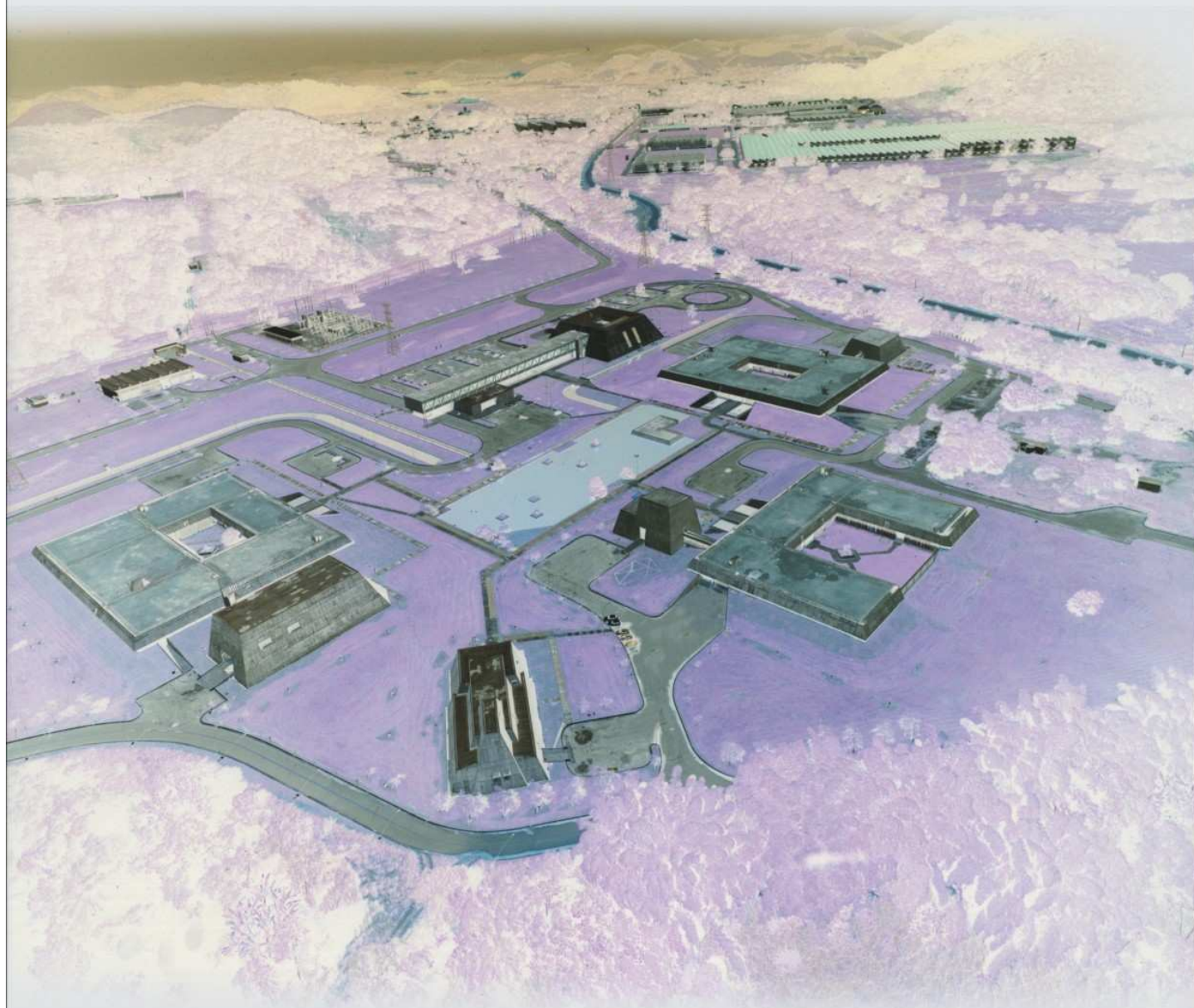


Relatório Final do Ensaio de Proficiência de Água – 4ª Rodada Medição de Ânions em Água Mineral



