

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA DE ELEMENTOS TRAÇO EM ÁGUA

RELATÓRIO FINAL – 2ª RODADA

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém
Duque de Caxias - RJ - Brasil - CEP: 25250-020

COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Paulo Roberto da Fonseca Santos
Damares da Silva Santos
Thiago de Oliveira Araújo

COMITÊ TÉCNICO

Akie Kawakami Ávila
Alexandre Dias de Carvalho
Dalni Malta do Espírito Santo Filho
Fabio Silvestre Bazilio
João Carlos Antunes de Souza
Lígia Claudia Castro de Oliveira
Maria Cristina Baptista Quaresma
Paulo Roberto Guimarães Couto
Renata Martins Horta Borges
Vanderléa de Souza

ÍNDICE

1.Introdução	3
2.Objetivos	4
3.Preparo da amostra.....	4
3.1.Preparação e produção da amostra de metais em água.....	4
3.2.Estudos de caracterização do material preparado.....	5
3.3.Equipamentos	7
3.4.Reagentes e Materiais	7
4.Análise Estatística	8
4.1.Testes estatísticos utilizados	8
4.1.1 Teste de Cochran	8
4.1.2 Teste de Grubbs	8
4.2.Estudos de homogeneidade e estabilidade	8
4.2.1 Teste de Homogeneidade.....	8
4.2.1.1 Cálculo dos fatores de "drift"	10
4.2.2 Estabilidade	13
4.2.2.1 Estudo de curta duração a 40°C (isochronous design).....	13
4.2.2.2 Estudo de curta duração a 20°C (isochronous design)	13
4.2.2.3 Estudo de longa duração a 20°C (classic design).....	13
4.2.2.4 Estudo de longa duração a 4°C (classic design).....	14
5.Avaliação dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência	15
5.1.Análise Estatística.....	18
6.Estudos comparativos com os dados obtidos com o Inmetro	28
7.Conclusões.....	33
8.Referências Bibliográficas.....	34
ANEXO I.....	35

1. Introdução

A participação de laboratórios em ensaios de proficiência é de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho. Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios: avaliação do desempenho do laboratório e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado, e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Recentemente o *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), através do *Comité consultatif pour la quantité de matière* (CCQM) – instituição responsável pela metrologia química no mundo – ressaltou a importância da participação em ensaios de proficiência para a garantia da qualidade das análises químicas. O CCQM recomenda que as instituições que coordenam ensaios de proficiência utilizem amostras que tenham valores de referência para os analitos a serem estudados.

A utilização de valores de referência garante que o valor ao qual os laboratórios se compararão não será influenciado por resultados inexatos de laboratórios participantes. Outra vantagem desse modelo é a facilidade de se garantir a rastreabilidade dos valores de referência ao SI.

As amostras utilizadas neste ensaio de proficiência foram preparadas pelo Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro. Seguindo as recomendações do CCQM, o Labin/Dquim atribuiu valores de referência aos analitos de interesse realizando medições rastreáveis ao SI através de uma cadeia ininterrupta de comparações com materiais de referência certificados (MRC).

Este relatório apresenta uma análise estatística dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência promovido pela Coordenação de Programas de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro para análise de elementos traço em água.

Esta atividade vem complementar a atuação do Inmetro em parceria com a Agência Nacional de Águas, através do Termo de Cooperação Técnica assinado por ambas Instituições.

2. Objetivos

- determinar o desempenho de laboratórios individuais para ensaios ou medições específicas e monitorar o desempenho contínuo de laboratórios;
- identificar problemas em laboratórios e iniciar ações corretivas que podem ser relacionadas, por exemplo, ao desempenho individual do pessoal ou à calibração dos instrumentos;
- fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório;
- atribuir valores para materiais de referência e avaliar sua adequação para utilização em ensaios específicos ou procedimentos de medição.

3. Preparo da amostra

As amostras foram preparadas pelo Labin/Dquim utilizando-se água tipo 1, ácido nítrico suprapur e Materiais de Referência Certificados.

3.1. Preparação e produção da amostra de metais em água.

- Preparação da amostra A através do enriquecimento de uma solução de HNO₃ 2% (v/v) com quantidades adequadas de Cu, Cr, Fe e Zn obtendo-se concentrações nominais de 10 µg.kg⁻¹, 300 µg.kg⁻¹, 300 µg.kg⁻¹ e 150 µg.kg⁻¹, respectivamente.
- Preparação da amostra B através do enriquecimento de uma solução de HNO₃ 2% (v/v) com nominais de 15 µg.kg⁻¹, 500 µg.kg⁻¹, 500 µg.kg⁻¹ e 300 µg.kg⁻¹, respectivamente.

A Figura 1 apresenta um esquema do preparo das amostras para utilização no ensaio de proficiência. Foram preparados 5 litros de água e o material foi dividido em garrafas com capacidade para 125 mL.

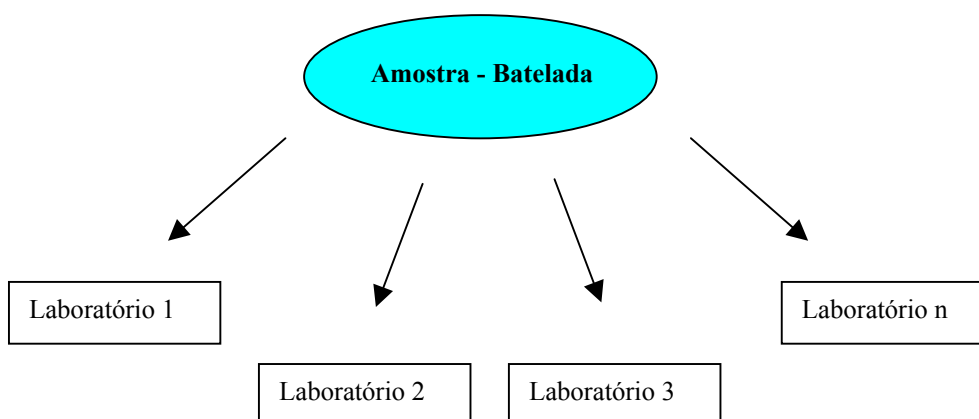


Figura 1. Esquema utilizado para obtenção das garrafas a serem enviadas aos laboratórios participantes.

Cabe salientar que as garrafas foram escolhidas aleatoriamente para envio aos laboratórios participantes. Foi estipulado um número de 5 garrafas, escolhidas aleatoriamente, como satisfatório aos testes de homogeneidade, realizados de acordo com a ISO Guide 35. Para os testes de estabilidade, de curta e longa duração, as garrafas foram escolhidas aleatoriamente e os ensaios foram realizados também de forma aleatória.

3.2 Estudos de caracterização do material preparado

Nas garrafas A25 e B03 foram feitas 15 determinações para Cu, Cr, Fe e Zn para a caracterização das amostras A e B. As quantificações foram realizadas por espectrometria de absorção atômica utilizando-se a chama para determinar Cr, Fe e Zn; e forno de grafite para determinar Cu. Para estimar a incerteza de medição foram consultados o ISO GUM e o Guia EURACHEM/CITAC.

Na estimativa da incerteza de medição, foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização da amostra que incluem os padrões de calibração, a curva de calibração e a repetitividade do equipamento; da homogeneidade e da estabilidade segundo o diagrama de Ishikawa, Figura 2.

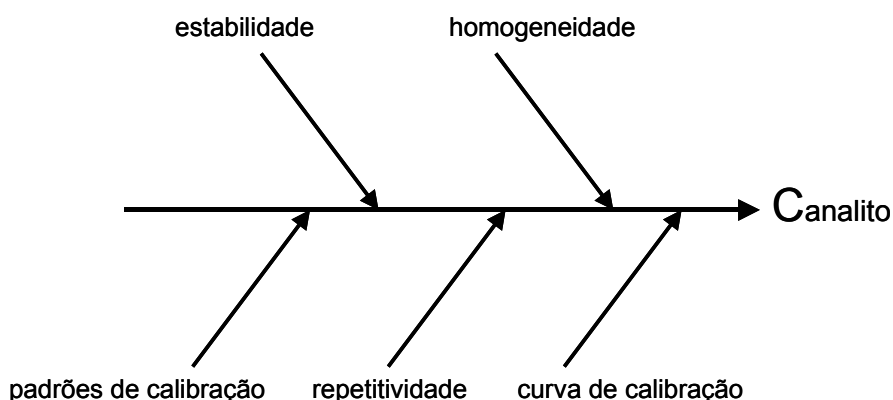


Figura 2. Diagrama de Ishikawa do processo de quantificação dos analitos.

As Figuras 3 e 4 apresentam as contribuições das diferentes fontes de incerteza associadas ao processo de quantificação dos analitos. A incerteza expandida foi expressa como U , onde $U = 2 \times \sqrt{u_c^2 + u_{bb}^2}$ (u_c corresponde à contribuição da incerteza de caracterização do material e u_{bb} corresponde à contribuição da incerteza referente à homogeneidade do material).

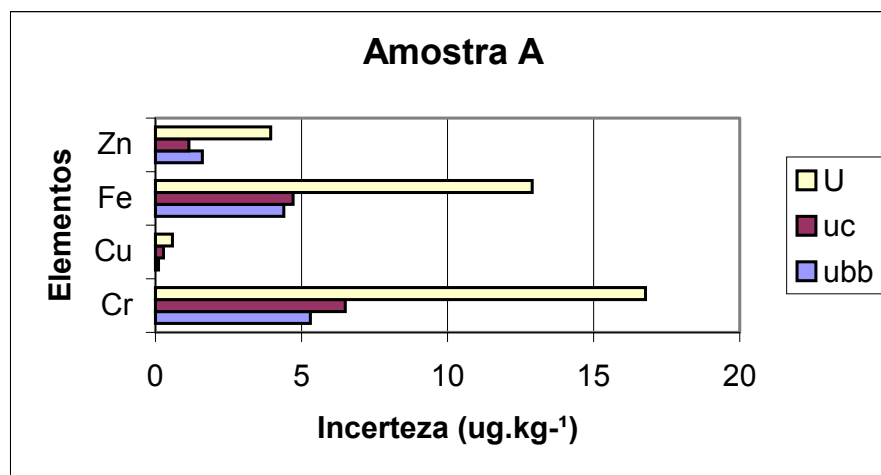


Figura 3. Fontes de incertezas associadas à Zn, Fe, Cr e Cu na amostra A

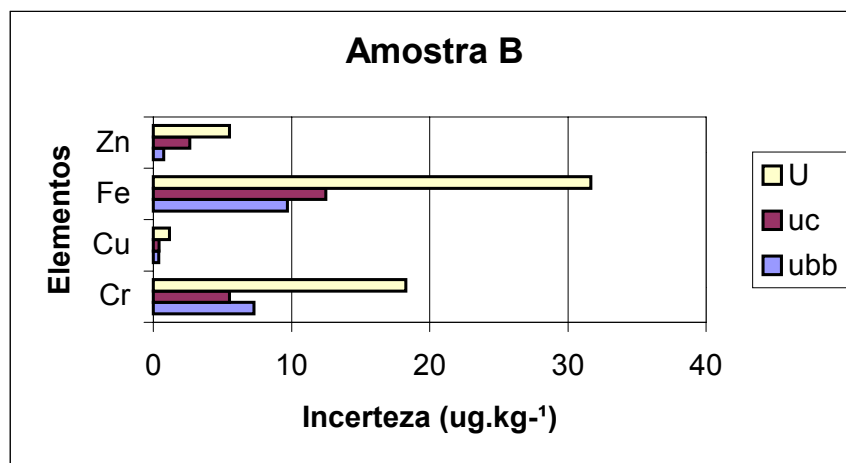


Figura 4. Fontes de incertezas associadas à Zn, Fe, Cr e Cu na amostra B

Para complementar o estudo, o Laboratório de Fluidos da Divisão de Metrologia Mecânica do Inmetro, realizou as medições de massa específica das amostras, fornecendo os valores nos quadros 1 e 2, respectivamente, para as amostras A e B.

