

2003 TC  
superata  
012

**PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRESTIMO**

*METROLOGIA-2003 – Metrologia para a Vida  
Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM)  
Setembro 01.-05, 2003, Recife, Pernambuco - BRASIL*

**UTILIZAÇÃO DE GRÁFICOS DE CONTROLE PARA VERIFICAÇÃO DA  
ESTABILIDADE DE BALANÇAS ANALÍTICAS E DETERMINAÇÃO DA  
INCERTEZA ASSOCIADA À PESAGEM**

*Edson G. Moreira, Marina B. A. Vasconcellos, Rosemeire P. Paiva, Mitiko Saiki<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, Brasil

**Resumo:** Dentre os diversos procedimentos adotados para a validação de métodos de ensaio químico, está a utilização de gráficos de controle estatístico. Estes são usados para o monitoramento da estabilidade de um processo analítico e para verificações intermediárias, realizadas para a manutenção da confiança no status de calibração de equipamentos de medição. Dentro do escopo da implantação do sistema de gestão da qualidade do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, utilizou-se gráficos de controle para a verificação das cinco balanças analíticas e uma balança semi-analítica em uso no Laboratório. Este trabalho descreve a abordagem utilizada para a escolha do melhor critério para a definição dos limites de controle dos gráficos. Além disso, foi realizada a avaliação da contribuição da incerteza padrão de pesagem para a incerteza padrão combinada dos resultados de medição obtidos no Laboratório, utilizando-se tanto os gráficos de controle (incerteza Tipo A) quanto os certificados de calibração das balanças (incerteza Tipo B).

**Palavras chave:** gráficos de controle, validação de processos de medição, avaliação da incerteza

## 1. INTRODUÇÃO

A implantação do sistema de gestão da qualidade do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, LAN, do Centro do Reator de Pesquisas, CRPq, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP segue a Norma NBR ISO/IEC 17025 [1]. Um dos requisitos estabelecidos por esta norma é a validação dos métodos de ensaio realizados pelos laboratórios. A validação consiste de todos os procedimentos utilizados para avaliar e manter a qualidade dos resultados analíticos obtidos por um processo de medição, de forma que o método seja adequado ao seu uso pretendido.

A utilização de gráficos de controle estatístico é uma maneira simples e eficiente para o monitoramento da estabilidade de um procedimento analítico e para verificações intermediárias, realizadas para manutenção da confiança no status de calibração de equipamentos de medição, a partir do momento em que as rotinas do processo já estejam definidas. Também permite a determinação de

critérios de aceitação do desempenho dos equipamentos ou da técnica analítica empregada, outro requisito da norma [1].

Os gráficos de controle são construídos ao se medir regularmente alguma variável e a resposta analítica é colocada em um gráfico em função do tempo. Se ocorrerem variações que não possam ser consideradas aleatórias, observa-se que algo errado ocorreu durante o processo de medição. Caso o sistema esteja estável, de forma a ocorrerem apenas erros aleatórios ao redor de um valor de referência e o valor da variação (medido pelo desvio padrão) se mantiver constante, sem quaisquer padrões, ciclos ou pontos estranhos, o sistema é considerado sob "controle estatístico", sendo o objetivo dos gráficos de controle atingir e manter tal estado de controle [2, 3].

Um aspecto importante da construção de gráficos de controle é a definição dos limites de controle de aceitação para a variabilidade dos resultados obtidos. Pode-se definir estes limites através da experiência e conhecimento prévio do sistema ou a partir de critérios obtidos em normas ou especificações. Também pode-se utilizar parâmetros estatísticos e definir os limites de controle a partir de um determinado número de medições (de preferência 30 ou mais) e utilizar três desvios padrão como os limites ( $\pm 3\sigma$ ). Esta escolha é baseada na suposição de que a curva de distribuição dos erros das medições apresenta padrão gaussiano e assim, 99,74 % da área sob a curva normal de distribuição está a  $\pm 3\sigma$  do valor médio ( $\mu$ ).