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA DE ÁGUA – 4ª RODADA

MEDIÇÃO DE ÂNIONS (CLORETO, FLUORETO E SULFATO) EM ÁGUA MINERAL

RELATÓRIO FINAL – Nº 002/11

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias
RJ – Brasil – CEP: 25250-020
E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Dameres da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Lilian da Silva (Inmetro/Dimci/Dquim)
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dquim)
Renata Souza e Silva (Inmetro/Dimci/Dquim)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Objetivos.....	3
3. Item de Ensaio.....	3
3.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio	3
3.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio.....	3
3.2.1. Homogeneidade	3
3.2.2. Estabilidade	3
3.2.3. Caracterização.....	4
3.3. Rastreabilidade dos resultados.....	4
4. Resultados dos Estudos de Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade.....	4
4.1. Homogeneidade	4
4.2. Estabilidade.....	5
4.3. Caracterização	6
4.4. Valores de Referência e Incerteza Expandida	6
5. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios.....	7
5.1. Índice z.....	7
5.2. Erro Normalizado.....	7
6. Métodos Utilizados pelos Laboratórios.....	8
7. Resultados dos Laboratórios Participantes	10
7.1. Avaliação do Desempenho dos Participantes	15
7.1.1. Índice z	15
7.1.2. Erro normalizado	18
8. Conclusão.....	22
9. Laboratórios Participantes.....	23
10. Referências Bibliográficas.....	25

1. Introdução

O Brasil é um país rico em águas subterrâneas, inclusive em regiões afetadas pela seca. É o sétimo produtor mundial de água mineral, com cerca de 10 bilhões de litros em 2007. Dados de 1995 mostraram 319 concessões de lavras existentes para exploração de fontes de água mineral em todo o território, obtidas junto ao Departamento Nacional de Produção Mineral do Ministério das Minas e Energia, órgão responsável pela regulamentação [1] e que em 2006, elevou-se para 814 [2].

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (ANVISA/MS) sob a Resolução nº 54/2000, entende-se por água mineral aquela obtida diretamente de fontes naturais ou artificialmente captada, de origem subterrânea, caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais (composição iônica) e pela presença de oligoelementos e outros constituintes. [3]

Diante da necessidade de se padronizar o aproveitamento das águas minerais utilizadas para a comercialização por meio do engarrafamento e para outros fins, foi assinado o Decreto-Lei, nº 7.841, publicado no Diário Oficial da União (DOU), de 20 de agosto de 1945, conhecido como “Código das Águas Minerais”, em vigor até hoje, com algumas alterações. [4].

A participação de laboratórios em ensaios de proficiência (EP) tem por finalidade a avaliação técnica da competência de seu desempenho. Com isso, os resultados obtidos servem para identificar fontes de erro do laboratório, verificando a qualidade das atividades desenvolvidas, assim como se constituem em uma ferramenta de melhoria e possibilitam a tomada de ações corretivas ou preventivas, sendo um dos itens necessários para a acreditação de ensaios pela norma NBR ISO/IEC 17025 [5].

Este relatório apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência de Água – 4ª rodada.

2. Objetivos

Este ensaio de proficiência teve como objetivo avaliar a competência técnica dos laboratórios no ensaio de quantificação de ânions em água mineral utilizando suas metodologias de rotina, proporcionando identificar fontes de erros, indicando ações corretivas ou preventivas e aumentando a confiabilidade dos resultados das medições.

3. Item de Ensaio

Garrafa de polipropileno contendo aproximadamente 100 mL de água mineral. Cada frasco foi devidamente identificado, contendo no rótulo nome do programa e número da rodada. Na ficha de inscrição, cada laboratório indicou entre os parâmetros desta rodada aquele(s) que iria(m) analisar. Cada participante recebeu uma amostra, independente da quantidade de ânions que iria analisar.