Quadro 1. Valores da massa específica nas temperaturas determinadas para a amostra A

Temperatura de Ensaio (°C)	Massa Específica Medida (g/cm ³)	Incerteza Expandida da Massa Específica (g/cm ³)	Fator de abrangência (k)
18,00	1,00836	0,00021	2,000
19,00	1,00817	0,00020	2,000
20,00	1,00794	0,00018	2,000
21,00	1,00767	0,00018	2,000
22,00	1,00737	0,00017	2,046
23,00	1,00712	0,00017	2,047
24,00	1,00688	0,00020	2,029
25,00	1,00663	0,00020	2,032

Quadro 2. Valores da massa específica nas temperaturas determinadas para a amostra B

Temperatura de Ensaio (°C)	Massa Específica Medida (g/cm ³)	Incerteza Expandida da Massa Específica (g/cm ³)	Fator de abrangência (k)
18,00	1,00838	0,00019	2,011
19,00	1,00817	0,00020	2,000
20,00	1,00797	0,00018	2,000
21,00	1,00768	0,00018	2,000
22,00	1,00740	0,00014	2,090
23,00	1,00713	0,00020	2,027
24,00	1,00690	0,00020	2,030
25,00	1,00665	0,00024	2,017

3.3. Equipamentos

- Balança Analítica, marca Mettler Toledo, modelo XS 205.
- Balança, marca Toledo, modelo 2096 DD
- Espectrômetro de Absorção Atômica, marca Perkin Elmer, modelo Analyst 800
- Placa Agitadora, marca Nova Ética, modelo 118
- Sistema de purificação de água, marca Millipore, modelo Milli-Q Gradiente Systems

3.4. Reagentes e Materiais

- Ácido nítrico suprapur
- Padrão de calibração de Cu SRM 3114, NIST
- Padrão de calibração de Cr SRM 3112a, NIST
- Padrão de calibração de Fe SRM 3126a, NIST
- Padrão de calibração de Zn SRM 3168a, NIST
- Solução de paládio de concentração 10.000 mg.kg⁻¹, Perkin Elmer
- Solução de magnésio de concentração 10.000 mg.kg⁻¹, Perkin Elmer
- Solução mista de magnésio (750 mg.L⁻¹) e paládio (1000 mg.L⁻¹), Perkin Elmer
- Argônio
- Acetileno
- Recipiente de vidro com torneira de 5 litros
- Frascos de plásticos de 120 mL de capacidade
- Micropipeta de 100 a 1000 µL, marca Brand
- Micropipeta de 20 a 200 µL, marca Brand
- Tubos de grafite THGA, Perkin Elmer

4. Análise Estatística

Para se verificar a homogeneidade das amostras, os resultados das medições realizadas pelo Labin/Dquim do Inmetro foram submetidos aos testes estatísticos apresentados a seguir.

4.1. Testes estatísticos utilizados

4.1.1. Teste de Cochran

Utilizado para verificar a homogeneidade das variâncias, que consiste em calcular todas as variâncias envolvidas no experimento e dividir a maior delas pela soma de todas. O valor resultante da divisão é então, comparado com os valores críticos de uma tabela estatística apropriada, que leva em conta o número de variâncias envolvidas e o número de graus de liberdade utilizado nos cálculos. Os valores críticos para o teste de Cochran são tabelados e o critério utilizado foi: $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ (95%) (ISO 5725, 1994).

4.1.2. Teste de Grubbs

Este teste foi utilizado para se tomar decisões sobre valores "outliers". Os resultados reportados pelos laboratórios da Dquim foram ordenados em ordem crescente e a hipótese de que o menor valor, x_1 , ou se o maior valor, x_n , são suspeitos como valores outliers foi suposta.

O valor T foi calculado da seguinte forma:

$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{s} \quad \text{ou} \quad T = \frac{X_n - \bar{X}}{s}$$

O risco desejado de falsa rejeição foi de 5% e os valores comparados com os valores tabelados.

4.2. Estudos de homogeneidade e estabilidade

4.2.1. Teste de Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado que pode ser demonstrado através da homogeneidade do grupo de frascos (unidades). Para cada analito estudado, foi utilizada a ISO Guide 35 como referência e, em seguida, outras normas foram utilizadas de modo a disponibilizar uma análise crítica dos resultados previamente obtidos.

Cinco garrafas das amostras A e B foram escolhidas aleatoriamente, baseado na tabela de número randômicos constante na ASTM E 826 e a seqüência de análise está descrita nas Tabelas 1 e 2. Entre as garrafas foram inseridas as amostras controle numeradas de C1 a C15.

Tabela 1. Seqüência de análise para a amostra A

C1	A25	A11	A46	C2	A19	A32	C3
C4	A19	A25	A46	C5	A32	A11	C6
C7	A19	A32	A25	C8	A46	A11	C9
C10	A11	A46	A32	C11	A25	A19	C12
C13	A32	A11	A19	C14	A46	A25	C15

Tabela 2. Seqüência de análise para a amostra B

C1	B03	B25	B30	C2	B17	B18	C3
C4	B17	B25	B18	C5	B03	B30	C6
C7	B18	B30	B17	C8	B25	B03	C9
C10	B25	B17	B03	C11	B30	B18	C12
C13	B30	B18	B03	C14	B17	B25	C15

Todas as garrafas foram submetidas às análises e os resultados avaliados estatisticamente. Em todos os casos, foi observada homogeneidade entre médias, porém para a amostra B, referente ao analito cobre, houve necessidade de se aplicar a norma ASTM E 826, visto que o “drift” demonstrou-se importante nas determinações.

Para exemplificar, a Tabela 3 apresenta os dados obtidos para o estudo da homogeneidade da amostra B, para cobre, com 95% de nível de confiança, onde estão calculados os valores do número de graus de liberdade (ν) (1); T é a soma de cada coluna; B é a soma de cada linha; \bar{t} a média de cada coluna; G é a soma de B1 a B5; b é o número de replicatas e t é o número de garrafas.

Tabela 3. Medições de cobre referentes a 5 garrafas da amostra B

Replicatas	Garrafas					t	Total B
	B03	B25	B30	B17	B18		
1	0,092758	0,099400	0,088944	0,089652	0,091015	5	$B_1=0,461769$
2	0,091523	0,101995	0,091092	0,090523	0,089406	5	$B_2=0,464539$
3	0,090542	0,104366	0,091173	0,091735	0,090006	5	$B_3=0,467822$
4	0,087719	0,101346	0,087590	0,088603	0,086449	5	$B_4=0,451707$
5	0,083728	0,094757	0,083650	0,087630	0,082875	5	$B_5=0,432640$
B	5	5	5	5	5	5	
Total	$T_1=0,44627$	$T_2=0,501864$	$T_3=0,442449$	$T_4=0,448143$	$T_5=0,439751$	$T_n=25$	$G=2,278477$
Média	$\bar{t}_1=0,089254$	$\bar{t}_2=0,100373$	$\bar{t}_3=0,08849$	$\bar{t}_4=0,089629$	$\bar{t}_5=0,0879502$	$\bar{t}_n=5$	

O valor de q (4,33) é obtido da tabela (ASTM E 826), utilizando-se os valores de t e v , onde a equação 1 representa o número de graus de liberdade.

$$v = (b - 1)(t - 1) = 16 \quad \text{equação 1}$$

A soma dos quadrados relativo às garrafas, S_t , é calculada pela equação 2; a soma dos quadrados relativo às corridas, S_b , é calculado pela equação 3; \bar{S} e s pelas equações 4 e 5 respectivamente. Os valores individuais, Y_{ij} , são de medições apresentados na Tabela 3.

$$S_t = \left[\frac{(T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_n^2)}{b} \right] - \left(\frac{G^2}{tb} \right) = 0,0005414 \quad \text{equação 2}$$

$$S_b = \left[\frac{(B_1^2 + B_2^2 + \dots + B_n^2)}{t} \right] - \left(\frac{G^2}{tb} \right) = 0,0001619 \quad \text{equação 3}$$

$$\bar{S} = \left(\sum_{i=1}^t \right) \left(\sum_{j=1}^b \right) Y_{ij}^2 - \left(\frac{G^2}{tb} \right) = 0,0007379 \quad \text{equação 4}$$

$$s = \sqrt{\frac{(S - S_b - S_t)}{(b-1)(t-1)}} = 0,0058744 \quad \text{equação 5}$$

$$w = \frac{qs}{\sqrt{b}} = 0,011375 \quad \text{equação 6}$$

Segundo a ASTM E826, se a diferença absoluta entre duas médias quaisquer ($t_1 \dots t_n$) exceder ao valor de w (equação 6), há forte evidência, com 95% de confiança, que as garrafas não estão homogêneas.

4.2.1.1. Cálculo dos fatores de “drift”

Os dados obtidos do material de controle ($C_1 \dots C_n$) são ordenados cronologicamente e os valores de Δ e d estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Tabulação do material de controle, valores de Δ e d .

Controle	Absorvância	Δ	Δ^2	d	d^2
C1	0,06641	0,00210	4,39E-06	0,003539	1,252E-05
C2	0,06431	-0,00012	1,51E-08	0,001444	2,084E-06
C3	0,06443	-0,00054	2,88E-07	0,001567	2,454E-06
C4	0,06497	0,00051	2,59E-07	0,002104	4,425E-06
C5	0,06446	-0,00076	5,73E-07	0,001595	2,543E-06
C6	0,06522	0,00051	2,62E-07	0,002352	5,53E-06
C7	0,06471	-0,00018	3,24E-08	0,001840	3,384E-06
C8	0,06489	0,00129	1,66E-06	0,002020	4,079E-06
C9	0,06360	0,00034	1,14E-07	0,000733	5,366E-07
C10	0,06326	0,00187	3,51E-06	0,000396	1,564E-07
C11	0,06139	0,00093	8,61E-07	-0,001478	2,186E-06
C12	0,06046	0,00087	7,57E-07	-0,002406	5,791E-06
C13	0,05959	0,00113	1,28E-06	-0,003276	1,074E-05
C14	0,05846	0,00161	2,6E-06	-0,004406	1,942E-05
C15	0,05685	-0,006017	3,621E-05

Média = 0,06286; $\Sigma\Delta^2 = 1,659E-05$; $\Sigma d^2 = 0,0001121$

Onde, a diferença Δ , é a diferença entre duas medições sucessivas, isto é $\Delta_1 = C_1 - C_2$ e d é a diferença de cada medição do material de controle em relação a média geral do material de controle.

