza; POP Controle da Qualidade do ar; FOR Registro da qualidade do ar; IT limpeza vidrarias; |
| 5.4 Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos | Protocolo de validação para quantificação de HgT: Matriz líquida; Cálculo incerteza para a quantificação de HgT: Matriz sólida; Cálculo incerteza para a quantificação de HgT: Matriz líquida; Avaliação da incerteza para a para quantificação de HgT: Matriz sólida; Avaliação da incerteza para a para quantificação de HgT: Matriz líquida; Instrução de trabalho para os equipamentos; Manual de análises; Manual de preparo de soluções. |
| 5.5. Equipamentos | FOR Histórico de Equipamentos; Modelo Gestão de Equipamentos; IT Modelo IT Equipamento Micropipeta; IT Modelo IT Balança Analítica |
| 5.6 Rastreabilidade de medição | POP Escolha, Manuseio, e estoque de MRC; FOR Controle e uso MRC;. |
| 5.7. Amostragem | POP amostragem ambiental. |

Tabela 1 (cont.). Identificação dos documentos constantes no Manual da Qualidade do LEMA.

| Item da ISO 17025 | Documento do Manual da qualidade |
|--|--|
| 5.8 Manuseio de itens de ensaio e calibração | Carta de orientação para envio de amostra; POP transporte de amostra; POP Recepção de amostras; e FOR de Registro de amostras |
| 5.9 Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração | POP para uso de MRC como CQ; Procedimento Carta controle; Carta controle LUMEX líquido; FOR de Resultados de ensaio de interlaboratorial; Análise crítica do interlaboratorial |
| 5.10 Apresentação de resultados | Laudo de análise atualizado. |

A evolução dos requisitos técnicos do SGQ pode ser visualizada no Gráfico 1, com os resultados das auditorias. A primeira foi realizada em abril de 2018, a segunda em julho de 2018 e a terceira em agosto de 2019, após a primeira versão do Manual da Qualidade estar em uso. Os resultados mostram que houve um incremento no percentual de itens atendidos satisfatoriamente, em torno de 60% em relação ao primeiro ciclo e de 30% em relação ao segundo ciclo, demonstrando a melhoria continuada da qualidade no LEMA.

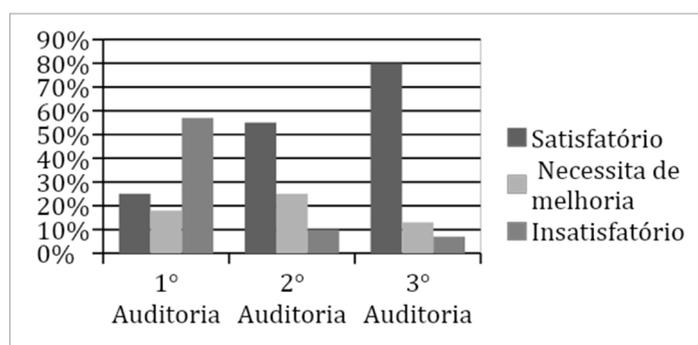


Gráfico 1. Resultados do "checklist" de auditoria interna.

Naturalmente, como em todo SGQ, ainda existem pontos a serem melhorados e revisados, visando sempre a garantia da qualidade dos resultados analíticos. Para o cálculo da estimativa da incerteza foram identificadas as fontes de incerteza descritas na Figura 1.

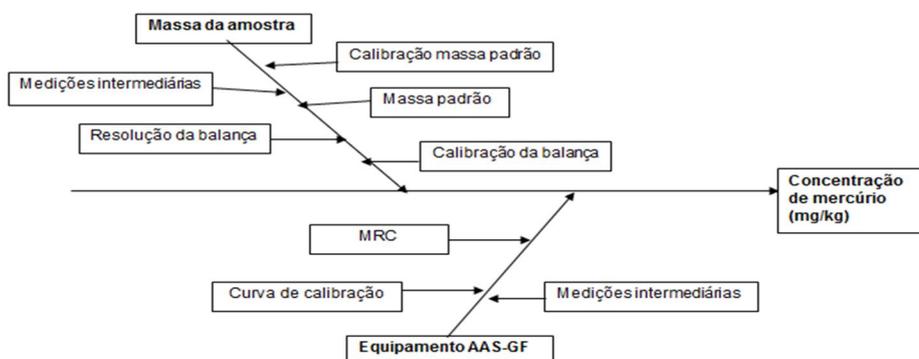


Figura 1. Diagrama Causa e Efeito das fontes de incerteza do método.