3.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio

As amostras de água mineral foram adquiridas comercialmente, transferidas para um frasco de polietileno de alta densidade de 50 L. A amostra foi fortificada com fluoreto, cloreto e sulfato e homogeneizada por 24 horas. O item de ensaio foi envasado, $22,0 \pm 1,0$ °C, em frascos de polipropileno contendo aproximadamente 100 mL da solução. Os itens de ensaio foram armazenados nas mesmas condições de envase até o envio aos laboratórios. Todas as medidas de segurança indispensáveis para a realização de trabalhos desta natureza foram adotadas.

3.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

Todos os estudos do item de ensaio do EP foram realizados pelo Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química (Labin/Dquim/Inmetro). Os estudos foram realizados de acordo com a ISO *Guide* 35 [6].

3.2.1. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado.

Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente 18 amostras do lote produzido e analisadas utilizando a técnica de cromatografia de íons, sob condições de aleatoriedade. A cada três amostras analisadas um controle foi utilizado com o objetivo de verificar flutuações no sistema cromatográfico que podem ocorrer ao longo das análises e a correção desta tendência está de acordo com o estabelecido na norma ASTM e-826 [7].

A análise da variância (ANOVA) com fator único foi utilizada para estimar a contribuição da incerteza referente à homogeneidade do lote produzido.

3.2.2. Estabilidade

O estudo de estabilidade avalia a capacidade do material de referência de manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado em condições especificadas.

A estabilidade do item de ensaio foi avaliada sob condições de transporte (curta duração) e armazenamento (longa duração). A estabilidade de longa duração foi avaliada no período de tempo compreendido após o preparo do item de ensaio e o prazo final de recebimento dos resultados pelos laboratórios participantes do EP. Para o estudo de estabilidade de longa duração foi adotado o modelo clássico.

Utilizou-se o modelo *isochronous* para realizar os estudos de estabilidade de curta duração, de forma a permitir que todas as medições fossem realizadas sob condições de repetitividade. A

cada semana dois frascos foram colocados na estufa sob estas condições e ao final do estudo todas as amostras foram analisadas em condições de repetitividade. Para calcular a contribuição da incerteza inerente à estabilidade de longa e curta duração foram utilizados os dados obtidos a partir da análise de resíduos dos dados.

3.2.3. Caracterização

Para a caracterização do material de referência foram escolhidos 3 frascos aleatoriamente e quantificada a concentração dos analitos de interesse pela técnica de cromatografia de íons. A estimativa da incerteza de medição está de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza da Medição [8], na qual foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização da amostra que incluem os padrões de calibração, a curva de calibração e a repetitividade.

3.3. Rastreabilidade dos resultados

Rastreabilidade metrológica é a uma propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de **calibrações**, cada uma contribuindo para a incerteza de medição [9].

Para a determinação dos parâmetros cloreto, fluoreto e sulfato foram utilizados métodos validados. Padrões com valores de referência certificados rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI), foram utilizados para preparar as curvas de calibração gravimetricamente.

4. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização

4.1. Homogeneidade

Nos ensaios realizados foi verificada a existência de valores aberrantes que interferem negativamente nos resultados. Estes, não são necessariamente valores errados, porém por serem diferentes fazem parte de outra população de dados. Esta avaliação utilizou o teste de Grubbs verificando a existência ou não de um valor disperso em cada extremidade do conjunto de dados.

A incerteza da homogeneidade (s_{bb}) é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas (MQ_{entre}) e dentro das garrafas (MQ_{dentro}), que é fornecido pelo teste de análise de variância.

O critério de avaliação para esta incerteza foi estabelecido de acordo com as características dos dados obtidos pela ANOVA, onde a variância entre amostras (MQ_{entre}) foi maior que a variância dentro de uma mesma amostra (MQ_{dentro}), calculada pela Equação 1.

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (1)$$

Onde:

s_{bb} = incerteza da homogeneidade do material;

MQ_{entre} = média quadrática entre as amostras;

MQ_{dentro} = média quadrática dentro da amostra;

n = número de replicatas.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados do estudo de homogeneidade para os parâmetros fluoreto, cloreto e sulfato.