Os fatores de “drift” são calculados através da soma de $C_1 + C_2$ e dividido por $2C_1$, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Fatores de “drift”

	Equação
F1	$=(C_1+C_2)/2C_1$
F2	$=(C_2+C_3)/2C_1$
F3	$=(C_4+C_5)/2C_1$
F4	$=(C_5+C_6)/2C_1$
F5	$=(C_7+C_8)/2C_1$
F6	$=(C_8+C_9)/2C_1$
F7	$=(C_{10}+C_{11})/2C_1$
F8	$=(C_{11}+C_{12})/2C_1$
F9	$=(C_{13}+C_{14})/2C_1$
F10	$=(C_{14}+C_{15})/2C_1$

Os dados obtidos experimentalmente são divididos pelos fatores de “drift” apropriados e os resultados corrigidos estão tabelados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados corrigidos pelos fatores de “drift”

Replicatas	Código	Absorvância	Fator Drift	Abs Corr
1	B03	0,092758	0,984226	0,09424
	B25	0,09994	0,984226	0,10154
	B30	0,088944	0,984226	0,09037
	B17	0,089652	0,969378	0,09248
	B18	0,091015	0,969378	0,09389
2	B17	0,090523	0,974347	0,09291
	B25	0,101995	0,974347	0,10468
	B18	0,089406	0,974347	0,09176
	B03	0,091523	0,974558	0,09391
	B30	0,091092	0,974558	0,09347
3	B18	0,090006	0,976425	0,09218
	B30	0,091173	0,976425	0,09337
	B17	0,091735	0,976425	0,09395
	B25	0,104366	0,97827	0,10668
	B03	0,090542	0,97827	0,09255
4	B25	0,101346	0,97577	0,10386
	B17	0,088603	0,97577	0,09080
	B03	0,087719	0,97577	0,08990
	B30	0,08759	0,967435	0,09054
	B18	0,086449	0,967435	0,08936
5	B30	0,08365	0,955207	0,08757
	B18	0,082875	0,955207	0,08676
	B03	0,083728	0,955207	0,08765
	B17	0,08763	0,93856	0,09337
	B25	0,094757	0,93856	0,10096

Inserindo os valores corrigidos pelos fatores de “drift” na Tabela 3 e recalculando as equações necessárias obtivemos o valor de 0,0434 para o parâmetro w , evidenciando que a amostra B é homogênea.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o teste de homogeneidade segundo a ISO Guide 35 que utiliza a análise de variância (ANOVA) fator único. Considerando que o F calculado é menor que o F crítico, a amostra B foi considerada homogênea.

Tabela 7. Anova de fator único para amostra B

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre garrafas	0,898	4	0,225	0,202	0,934	2,866
Nas garrafas	22,194	20	1,110			
Total	23,092	24				

Os testes de homogeneidade aplicados às medições realizadas para Cu, Cr, Fe e Zn, nas amostras A e B, evidenciaram que as amostras estão homogêneas segundo a ASTM E 826 e a ISO Guide 35.

4.2.2. Estabilidade

O estudo de estabilidade visa identificar se há uma repetitividade nas determinações do analito ao longo do tempo. A avaliação foi realizada utilizando-se a análise de variâncias em conjunto com a análise de resíduos. Os resultados obtidos também contribuíram para a expressão da incerteza de medição.

O planejamento do estudo de estabilidade das amostras foi elaborado, através de estudos de curta e longa duração, baseados nos estudos realizados por Lamberty *et al.*

4.2.2.1. Estudo de curta duração a 40°C (isochronous design)

Os teores de metais foram determinados em 5 garrafas segundo a seqüência constante na Tabela 8.

Tabela 8. Seqüência de análise para estudo da estabilidade a 40°C.

Controle	Garrafas	Controle	Tempo
C1	10	C2	2 meses
C3	43	C4	1 mês
C5	39	C6	2 semanas
C7	35	C8	1 semana
C9	15	C10	0 semana

4.2.2.2. Estudo de curta duração a 20°C (isochronous design)

Os teores de metais serão determinados em 5 garrafas segundo a seqüência constante na Tabela 9.

Tabela 9. Seqüência de análise para estudo da estabilidade a 20°C.

Controle	Garrafas	Controle	Tempo (meses)
C1	21	C2	6
C3	20	C4	4
C5	02	C6	2
C7	14	C8	1
C9	49	C10	0

4.2.2.3. Estudo de longa duração a 20°C (classic design)

Os teores de metais serão determinados em 5 garrafas segundo a seqüência constante na Tabela 10.

Tabela 10. Seqüência de análise para estudo da estabilidade a 20°C.

Controle	Garrafas	Controle	Tempo (meses)
C1	34	C2	0
C3	27	C4	6
C5	38	C6	12

4.2.2.4. Estudo de longa duração a 4°C (classic design)

Os teores de metais serão determinados em 5 garrafas segundo a seqüência constante na Tabela 11.

Tabela 11. Seqüência de análise para estudo da estabilidade a 4°C.

Controle	Garrafas	Controle	Tempo (meses)
C1	34	C2	0
C3	23	C4	12
C5	13	C6	24

Os dados apresentados na Tabela 12 demonstram a estabilidade da amostras B por um período de 2 meses em condições extremas de temperatura. Os ensaios subseqüentes estão sendo realizados no Labin/Dquim/Inmetro e serão divulgados oportunamente, visto que estes dados serão utilizados na certificação dos materiais de referência em questão.

A estabilidade do material foi determinada através da “Análise de Resíduos” dos valores de concentração obtidos ao logo do tempo. Este teste consiste em observar se a regressão linear dos valores de concentração apresenta alguma tendência. Se a inclinação da reta ou a não-linearidade da mesma não forem significativas o material é considerado estável.

A Tabela 12 apresenta a Análise de Resíduos obtida ao longo do tempo de estudo das garrafas escolhidas aleatoriamente para os testes citados (ISO Guide 35, 2003). Os valores reportados são representativos das análises para a amostra A, referindo-se ao elemento Fe. O mesmo procedimento foi realizado para todos os outros elementos e também para a amostra B.

Um resumo dos dados obtidos para as análises das garrafas escolhidas aleatoriamente e submetidas aos estudos, encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Testes de Estabilidade da amostra A – elemento Fe.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Valor-p
Regressão	0,1891	1	0,189	0,004	0,955
Residual	148,04	3	49,346		
Total	148,23				

O valor de p indica que a regressão é insignificante. Caso o valor de p fosse menor que 0,05 (95%), tal regressão se apresentaria significativa e o material definido como não estável.

A Tabela 13 apresenta um resumo dos resultados de medições obtidos no Labin/Dquim/Inmetro. Para cada componente está informada a incerteza expandida correspondente à caracterização do material, assim como a incerteza expandida relativa ao preparo gravimétrico do material.

Tabela 13. Resultados dos testes para as amostras A e B.

	Amostra A				Amostra B			
	x_{med}	$U_{conc.}$	x_{grav}	U_{grav}	x_{med}	$U_{conc.}$	x_{grav}	U_{grav}
Cr	328	16,8	338,18	0,53	558	18,3	562,34	0,88
Cu	10,96	0,6	11,06	0,01	16,27	1,2	16,46	0,02
Fe	356	12,9	338,98	0,37	562	31,6	563,41	0,62
Zn	159,6	3,9	164,06	0,17	323,6	5,5	328,25	0,35

5. Avaliação dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência

Os dados foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na ISO 5725 partes 1 e 2. Primeiramente, através do recebimento dos resultados dos laboratórios participantes, os dados foram computados, calculando-se em seguida a média total (Y), o desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r), o desvio-padrão entre laboratórios (s_l) e o desvio-padrão relativo à reprodutibilidade.

A média total é apresentada na equação 7.

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^p n_i} \quad \text{equação 7}$$

onde n_i representa o número de resultados reportados pelo laboratório i , y_i representa a média de resultados do laboratório i e p o número total de laboratórios participantes.

O desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r) está apresentado na equação 8.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad \text{equação 8}$$

onde s_i é o desvio-padrão relativo à repetitividade dos resultados do laboratório i .

O desvio-padrão entre laboratórios (s_l) é calculado de acordo com a equação 9.

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad \text{equação 9}$$

onde

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - Y)^2 \quad \text{equação 10}$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad \text{equação 11}$$

O desvio-padrão relativo à reprodutibilidade (s_R) é calculado seguindo a equação 12.

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad \text{equação 12}$$

Além disso, a análise dos dados envolverá o cálculo da mediana (y_{med}), a mediana das diferenças absolutas (MAD) e a média das diferenças absolutas (AAD).

As diferenças absolutas são calculadas através da equação 13.

$$d_i = |y_i - y_{med}| \quad \text{equação 13}$$

O procedimento para determinação de valores "outliers" segue a ISO 5725-2. Cabe salientar que o valor de consenso foi recalculado após a retirada de valores "outliers".

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, o z-score será calculado, representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação aos valores obtidos pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência.

A norma ISO 5725-5 descreve o algoritmo A para obtenção de média e desvio-padrão robusto e, pode ser aplicado em qualquer planejamento de experimentos.

A média e o desvio-padrão robusto são denotados por x^* e s^* e os valores iniciais obtidos da seguinte forma:

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (i = 1, 2, \dots, p) \quad \text{equação 14}$$

$$s^* = 1,483 \times \text{mediana de } |x_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p) \quad \text{equação 15}$$

onde p consiste no número de laboratórios com resultados válidos.

Para recalculer os valores de média e desvio-padrão robusto, fazendo iterações até que haja conversão para valores com diferenças inferiores a 0,0001, temos:

$$\varphi = 1,5 s^* \quad \text{equação 16}$$

Para cada valor de x_i ($i = 1, 2, \dots, p$), calcula-se:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi & \text{se } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi & \text{se } x_i > x^* + \varphi \\ x_i & \text{caso contrário} \end{cases}$$

$$x^* = \sum_{i=1}^p x_i^* / p \quad \text{equação 17}$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)} \quad \text{equação 18}$$

Com isso, o valor do z-score é obtido da seguinte equação 19:

$$z - score = \frac{x_i - x^*}{s} \quad \text{equação 19}$$

Para os laboratórios participantes que visem ter seus resultados comparados com os valores obtidos pelo Labin/Dquim/Inmetro, o valor de z-score é definido na equação 20.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} \cdot CV} \quad \text{equação 20}$$

onde y_{ref} representa o valor de referência obtido pelo Labin/Dquim/Inmetro, y_i o resultado do laboratório i . O coeficiente de variação aplicado neste ensaio de proficiência é igual a 5%. Caso o laboratório necessite de um critério mais restrito, o laboratório pode facilmente recalculá-lo através da equação 21.

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad \text{equação 21}$$

onde CV_{req} consiste no coeficiente de variação requerido e z_i^* é o z-score recalculado.

A interpretação do z-score é apresentada a seguir:

$ z \leq 2$	Resultado Satisfatório
$2 < z < 3$	Resultado Questionável
$ z \geq 3$	Resultado Insatisfatório

Cabe salientar que o z-score é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo ações corretivas no laboratório participante, caso necessário.

5.1. Análise Estatística

A Tabela 14 apresenta os resultados dos laboratórios participantes para os metais Cu, Cr, Fe e Zn na amostra A.