A maioria dos trabalhos e tabelas para construção de gráficos de controle define gráficos de controle que utilizam subgrupos de resultados (médias) como valores a serem colocados no gráfico e definem a média global do processo (média das médias) como valor central do gráfico [3, 4]. Neste trabalho foram utilizados gráficos de controle para valores individuais de massa obtidos na pesagem nas balanças analíticas em uso no LAN e a média dos valores individuais foi utilizada como valor central dos gráficos [4], uma vez que este é o procedimento mais coerente com o tipo de medição envolvida. Além disso, ao invés de utilizar gráficos de amplitude para as médias, construiu-se gráficos de intervalo móvel de massa, que apresenta a variação entre observações sucessivas [4].

A partir do momento em que o sistema de medição está sob controle estatístico, pode-se utilizar a incerteza relacionada à

variabilidade do processo de medição, neste caso a pesagem em balanças analíticas, juntamente com os dados obtidos dos certificados de calibração das balanças, para avaliar a incerteza padrão combinada associada à pesagem e assim avaliar sua contribuição à incerteza combinada do processo de medição do laboratório [5].

## 2. MÉTODOS

Foram construídos gráficos de controle para massas padrão de massa nominal de 0,1 g; 0,5 g; 10 g e 20 g para as cinco balanças analíticas e uma balança semi-analítica em uso no LAN. Estas massas foram escolhidas por representarem os valores de massa mais utilizados pela maioria dos usuários das balanças. As massas foram pesadas semanalmente por um período aproximado de dois anos. Na Tabela 1 estão listadas as balanças utilizadas. A Balança AA-BAL-04 é uma balança analítica com resolução de 0,000001 g e a balança AA-BAL-07 é uma balança semi-analítica (resolução de 0,0001 g). A balança AA-BAL-06 é uma balança semi-analítica utilizada para massas maiores e não foi objeto de estudo deste trabalho. Como a balança AA-BAL-04 possui limite de carga de 5,2 g, foram pesados somente as massas padrão de 0,1 e 0,5 g nesta balança. Na construção dos gráficos foi utilizado o programa Excel.

Tabela 1. Balanças em uso no LAN

Balança	Codificação
Mettler H116	AA-BAL-01
Mettler H116	AA-BAL-02
Mettler H 16	AA-BAL-03
Shimadzu AEM-5200	AA-BAL-04
Shimadzu AEL-40SM	AA-BAL-05
Ohaus AR2140 Adventurer	AA-BAL-07

### 2.1. Critérios para a definição dos limites de controle

Para a definição dos limites de controle dos gráficos foram utilizados três critérios:

- limites obtidos a partir do desvio padrão de 10 pesagens das massas, efetuadas em um mesmo dia por um único operador;
- limites obtidos a partir do desvio padrão da pesagem de massas efetuadas por todos os usuários autorizados das balanças (26 usuários), obtidos em um período de uma semana;
- limites obtidos a partir da teoria do Controle Estatístico do Processo. Neste caso obteve-se os gráficos de controle e de intervalo móvel de massa [4].

Para este último critério, a estimativa do desvio padrão foi calculada utilizando-se o intervalo móvel de observações sucessivas. Definiram-se os intervalos móveis,  $MR_i$ , e os intervalos móveis médios,  $\overline{MR}$ , pelas Equações 1 e 2. A

partir do intervalo móvel médio, estimou-se o desvio padrão (Equação 3). Foram construídos os gráficos de controle para valores individuais com a média das  $n$  observações de massa e cujos limites de controle são apresentados na Equação 4. Para os gráficos dos intervalos móveis, utilizou-se a média dos intervalos e o limite superior é dado pela Equação 5:

$$MR_i = |X_i - X_{i-1}|, \quad i = 2, 3, \dots, m \quad (1)$$

onde  $X_i$  é a  $i$ -ésima medição:

$$\overline{MR} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=2}^m MR_i \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{\overline{MR}}{d_2} = 0,8865 \overline{MR} \quad (3)$$

onde  $d_2$  é uma constante da tabela de Gráficos de Controle [4]:

$$\text{Limites} : \bar{X} \pm 2,6595 \overline{MR} \quad (4)$$

$$\text{Limite superior} : 3,267 \overline{MR} \quad (5)$$

### 2.2. Cálculo da incerteza associada à pesagem

Foi efetuada uma simulação para a incerteza associada à pesagem de massas de 0,1 g e 0,5 g, que são os valores de massa mais utilizados no LAN.