A incerteza associada à massa da amostra está sujeita à variabilidade decorrente de outros parâmetros, como por exemplo, pesagens sucessivas (repetitividade) e à incerteza de calibração de balança utilizada. As fontes de incerteza identificadas e utilizadas no cálculo foram: incerteza da massa padrão; incerteza da calibração da balança; resolução da balança; e desvio padrão da média das medições intermediárias de massa.

A incerteza associada ao equipamento AAS-GF é composta pela incerteza associada ao MRC; incerteza associada à curva de calibração; e desvio padrão da média das medições intermediárias de MRC.

O resultado final da estimativa da incerteza combinada do método para cada MRC utilizado é apresentado nas Figuras 2, 3 e 4 para cada MRC, juntamente com a integração das incertezas associadas à massa e ao equipamento.

| Fonte de incerteza | Descrição da fonte de incerteza | Estimativa da fonte de incerteza | Distrib. de Probab. | Divisor | Incerteza Padrão $u(x_i)$ | Coefficiente de Sensibilidade | Contribuição para incerteza $u_i(y)$ |
|--------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Equipamento | Repetitividade do MRC | 0,009990 | t | 2,45 | 4,08E-03 | 1 | 0,004079 |
| | Incerteza do MRC IAEA-433 | 0,017000 | t | 2,00 | 8,50E-03 | 1 | 0,008500 |
| | Incerteza da curva calibração | 0,013414 | Normal | 1,00 | 1,34E-02 | 1 | 0,013414 |
| Massa | Incerteza da massa padrão | 3,00E-08 | t | 2,00 | 1,50E-08 | 1 | 1,50E-08 |
| | Incerteza da calibração da balança | 1,00E-13 | t | 2,00 | 5,00E-14 | 1 | 5,00E-14 |
| | Resolução da balança | 1,00E-07 | ret | 3,46 | 2,89E-08 | 1 | 2,89E-08 |
| | Desvio padrão da média da massa pad | 1,25E-07 | t | 3,16 | 3,96E-08 | 1 | 3,96E-08 |
| $u_c(y)$ | Incerteza combinada | | t | | | $u_c(y)$ | 0,016396 |

Figura 2. Resumo dos resultados da incerteza utilizando o MRC IAEA-433.

| Fonte de incerteza | Descrição da fonte de incerteza | Estimativa da fonte de incerteza | Distrib. de Probab. | Divisor | Incerteza Padrão $u(x_i)$ | Coefficiente de Sensibilidade | Contribuição para incerteza $u_i(y)$ |
|--------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Equipamento | Repetitividade do MRC | 0,000350 | t | 2,45 | 0,000143 | 1,0000 | 0,000143 |
| | Incerteza do MRC SEDIMENT ILC -2018 | 0,000750 | t | 2,00 | 0,000375 | 1,0000 | 0,000375 |
| | Incerteza da curva calibração | 0,002123 | Normal | 1,00 | 0,002123 | 1,0000 | 0,002123 |
| Massa | Incerteza da massa padrão | 3,00E-08 | t | 2,00 | 1,50E-08 | 1,0000 | 1,50E-08 |
| | Incerteza da calibração da balança | 1,00E-13 | t | 2,00 | 5,00E-14 | 1,0000 | 5,00E-14 |
| | Resolução da balança | 1,00E-07 | ret | 3,46 | 2,89E-08 | 1,0000 | 2,89E-08 |
| | Desvio padrão da média da massa pad | 1,25E-07 | t | 3,16 | 3,96E-08 | 1,0000 | 3,96E-08 |
| $u_c(y)$ | Incerteza combinada | | t | | | $u_c(y)$ | 0,002161 |