Tabela 14. Resultados reportados pelos laboratórios participantes para a amostra A

Cód. Labs.	Média	Unidade	n	Desvio-padrão	Técnica
Elemento traço: Cobre					
PEP 3.2/01	11,19	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,92	ID-ICPMS
PEP 3.2/02	12,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,00	AA
PEP 3.2/03	6,87	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,06	AA
PEP 3.2/04	9,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	6	0,21	AA
PEP 3.2/05	9,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	0,58	ICP-OES
PEP 3.2/06	10,42	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,08	ICPMS
PEP 3.2/07	8,67	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,58	AA
PEP 3.2/08	17,53	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	1,83	ICP-OES
PEP 3.2/09	11,31	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,79	ICP-OES
PEP 3.2/10	<50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		-	AA
PEP 3.2/11	10,44	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,21	ICP-OES
PEP 3.2/12	11,25	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	0,50	AA
Elemento traço: Cromo					
PEP 3.2/01	304,86	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	7,55	ICP -OES
PEP 3.2/02	365,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,00	AA
PEP 3.2/03	319,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	9,45	AA
PEP 3.2/04	319,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	10,41	AA
PEP 3.2/05	333,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	4,80	ICP-OES
PEP 3.2/06	319,36	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	3,31	ICPMS
PEP 3.2/07	327,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,58	AA
PEP 3.2/08	332,48	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	4,86	ICP-OES
PEP 3.2/09	333,66	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	4,53	ICP-OES
PEP 3.2/10	328,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	13,04	AA
PEP 3.2/11	304,92	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	1,18	ICP-OES
PEP 3.2/12	305,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	2,83	AA
Elemento traço: Ferro					
PEP 3.2/01	311,59	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	7,18	ICP -OES
PEP 3.2/02	326,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	1	0,00	AA
PEP 3.2/03	317,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	6,56	AA
PEP 3.2/04	-	-		-	-
PEP 3.2/05	320,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	3,32	ICP-OES
PEP 3.2/06	312,22	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	2,17	ICPMS
PEP 3.2/07	374,67	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	1,53	AA
PEP 3.2/08	353,88	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	15,15	ICP-OES
PEP 3.2/09	361,99	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	6,65	ICP-OES
PEP 3.2/10	<1000	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		-	AA
PEP 3.2/11	348,46	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	2,84	ICP-OES
PEP 3.2/12	336,75	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	2,75	AA
Elemento traço: Zinco					
PEP 3.2/01	154,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	5,73	ICP -OES
PEP 3.2/02	167,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,00	AA
PEP 3.2/03	149,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	2,89	AA
PEP 3.2/04	-	-		-	-
PEP 3.2/05	161,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	1,91	ICP-OES
PEP 3.2/06	150,78	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	1,76	ICPMS
PEP 3.2/07	132,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,58	AA
PEP 3.2/08	185,65	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	5,14	ICP-OES
PEP 3.2/09	155,51	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	2,84	ICP-OES
PEP 3.2/10	152,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	4,47	AA
PEP 3.2/11	145,94	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,78	ICP-OES
PEP 3.2/12	150,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	0,82	AA

A Tabela 15 apresenta as análises estatísticas dos dados reportados pelos laboratórios participantes. Os valores de desvio-padrão relativos à repetitividade e à reprodutibilidade foram calculados.

Tabela 15. Resultados reportados pelos laboratórios participantes para a amostra A

Elemento traço: Cobre		
Média total =	10,776	%
sr =	0,723	6,710
sL =	2,522	23,406
sR =	2,624	24,349
p =	11	
Mediana=	10,440	
MAD=	16,000	11,723
AAD=	1,741	16,679
Elemento traço: Cromo		
Média total =	323,079	%
sr =	6,575	2,035
sL =	15,744	4,873
sR =	17,061	5,281
p =	12	
Mediana=	323,340	
MAD=	9,909	3,064
AAD=	12,263	3,793
Elemento traço: Ferro		
Média total =	336,328	%
sr =	6,615	1,967
sL =	22,433	6,670
sR =	23,388	6,954
p =	10	
Mediana=	331,380	
MAD=	18,438	5,564
AAD=	18,843	5,686
Elemento traço: Zinco		
Média total =	154,943	%
sr =	3,244	2,094
sL =	12,530	8,087
sR =	12,943	8,353
p =	11	
Mediana=	152,000	
MAD=	5,609	3,690
AAD=	9,070	5,967

A Tabela 16 apresenta os valores de z-score obtidos através dos cálculos relativos à norma ISO 5725 – 5.

Tabela 16. Resultados dos laboratórios participantes para a amostra A

Cód. Labs.	z-score Alg. A	Desempenho
Elemento traço: Cobre		
PEP 3.2/01	0,50	Satisfatório
PEP 3.2/02	1,05	Satisfatório
PEP 3.2/03	-2,42	Questionável
PEP 3.2/04	-0,98	Satisfatório
PEP 3.2/05	-0,64	Satisfatório
PEP 3.2/06	-0,02	Satisfatório
PEP 3.2/07	-1,21	Satisfatório
PEP 3.2/08	4,78	Insatisfatório
PEP 3.2/09	0,58	Satisfatório
PEP 3.2/10	-	-
PEP 3.2/11	-0,01	Satisfatório
PEP 3.2/12	0,54	Satisfatório
Elemento traço: Cromo		
PEP 3.2/01	-1,06	Satisfatório
PEP 3.2/02	3,24	Insatisfatório
PEP 3.2/03	-0,03	Satisfatório
PEP 3.2/04	-0,03	Satisfatório
PEP 3.2/05	0,99	Satisfatório
PEP 3.2/06	-0,03	Satisfatório
PEP 3.2/07	0,54	Satisfatório
PEP 3.2/08	0,91	Satisfatório
PEP 3.2/09	1,00	Satisfatório
PEP 3.2/10	0,59	Satisfatório
PEP 3.2/11	-1,06	Satisfatório
PEP 3.2/12	-1,05	Satisfatório
Elemento traço: Ferro		
PEP 3.2/01	-1,06	Satisfatório
PEP 3.2/02	-0,43	Satisfatório
PEP 3.2/03	-0,82	Satisfatório
PEP 3.2/04	-	-
PEP 3.2/05	-0,67	Satisfatório
PEP 3.2/06	-1,03	Satisfatório
PEP 3.2/07	1,69	Satisfatório
PEP 3.2/08	0,78	Satisfatório
PEP 3.2/09	1,14	Satisfatório
PEP 3.2/10	-	-
PEP 3.2/11	0,55	Satisfatório
PEP 3.2/12	0,04	Satisfatório
Elemento traço: Zinco		
PEP 3.2/01	0,25	Satisfatório
PEP 3.2/02	2,41	Questionável
PEP 3.2/03	-0,60	Satisfatório
PEP 3.2/04	-	-
PEP 3.2/05	1,47	Satisfatório
PEP 3.2/06	-0,36	Satisfatório
PEP 3.2/07	-3,50	Insatisfatório
PEP 3.2/08	5,60	Insatisfatório
PEP 3.2/09	0,45	Satisfatório
PEP 3.2/10	-0,15	Satisfatório
PEP 3.2/11	-1,18	Satisfatório
PEP 3.2/12	-0,49	Satisfatório

As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam os resultados obtidos pelos laboratórios participantes para os elementos traço Cu, Cr, Fe e Zn na amostra A