Para a avaliação da incerteza associada à pesagem, inicialmente define-se o mensurando [5]: a massa obtida na pesagem nas balanças analítica e semi-analíticas do LAN. Na avaliação do componente da incerteza Tipo A, relacionada com medições em replicata no laboratório, foram utilizadas a média e desvio padrão de 10 pesagens de cada massa padrão em todas as balanças. Este componente da incerteza está associado à repetitividade do processo de medição e diz respeito a um único operador em um pequeno intervalo de tempo. Utilizou-se a Equação 6 no cálculo desta incerteza. Os componentes do Tipo B, obtidos a partir de documentação, no caso, dos manuais das balanças e dos Certificados de Calibração são a incerteza relacionada à resolução da balança (Equação 7) e a incerteza relacionada à calibração da balança (Equação 8). A incerteza padrão combinada para a pesagem é apresentada na Equação 9. Finalmente a incerteza combinada foi multiplicada pelo coeficiente de abrangência  $k = 2$  gerando a incerteza expandida para a pesagem, obtidas pela utilização das balanças (Equação 10).

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

onde  $s$  é o desvio padrão e  $n$  o número de medições;

$$u_2 = \frac{c}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

onde  $c$  é a resolução da balança;

$$u_3 = \frac{u_c}{k} \quad (8)$$

onde  $u_c$  é a incerteza expandida e  $k$  é o coeficiente de abrangência, declarados no certificado de calibração;

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (9)$$

$$U = 2u_c \quad (10)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Gráficos de controle

As Figuras 1 a 4 apresentam gráficos de controle típicos obtidos neste trabalho, utilizando os três critérios de determinação dos limites de controle. Neste caso, para a balança AA-BAL-01 e massa padrão de 20 g.

Na Figura 1 são apresentados os resultados com limites de controle estabelecidos por um único operador, enquanto que na Figura 2 são apresentados os resultados com limites de controle estabelecidos por medições de todos os usuários das balanças. Observa-se que os limites da Figura 1 são bem mais estreitos do que a da Figura 2 uma vez que esta apresenta maior variabilidade, por tratar-se de operadores diferentes. Conclui-se que o critério de limites pelas

medições de um único operador não seriam satisfatórias, pois por serem medições realizadas em espaço de tempo muito curto, tornam-se muito estreitos, mesmo ao se considerar três desvios padrão. Assim, a utilização do segundo critério seria mais interessante, por refletir melhor o processo de medição das massas. Além disso observou-se que, para algumas massas em algumas balanças, os limites ficaram deslocados do valor central e assim, muitos resultados passariam a ser considerados fora de controle. Isto pode ser explicado pelo fato das medições terem sido feitas em períodos de tempo muito curto e não podendo ser extrapolado para todo o período de medição. Este efeito também foi observado para o critério de todos os usuários, ainda que de maneira mais atenuada.

A partir da verificação destes resultados, optou-se em usar o critério puramente estatístico para a definição dos limites de controle, isto é, pela geração dos limites a partir dos próprios resultados de pesagem. Na Figura 3 é apresentado um gráfico de controle típico. Observa-se que a maioria dos pontos está dentro dos limites calculados para todas as balanças. Uma vez estabelecidos estes limites, as novas medições serão usadas como controle da estabilidade da calibração e bom funcionamento das balanças. A Figura 4 apresenta um gráfico de intervalo móvel de massa típico. O gráfico apresenta apenas o limite superior acima do qual as variações entre uma medição e a seguinte acusa uma situação em que a causa da variação deve ser verificada. Também neste caso a maioria dos resultados está abaixo de limite de controle.

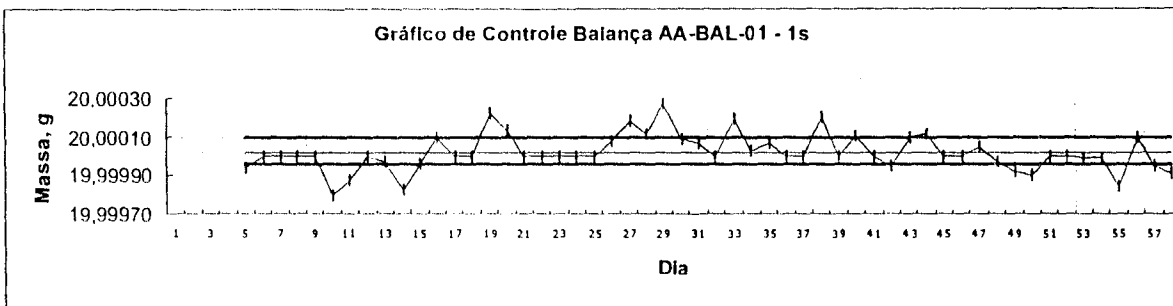


Fig. 1. Gráfico de controle com limites estabelecidos por medições de um único operador