Figura 3. Resumo dos resultados da incerteza utilizando o MRC SEDIMENT ILC -2018.

| Fonte de incerteza | Descrição da fonte de incerteza | Estimativa da fonte de incerteza | Distrib. de Probab. | Divisor | Incerteza Padrão $u(x_i)$ | Coefficiente de Sensibilidade | Contribuição para incerteza $u_i(y)$ |
|--------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Equipamento | Repetitividade do MRC | 0,025020 | t | 2,45 | 1,02E-02 | 1 | 0,010214 |
| | Incerteza do MRC IAEA-457 | 0,012000 | t | 2,00 | 6,00E-03 | 1 | 0,006000 |
| | Incerteza da curva calibração | 0,017100 | Normal | 1,00 | 1,71E-02 | 1 | 0,017100 |
| Massa | Incerteza da massa padrão | 3,00E-08 | t | 2,00 | 1,50E-08 | 1 | 1,50E-08 |
| | Incerteza da calibração da balança | 1,00E-13 | t | 2,00 | 5,00E-14 | 1 | 5,00E-14 |
| | Resolução da balança | 1,00E-07 | ret | 3,46 | 2,89E-08 | 1 | 2,89E-08 |
| | Desvio padrão da média da massa pad | 1,25E-07 | t | 3,16 | 3,96E-08 | 1 | 3,96E-08 |
| $u_c(y)$ | Incerteza combinada | | t | | | $u_c(y)$ | 0,020802 |

Figura 4. Resumo dos resultados da incerteza utilizando o MRC IAEA-457.

Pode-se perceber que as fontes de incerteza da massa das amostras pouco contribuíram para a estimativa da incerteza do método. Isto significa que a pesagem, mesmo sendo crucial, não é um ponto crítico no método.

Por outro lado, é possível observar que o MRC e sua incerteza associada contribuem de forma significativa para a incerteza do método, uma vez que entra no cálculo das medidas intermediárias através da repetitividade e também na construção da curva de calibração. Com esse resultado, podemos definir no protocolo “POP Escolha, Manuseio, e estoque de MRC” e no Manual de Análise, que a escolha do MRC a ser utilizado na curva de calibração deve ser feita baseada na faixa de concentração de mercúrio na amostra. Além disso, deve-se considerar que, em um mesmo tipo de matriz ambiental (peixes, sedimentos, etc), pode haver faixas diferentes de concentração e por isso, precisam ser analisadas com diferentes curvas de calibração.

Finalmente, os resultados da estimativa de incerteza combinada evidenciaram a qualidade dos resultados produzidos pelo LEMA, uma vez que resultaram na mesma ordem de grandeza da incerteza declarada nos certificados dos MRC utilizados.

5. Conclusão

Com esse trabalho foi possível mensurar a evolução do SGQ do LEMA, e demonstrar que o laboratório está cada dia mais próximo de obter uma acreditação na Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025. Com a obtenção e divulgação desses resultados, foi possível ter como retorno um aumento da demanda por análises no LEMA, uma vez que os clientes têm dado cada vez mais importância para a garantia da qualidade dos resultados analíticos. Concluiu-se que a escolha de MRC adequado é prioridade no método de quantificação de HgT em amostras sólidas. Desta forma, sugerimos que seja construída mais de uma curva de calibração com MRC de concentrações significativamente diferentes, e que a escolha da curva a ser utilizada seja feita após a leitura do sinal da análise da amostra, pois o software equipamento LUMEX 915+ permite mudar a curva de calibração.

6. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 17025:2005 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT 2005.

EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, 2000.

F.M. Garfield, Trends Anal. Chem. 4 (1985) 162.

International Organization for Standardization D ISO GUIDE 33:2015 -Reference materials _ Good practice in using reference materials. 2005

OLIVARES, I.R.; LOPES, F.A. Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle. Trends in Analytical Chemistry, v 35, p109-121, 2012.