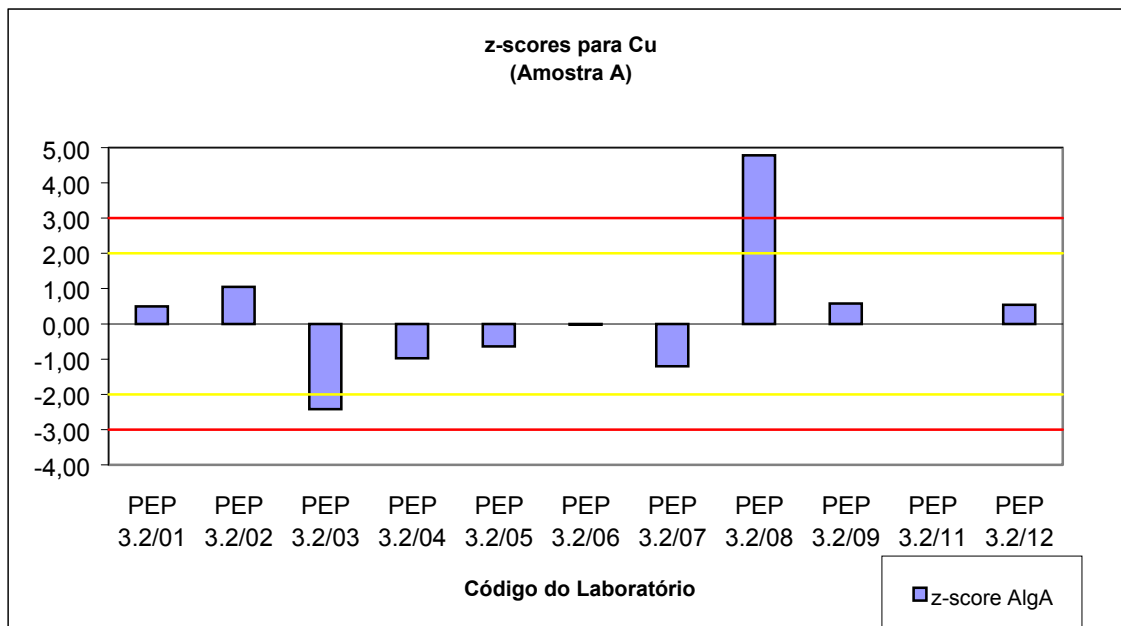


Figura 3. Dados reportados para Cu – amostra A

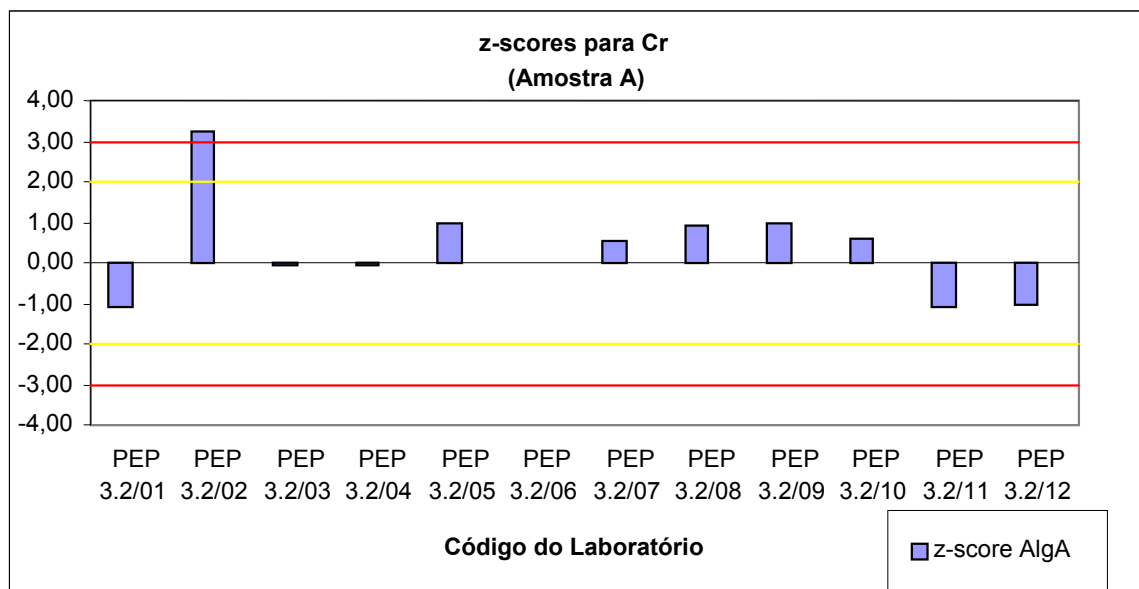


Figura 4. Dados reportados para Cr – amostra A

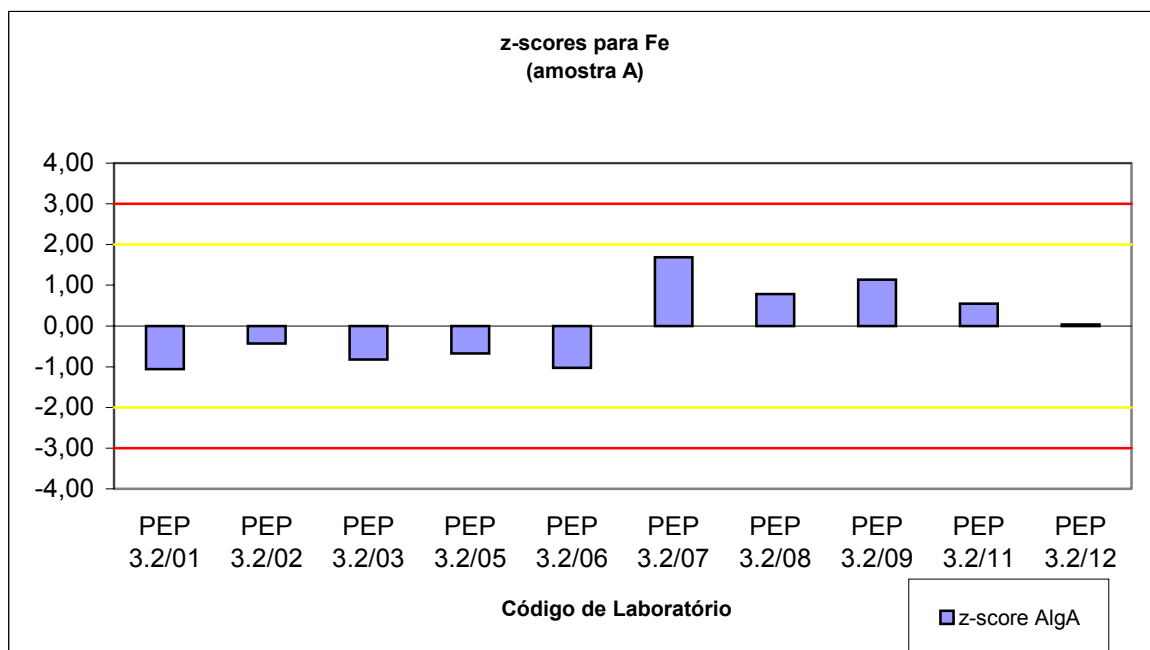


Figura 5. Dados reportados para Fe – amostra A

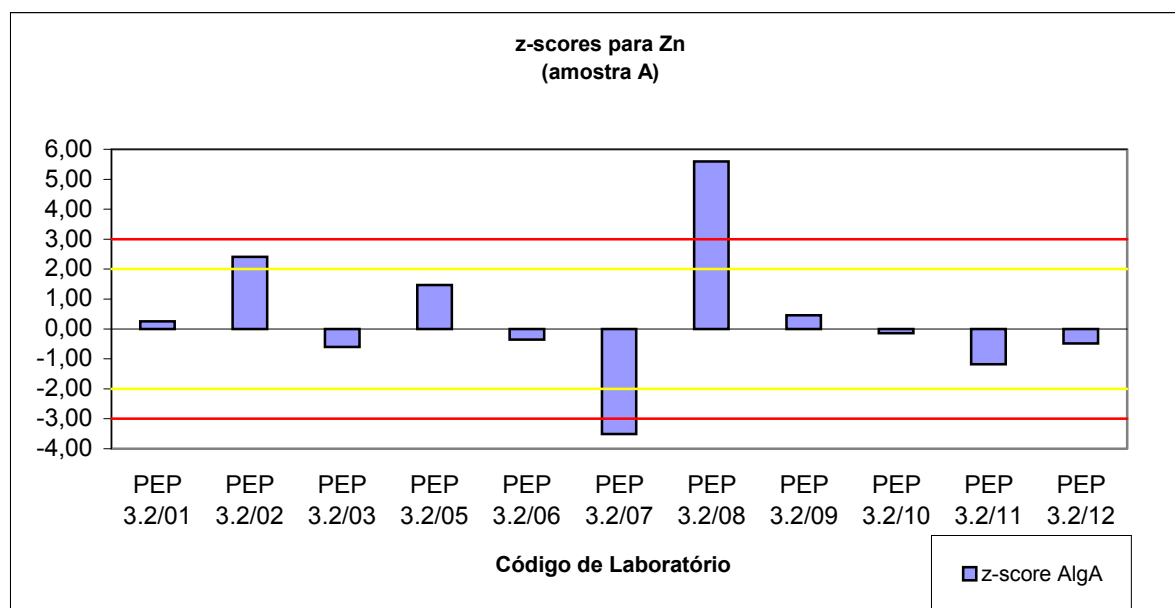


Figura 6. Dados reportados para Zn – amostra A

Para a amostra B, foram realizadas as mesmas análises estatísticas. A Tabela 17 apresenta os dados reportados pelos laboratórios participantes.

Tabela 17. Resultados reportados pelos laboratórios participantes para a amostra B

Cód. Labs.	Média	Unidade	n	Desvio-padrão	Técnica
Elemento traço: Cobre					
PEP 3.2/01	15,39	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,76	ID-ICPMS
PEP 3.2/02	14,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,00	AA
PEP 3.2/03	11,10	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,10	AA
PEP 3.2/04	13,17	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	6	0,10	AA
PEP 3.2/05	14,25	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	1,50	ICP-OES
PEP 3.2/06	15,26	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,09	ICPMS
PEP 3.2/07	12,67	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,58	AA
PEP 3.2/08	24,05	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	3,25	ICP-OES
PEP 3.2/09	16,64	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,21	ICP-OES
PEP 3.2/10	<50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	-	-	AA
PEP 3.2/11	15,94	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,28	ICP-OES
PEP 3.2/12	15,75	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	1,26	AA
Elemento traço: Cromo					
PEP 3.2/01	506,16	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	5,42	ICP -OES
PEP 3.2/02	528,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	25,50	AA
PEP 3.2/03	524,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	14,57	AA
PEP 3.2/04	472,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	5,51	AA
PEP 3.2/05	553,25	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	11,67	ICP-OES
PEP 3.2/06	524,75	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	5,64	ICPMS
PEP 3.2/07	506,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	1,53	AA
PEP 3.2/08	558,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	4,51	ICP-OES
PEP 3.2/09	553,46	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	4,41	ICP-OES
PEP 3.2/10	552,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	23,87	AA
PEP 3.2/11	512,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	4,32	ICP-OES
PEP 3.2/12	508,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	2,65	AA
Elemento traço: Ferro					
PEP 3.2/01	509,70	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	7,88	ICP -OES
PEP 3.2/02	653,67	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	2,31	AA
PEP 3.2/03	561,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	6,56	AA
PEP 3.2/04	-	-	-	-	-
PEP 3.2/05	530,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	9,85	ICP-OES
PEP 3.2/06	517,90	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	3,64	ICPMS
PEP 3.2/07	612,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	0,58	AA
PEP 3.2/08	561,25	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	24,74	ICP-OES
PEP 3.2/09	589,62	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	1,12	ICP-OES
PEP 3.2/10	<1000	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	-	-	AA
PEP 3.2/11	583,86	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	4,69	ICP-OES
PEP 3.2/12	543,25	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	3,77	AA
Elemento traço: Zinco					
PEP 3.2/01	303,45	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	6,98	ICP -OES
PEP 3.2/02	348,33	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	2,31	AA
PEP 3.2/03	303,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	8,54	AA
PEP 3.2/04	-	-	-	-	-
PEP 3.2/05	325,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	4,80	ICP-OES
PEP 3.2/06	302,28	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	0,68	ICPMS
PEP 3.2/07	303,67	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	3	1,15	AA
PEP 3.2/08	346,88	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	7,83	ICP-OES
PEP 3.2/09	317,10	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	1,56	ICP-OES
PEP 3.2/10	314,00	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	5,48	AA
PEP 3.2/11	291,78	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	5	2,89	ICP-OES
PEP 3.2/12	310,50	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	4	1,73	AA

A Tabela 18 apresenta as análises estatísticas dos dados reportados pelos laboratórios participantes para a amostra B. Os valores de desvio-padrão relativos à repetitividade e à reprodutibilidade foram calculados.

Tabela 18. Resultados reportados pelos laboratórios participantes para a amostra B.

Elemento traço: Cobre		
Média total =	15,418	%
sr =	1,140	7,393
sL =	3,125	20,265
sR =	3,326	21,572
p =	11	
Mediana=	15,262	
MAD=	1,224	8,019
AAD=	2,073	13,584
Elemento traço: Cromo		
Média total =	526,874	%
sr =	11,577	2,197
sL =	24,494	4,649
sR =	27,092	5,142
p =	12	
Mediana=	524,541	
MAD=	20,627	3,932
AAD=	20,407	3,890
Elemento traço: Ferro		
Média total =	561,620	%
sr =	9,267	1,650
sL =	42,712	7,605
sR =	43,706	7,782
p =	10	
Mediana=	561,125	
MAD=	29,558	5,268
AAD=	33,911	6,043
Elemento traço: Zinco		
Média total =	313,903	%
sr =	4,725	1,505
sL =	17,432	5,553
sR =	18,061	5,754
p =	11	
Mediana=	310,500	
MAD=	10,903	3,512
AAD=	13,731	4,422

A Tabela 19 apresenta os valores de z-score obtidos através dos cálculos relativos à norma ISO 5725 – 5 [6].

Tabela 19. Resultados dos laboratórios participantes para a amostra B

Cód. Labs.	z-score Alg. A	Desempenho
Elemento traço: Cobre		
PEP 3.2/01	0,33	Satisfatório
PEP 3.2/02	-0,47	Satisfatório
PEP 3.2/03	-2,14	Questionável
PEP 3.2/04	-0,95	Satisfatório
PEP 3.2/05	-0,32	Satisfatório
PEP 3.2/06	0,26	Satisfatório
PEP 3.2/07	-1,23	Satisfatório
PEP 3.2/08	5,31	Insatisfatório
PEP 3.2/09	1,05	Satisfatório
PEP 3.2/10	-	-
PEP 3.2/11	0,65	Satisfatório
PEP 3.2/12	0,54	Satisfatório
Elemento traço: Cromo		
PEP 3.2/01	-0,83	Satisfatório
PEP 3.2/02	0,08	Satisfatório
PEP 3.2/03	-0,09	Satisfatório
PEP 3.2/04	-2,20	Questionável
PEP 3.2/05	1,09	Satisfatório
PEP 3.2/06	-0,07	Satisfatório
PEP 3.2/07	-0,82	Satisfatório
PEP 3.2/08	1,31	Satisfatório
PEP 3.2/09	1,10	Satisfatório
PEP 3.2/10	1,04	Satisfatório
PEP 3.2/11	-0,59	Satisfatório
PEP 3.2/12	-0,73	Satisfatório
Elemento traço: Ferro		
PEP 3.2/01	-1,29	Satisfatório
PEP 3.2/02	2,15	Questionável
PEP 3.2/03	-0,06	Satisfatório
PEP 3.2/04	-	-
PEP 3.2/05	-0,79	Satisfatório
PEP 3.2/06	-1,09	Satisfatório
PEP 3.2/07	1,16	Satisfatório
PEP 3.2/08	-0,06	Satisfatório
PEP 3.2/09	0,62	Satisfatório
PEP 3.2/10	-	-
PEP 3.2/11	0,48	Satisfatório
PEP 3.2/12	-0,49	Satisfatório
Elemento traço: Zinco		
PEP 3.2/01	-0,67	Satisfatório
PEP 3.2/02	3,00	Insatisfatório
PEP 3.2/03	-0,70	Satisfatório
PEP 3.2/04	-	-
PEP 3.2/05	1,13	Satisfatório
PEP 3.2/06	-0,76	Satisfatório
PEP 3.2/07	-0,65	Satisfatório
PEP 3.2/08	2,88	Questionável
PEP 3.2/09	0,45	Satisfatório
PEP 3.2/10	0,20	Satisfatório
PEP 3.2/11	-1,62	Satisfatório
PEP 3.2/12	-0,09	Satisfatório

As Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam os resultados obtidos pelos laboratórios participantes para os elementos traço Cu, Cr, Fe e Zn na amostra B.