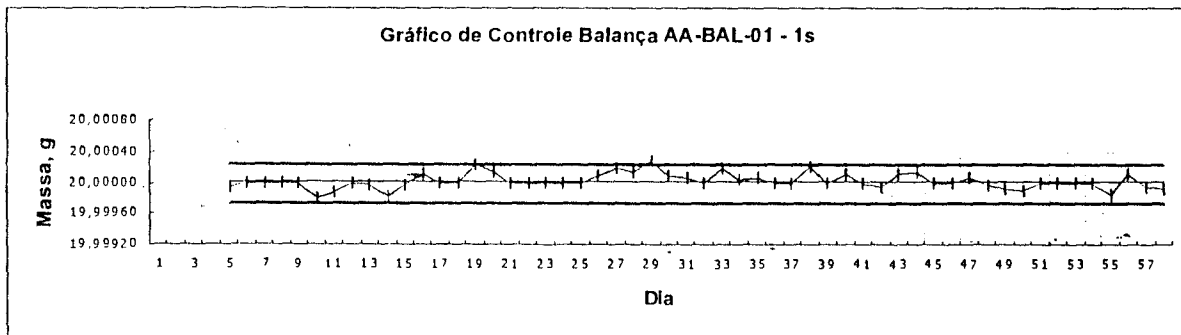


Fig. 2. Gráfico de controle com limites estabelecidos por medições de todos os usuários

Tabela 2. Incerteza expandida para a pesagem de 0,1 g nas balanças do LAN

Balança	massa $\pm s^1$ , g	$u_1$ , g	$u_2$ , g	$u_3$ , g	$u_c$ , g	massa $\pm U^2$ , g
AA-BAL-01	0,09963 $\pm$ 0,00005	0,000016	0,000029	0,000023	0,000040	0,09963 $\pm$ 0,00008
AA-BAL-02	0,09973 $\pm$ 0,00005	0,000016	0,000029	0,000025	0,000041	0,09973 $\pm$ 0,00008
AA-BAL-03	0,09958 $\pm$ 0,00002	0,000006	0,000029	0,000025	0,000039	0,09958 $\pm$ 0,00008
AA-BAL-04	0,099683 $\pm$ 0,000001	0,000001	0,000001	0,000004	0,000004	0,099683 $\pm$ 0,000008
AA-BAL-05	0,09969 $\pm$ 0,00001	0,000003	0,000006	0,000005	0,000008	0,09970 $\pm$ 0,00002
AA-BAL-07	0,0997 $\pm$ 0,0001	0,000032	0,000058	0,000050	0,000082	0,0997 $\pm$ 0,0002

<sup>1</sup>desvio padrão de 10 determinações; <sup>2</sup>massa corrigida e incerteza expandida, 95,45 %, k = 2

Tabela 3. Incerteza expandida para a pesagem de 0,5 g nas balanças do LAN

Balança	massa $\pm s$ , g	$u_1$ , g	$u_2$ , g	$u_3$ , g	$u_c$ , g	massa $\pm U^2$ , g
AA-BAL-01	0,50003 $\pm$ 0,00003	0,000009	0,000029	0,000023	0,000038	0,50003 $\pm$ 0,00008
AA-BAL-02	0,50002 $\pm$ 0,00002	0,000006	0,000029	0,000023	0,000038	0,50002 $\pm$ 0,00008
AA-BAL-03	0,49999 $\pm$ 0,00006	0,000019	0,000029	0,000023	0,000042	0,49999 $\pm$ 0,00008
AA-BAL-04	0,049998 $\pm$ 0,000002	0,000006	0,000001	0,000006	0,000006	0,049997 $\pm$ 0,000012
AA-BAL-05	0,50001 $\pm$ 0,000001	0,000031	0,000006	0,000005	0,000008	0,50001 $\pm$ 0,000002
AA-BAL-07	0,5000 $\pm$ 0,0001	0,000032	0,000058	0,000050	0,000083	0,5000 $\pm$ 0,0002