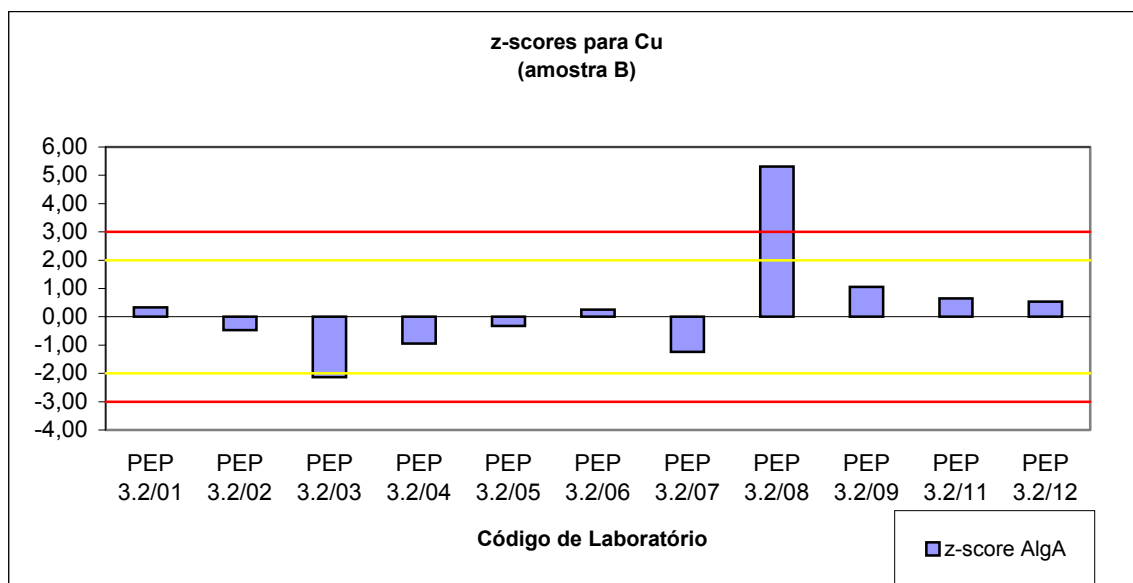


Figura 7. Dados reportados para Cu – amostra B

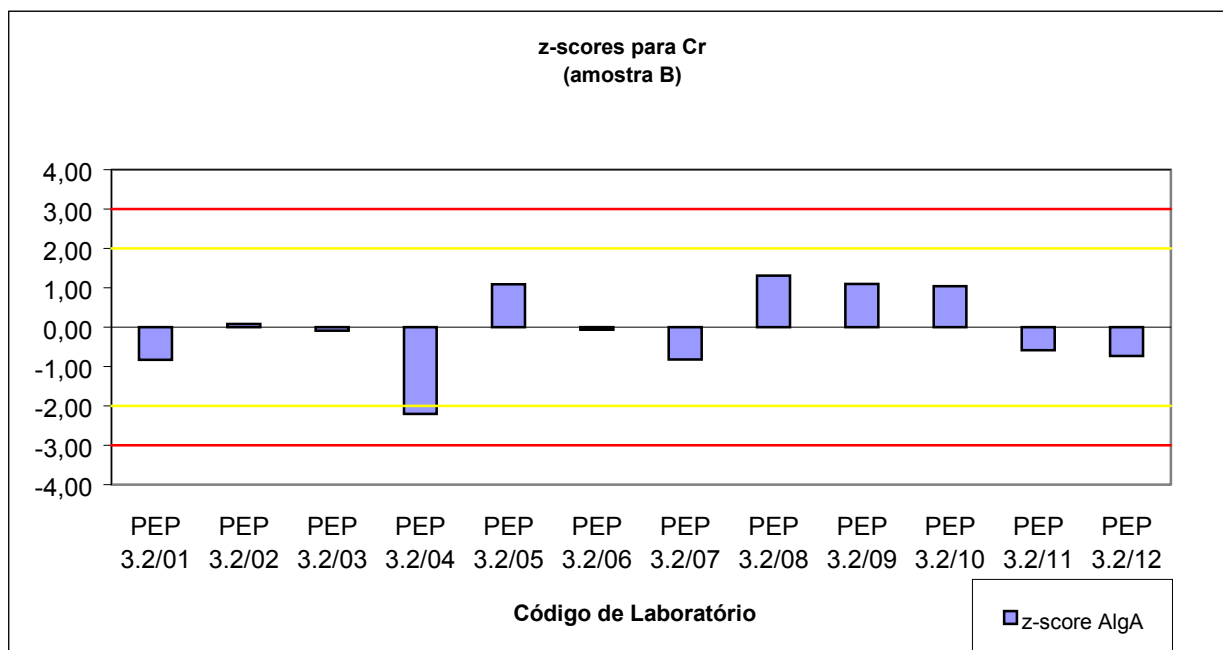


Figura 8. Dados reportados para Cr – amostra B

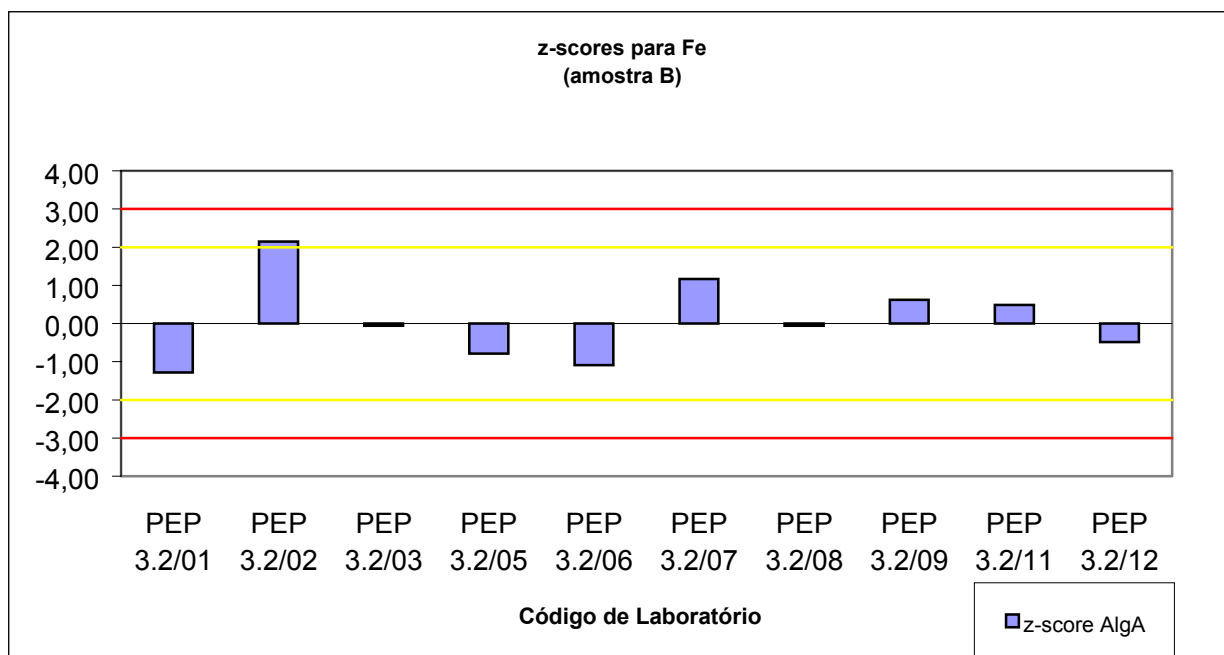


Figura 9. Dados reportados para Fe – amostra B

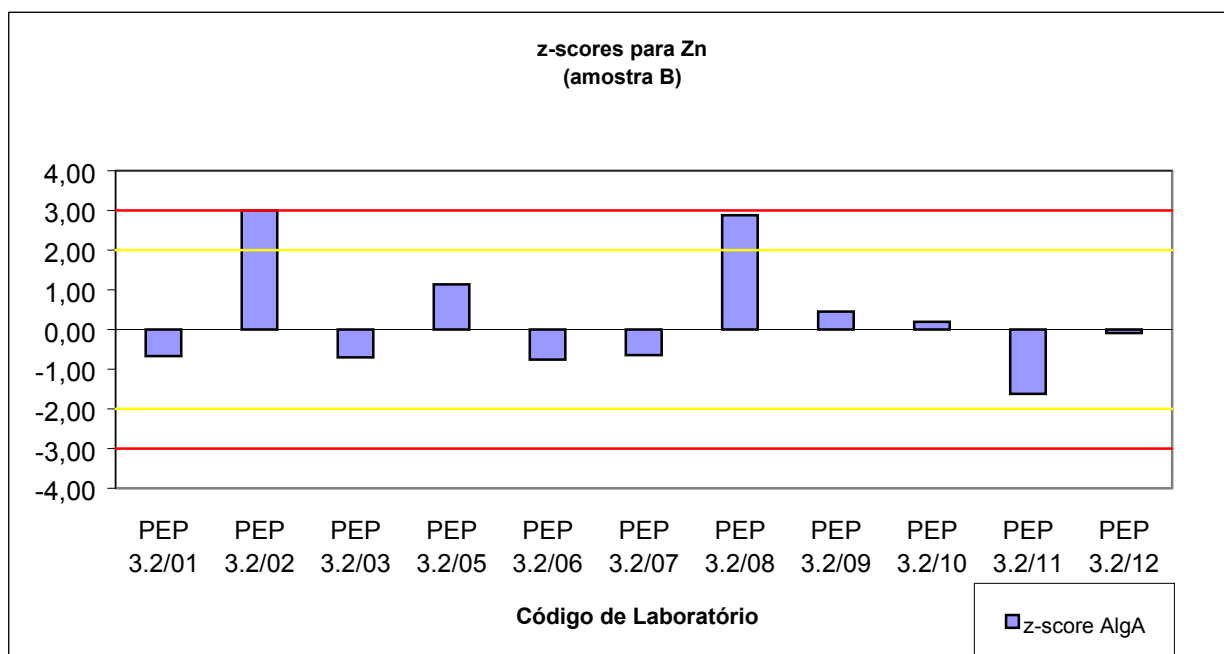


Figura 10. Dados reportados para Zn – amostra B

6. Estudos comparativos com os dados obtidos pelos laboratórios participantes

As Figuras 11, 12, 13 e 14 apresentam os dados reportados pelos laboratórios participantes, incluindo a incerteza de medição (quando reportada pelos laboratórios), emitidos para a amostra A. Cabe salientar que a linha contínua nas figuras corresponde ao valor gravimétrico.

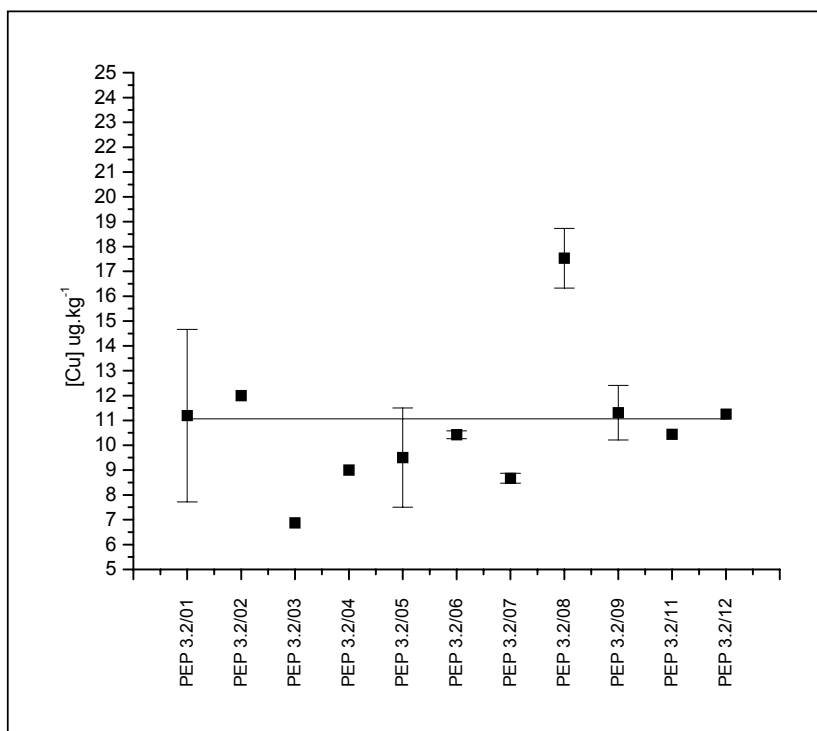


Figura 11. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra A - cobre).

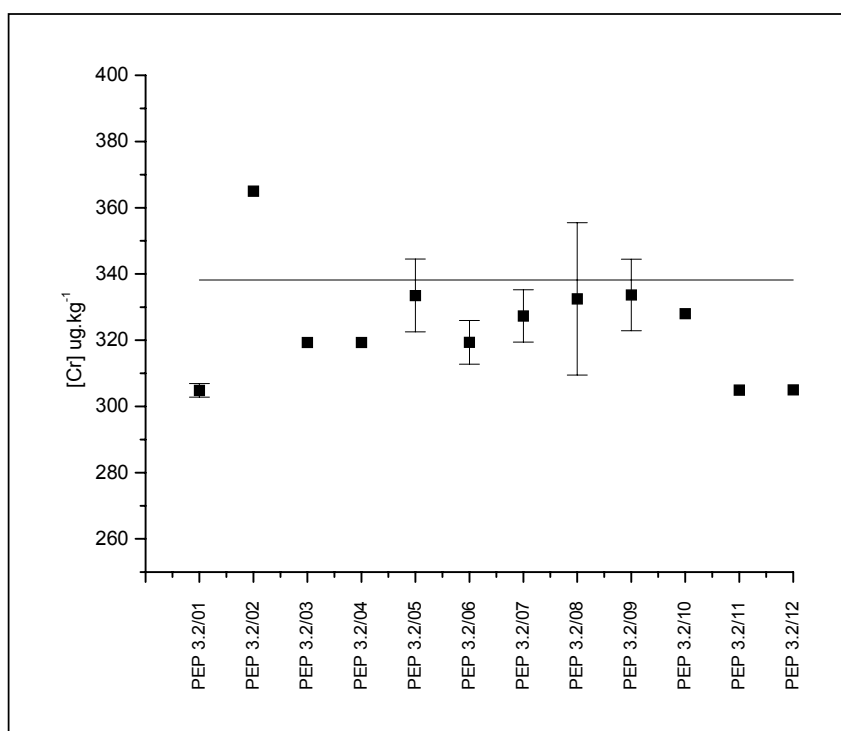


Figura 12. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra A - cromo).

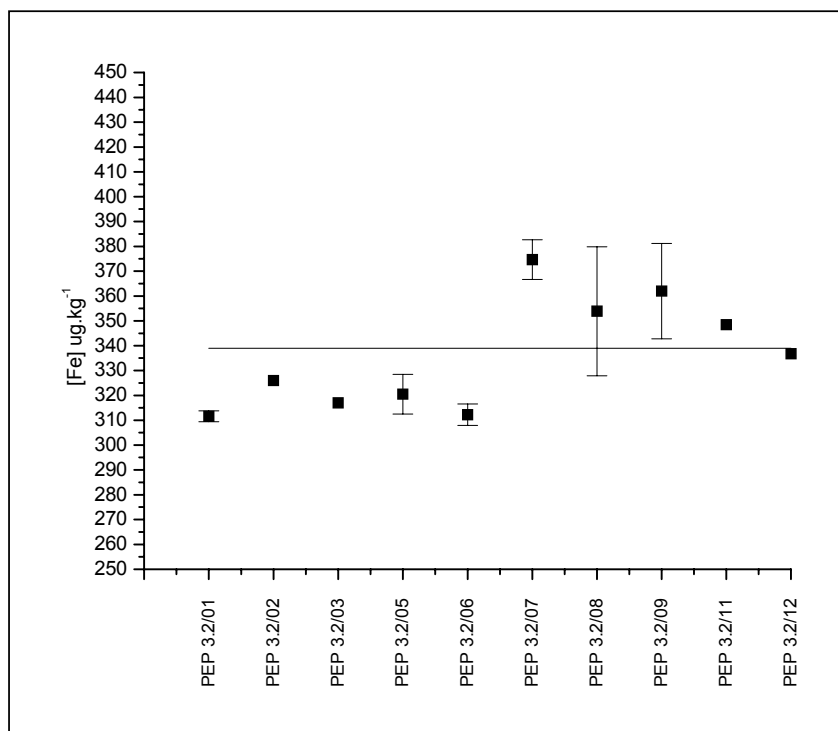


Figura 13. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra A - ferro).

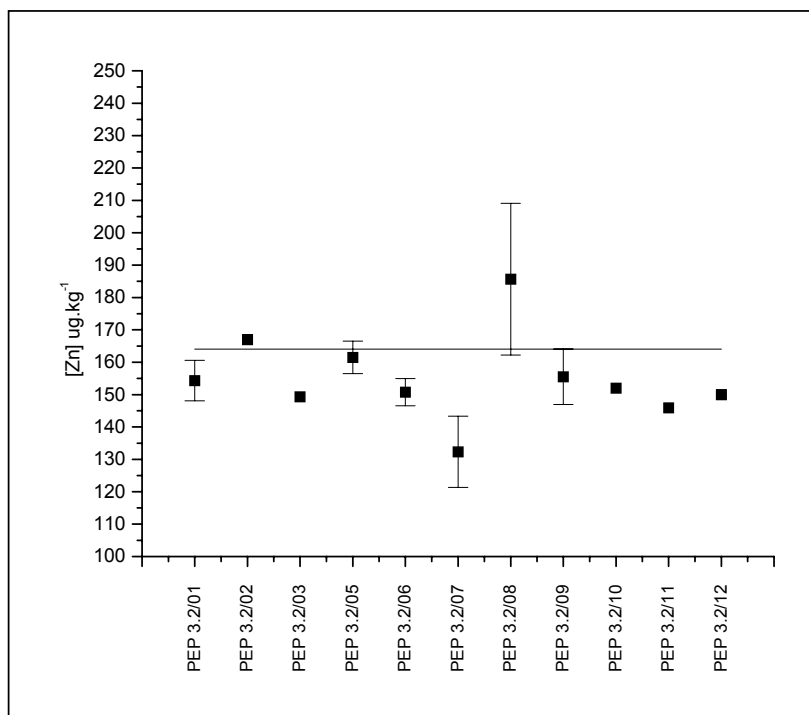


Figura 14. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra A - zinco).

As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam os dados reportados pelos laboratórios participantes, incluindo a incerteza de medição (quando reportada pelos laboratórios), emitidos para a amostra B. Cabe salientar que a linha contínua nas figuras corresponde ao valor gravimétrico.

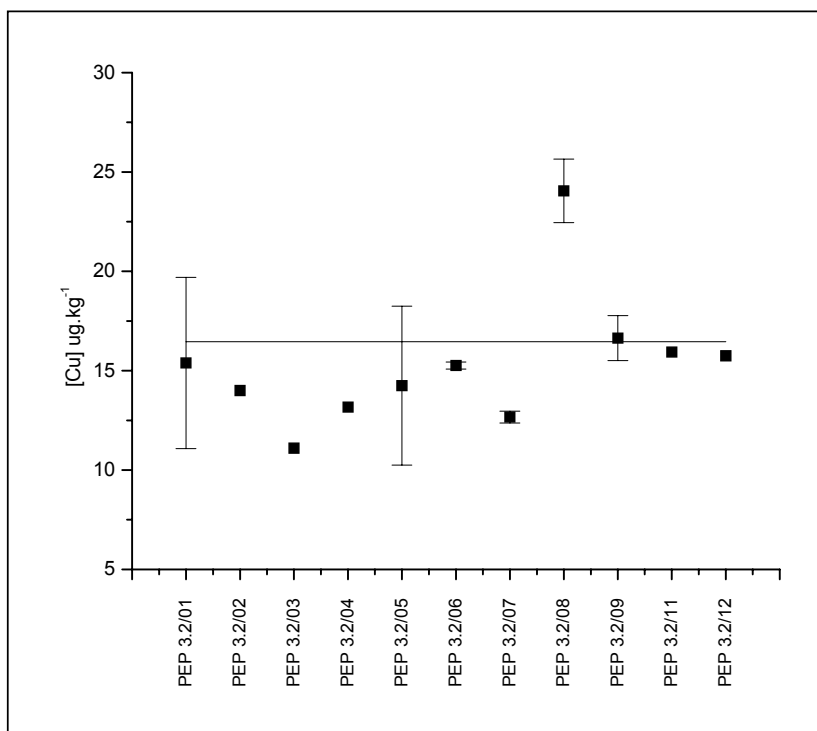


Figura 15. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra B - cobre).