<sup>1</sup>desvio padrão de 10 determinações; <sup>2</sup>massa corrigida e incerteza expandida, 95,45 %, k = 2

Na Figura 5 são apresentados os resultados para linha central (médias das pesagens) e limites de controle para todas as massas e balanças. A partir destes diagramas é possível verificar que de modo geral as três balanças de mesmo modelo (AA-BAL-01 a AA-BAL-03) apresentam comportamento semelhante e são um pouco menos precisas que a balança digital de mesma resolução (AA-BAL-05). Por outro lado, a balança digital de maior resolução (AA-BAL-04) apresenta-se bastante precisa, enquanto que a balança semi-analítica (AA-BAL-07) apresenta menor precisão para todas as massas.

### 3.2 Cálculo da incerteza associada à pesagem

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados para as incertezas padrão na pesagem das massas de 0,1 g e 0,5 g. Estas incertezas foram combinadas, resultando nas incertezas combinada e expandida para pesagem nas diversas balanças. Como o esperado, observa-se que a incerteza expandida para as balanças do mesmo modelo (AA-BAL-01 a 03) são idênticas; as incertezas expandidas para a balança AA-BAL-04, mais precisa, é menor e a incerteza expandida para a balança semi-analítica (AA-BAL-07) é maior.

### 3. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram construídos gráficos de controle e determinados os seus limites de controle para as balanças analíticas e semi-analítica do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN/CNEN-SP. Os limites serão usados como critério de rejeição para resultados de pesagem nas balanças e portanto, como controle do processo de pesagem efetuado no Laboratório. Os limites serão reavaliados semestralmente, de forma a garantir a melhoria contínua do sistema de qualidade do LAN.

Foi efetuado o cálculo da incerteza associada à pesagem, como contribuição ao cálculo da incerteza total dos resultados obtidos no LAN, atendendo aos requisitos da norma adotada para o sistema de gestão da qualidade e garantindo a obtenção de resultados confiáveis e significativos nas análises realizadas pelos grupos de pesquisa deste Laboratório.

### AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- [1] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT,, "Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração, NBR ISO/IEC 17025, Rio de Janeiro, RJ, 2001
- [2] E. Mullins, "Introduction to Control Charts in the Analytical Laboratory - Tutorial Review", *Analyst*, vol. 119, no. 3, pp. 369-375, March 1994.
- [3] M. F. Triola, "Introdução à Estatística", 7ª. ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ, 1998.
- [4] H. M. Wadsworth, Jr. (ed.), "Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists", 2<sup>nd</sup> ed., *Mc Graw Hill*, New York, NY, 1998.
- [5] EURACHEM/CITAC Guide, "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2<sup>nd</sup> ed., 2000.

**Autores:** Edson Gonçalves Moreira, Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, Rosemeire Petruskas Paiva, Mitiko Saiki, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo, Brasil, tel. 3816-9174, FAX 3816-9188, emoreira@ipen.br; mbvascon@curiango.ipen.br; rppaiva@ipen.br, mitiko@curiango.ipen.br.

TC  
M. Pereira

IPEN/CNEN-SP  
BIBLIOTECA  
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na  
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:

Edson G. Moreira; Marina B.A. Vasconcellos; Rosemeire P. Paiva; Mitiko Saiki

LOTAÇÃO: CRN

RAMAL: 9180

TIPO DE REGISTRO:

art. / períod.:  
cap. de livro

Publ. IPEN  
Art. conf

. resumo  
outros

(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

UTILIZAÇÃO DE GRÁFICOS DE CONTROLE PARA VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BALANÇAS ANALÍTICAS E DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA À PESAGEM.

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título da conferência, local, data, organizador, etc..)

Metrologia 2003 (Recife, PE, 01-05 Setembro de 2003)

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Gráficos de controle  
Pesagem

Balanças analíticas  
Incerteza

ASSINATURA: MB Vasconcellos

DATA: 16/09/2003

  
78 SET 2003