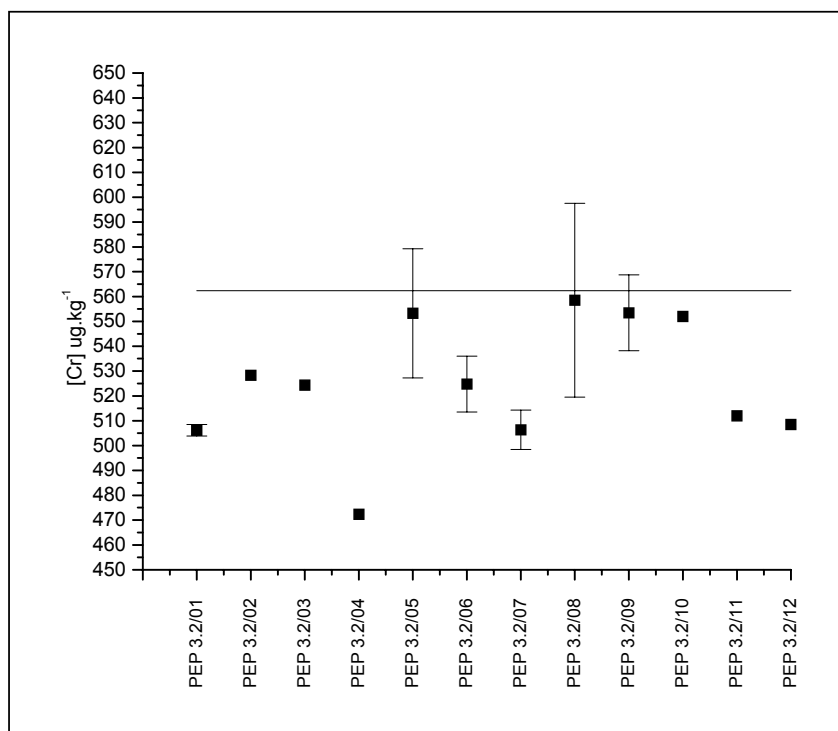


Figura 16. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra B - cromo).

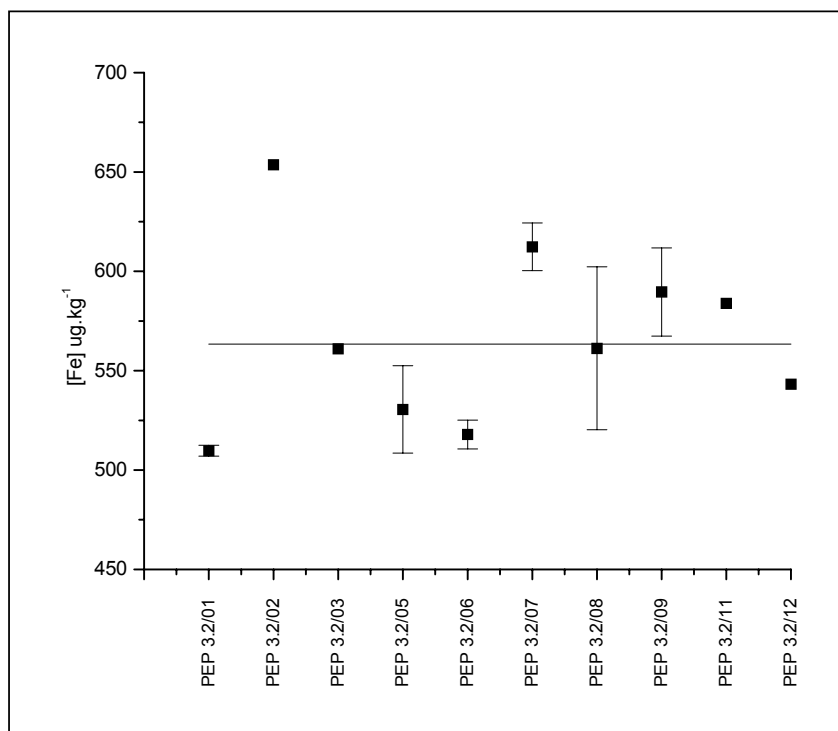


Figura 17. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra B - ferro).

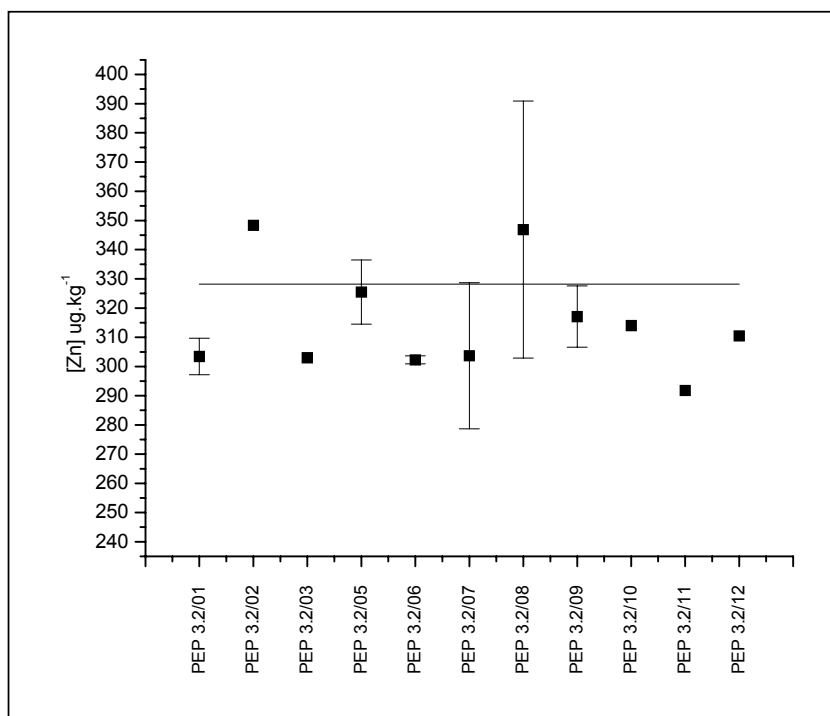


Figura 18. Gráfico comparativo entre os resultados reportados pelos laboratórios participantes (amostra B - zinco).

7. Conclusões

Analisando-se os dados reportados pelos laboratórios participantes, pôde-se observar uma variação acentuada para o elemento cobre. Para os demais elementos presentes em ambas as amostras, os resultados dos laboratórios apresentaram-se com variações inferiores a 10%, resultado bastante satisfatório quando comparado com intercomparações já realizadas no âmbito internacional.

A utilização da estatística robusta pode ser uma ferramenta importante para a análise de dados de ensaios de proficiência, porém quando os dados são comparados com os valores de referência atribuídos pelo Inmetro, o tratamento de dados se torna mais simples, bastando calcular o z-score com uma variância pré-determinada. Neste caso, para a amostra A, os laboratórios PEP 3.2/03, PEP 3.2/04, PEP 3.2/07, PEP 3.2/08, para o elemento cobre, apresentaram valores de z-score acima de 3, apresentando desempenho insatisfatório. Para o elemento zinco, na amostra A, o laboratório PEP 3.2/07 também apresentou z-score superior a 3. Para os demais elementos, na amostra A, os laboratórios apresentaram-se homogêneos ao serem comparados com o valor de referência, admitindo-se um coeficiente de variação de 5%.

Para a amostra B, os laboratórios PEP 3.2/03, PEP 3.2/04, PEP 3.2/07, PEP 3.2/08, para o elemento cobre, apresentaram valores de z-score acima de 3, apresentando desempenho insatisfatório. O laboratório PEP 3.2/02 apresentou resultados questionáveis, cabendo uma verificação de todo seu processo de medição. Para o elemento cromo, o laboratório PEP 3.2/04 apresentou resultados insatisfatórios. Para o elemento ferro, o laboratório PEP 3.2/02 apresentou resultados insatisfatórios.

Visando dar continuidade às atividades de ensaio de proficiência, tão logo os resultados dos testes de estabilidade de longa duração estejam terminados, os resultados serão divulgados aos laboratórios participantes.

Cabe salientar que o ensaio de proficiência é uma ferramenta da qualidade que tem, dentre outras funções, a identificação de diferenças interlaboratoriais. Porém, a avaliação tem caráter pontual, cabendo uma análise crítica por parte do laboratório sobre seus resultados, sendo que toda a experiência laboratorial deve ser considerada. Portanto, o exercício de ensaios de proficiência, de forma sistemática, pode garantir ao laboratório informações sobre sua capacidade de medição, sendo de grande importância para o monitoramento da validade de seus resultados.

8. Referências Bibliográficas

- ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaios de Proficiência.
- ASTM Guide E1301-96, “Standard guide for the development and operating of laboratory proficiency testing programs”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa (1996).
- ASTM E 826, Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa (1996).
- Eurachem Netherland, working group on “Interlaboratory Studies”, “Statistics and Assessment of Interlaboratory Studies” (1996).
- ISO 5725-1994 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”.
- ISO Guide 35 (Draft), “Certification of reference materials – General and statistical principles” (2003).
- Massart, DL., Vandeginste, BGM., Buydens, LMC., De Jong, S., Lewi, PJ. E Smeyers-Verbeke, J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier(1997).
- Miller, JC e Miller, JN., Statistics for Analytical Chemistry, 3rd edition, Ellis Horwood PTR-Prentice Hall, 1994.
- IUPAC / ISO / AOAC, "The harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories (technical report)", draft dated 17-03-2004.
- van der Veen, A M. H. e Pauwel, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1. Principles of Analysis of variance”, Accred Qual Assur 5:464-469 (2000).
- van der Veen, A M. H., Lisinger, T. e Pauwel, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study”, Accred Qual Assur 6:26-30 (2001).
- van der Veen, A M. H., Lisinger, T., Lamberty, A e Pauwel, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Stability study”, Accred Qual Assur 6:257-263 (2001).
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), 3ª edição (2003).

ANEXO I

Participantes do Programa de Ensaio de Proficiência em Elementos Traço em Água

Nome	Instituição	e-mail
Dr. Reinaldo C. Campos	Pontifícia Universidade Católica Laboratório de Absorção Atômica Departamento de Química (PUC/RJ)	rccampos@rdc.puc-rio.br
Olguita Ferreira	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC/MG) Setor de Análises Químicas Laboratório de Traços Metálicos	olguita.ferreira@cetec.br renata.vilela@cetec.br
Marta Maria Menezes Bezerra Duarte	Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP Laboratório de Química Ambiental	marta@itep.br valeria@itep.br
Orlando Antunes Cintra Filho	Companhia de Saneamento Básico do Estado São Paulo – SABESP	orlandocintra@sabesp.com.br lsalomao@sabesp.com.br
Dra. Maria Fernanda G. Giné Rosias	Universidade de São Paulo Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Laboratório de Espectrometria Atômica	mfgine@cena.usp.br
Dr. Adilson J. Curtius	UFSC – Departamento de Química Laboratório de Espectrometria Atômica da UFSC	curtius@qmc.ufsc.br jairo@qmc.ufsc.br
Dra. Maria Inês Couto Monteiro	Centro de Tecnologia Mineral CETEM SCQ – Serviço de Caracterização Química	mmonteiro@cetem.gov.br

Sr. Francisco	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB Setor de Química Inorgânica e Radioatividade	franciscoj@cetesb.sp.gov.br
Maria Alice Ibañez Duarte Dr. Sabino Orlando C. Louguercio	CPRM / SGB – Departamento de Apoio Técnico Laboratório de Análises Mineraias – Lamin	sabino@rj.cprm.gov.br
Quelcy Barreiros Corrêa Eder José dos Santos	Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR Laboratório de Química Ambiental	eder@tecpa.br quelcy@tecpa.br
Marcia Luiza Jaber Vieira de Faria	Companhia Estadual de Águas e Esgotos – CEDAE	marcialuiza@cedae.rj.gov.br scq-2@cedae.rj.gov.br reginaldocedae@aol.com
Marcio Antônio Domingos dos Santos	Companhia Estadual de Águas e Esgotos – CEDAE Laboratório da ETA Guandu	santo71@attglobal.net reginaldocedae@aol.com