Tabela 1 – Resultados do estudo de homogeneidade

Analito	Incerteza (mg·kg⁻¹)	Contribuição (%)
Cloreto	0,015	0,71
Fluoreto	0,010	0,96
Sulfato	0,015	0,78

4.2. Estabilidade

Para estimar a contribuição da incerteza inerente à estabilidade de curta e longa duração foram utilizados os dados obtidos pela análise de resíduo. Os resultados obtidos indicam que os parâmetros do item de ensaio são estáveis a 50 °C por no mínimo oito semanas. O estudo de estabilidade de longa duração (20 °C) foi realizado no transcorrer do EP e não foram detectadas alterações nos valores de referência.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados obtidos no estudo de estabilidade de curta e longa duração.

Tabela 2 – Resultados do estudo de estabilidade de curta duração

Analito	Incerteza (mg·kg⁻¹)	Contribuição (%)
Cloreto	0,023	1,08
Fluoreto	0,013	1,25
Sulfato	0,029	1,50

Tabela 3 – Resultados do estudo de estabilidade de longa duração

Analito	Incerteza (mg·kg⁻¹)	Contribuição (%)
Cloreto	0,040	1,89
Fluoreto	0,019	1,82
Sulfato	0,021	1,09

4.3. Caracterização

A Tabela 4 apresenta os resultados do estudo de caracterização dos parâmetros do item de ensaio e sua respectiva incerteza padrão combinada, utilizado neste EP.

Tabela 4 – Resultados da caracterização e incerteza padrão combinada do item de ensaio utilizado no EP.

Analito	Concentração (mg·kg ⁻¹)	u (mg·kg ⁻¹)	Contribuição (%)
Fluoreto	1,040	0,006	0,58
Cloreto	2,120	0,009	0,42
Sulfato	1,930	0,013	0,67

4.4. Valores de referência e incerteza expandida

A incerteza expandida é expressa como o produto da incerteza combinada ($u_{\text{água}}$) versus o fator de abrangência, que neste estudo é considerado igual a 2. Assim, a incerteza expandida é expressa como se segue:

$$U = u_{\text{água}} \cdot k \quad (2)$$

Onde:

U = incerteza expandida

$u_{\text{água}}$ = incerteza padrão combinada

$k = 2$ = fator de abrangência

A incerteza combinada para o material de referência da água é a raiz quadrada da soma quadrática das incertezas padrão da caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração. Assim, temos:

$$u_{\text{água}} = \sqrt{(u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2)} \quad (3)$$

Onde:

$u_{\text{água}}$ = incerteza padrão combinada

u_c = contribuição da incerteza padrão da caracterização

u_h = contribuição da incerteza padrão da homogeneidade

u_{ec} = contribuição da incerteza padrão da estabilidade de curta duração

u_{el} = contribuição da incerteza padrão da estabilidade de longa duração

A Tabela 5 apresenta os valores de cada analito com a sua incerteza expandida.

Tabela 5. Valores de referência e incertezas expandidas ($k=2$).

Analito	Valor de referência (mg·kg ⁻¹)	Incerteza (mg·kg ⁻¹)	(%)
Cloreto	2,12	0,10	4,71
Fluoreto	1,04	0,05	4,80
Sulfato	1,93	0,09	4,66

5. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios

5.1. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi utilizado o índice z (*z-score*) [10]. Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência. O índice z é calculado conforme a Equação 4.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (4)$$

Onde:

y_{ref} = valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

y_i = resultado médio das nove medições de um laboratório específico i;

s = valor da incerteza expandida, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro.

O critério de aceitação do índice z é:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

5.2. Erro Normalizado

Para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza de medição e o fator de abrangência (k), os quais eram opcionais, também foi utilizado o erro normalizado. Similar ao índice z, tal parâmetro também serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência, mas levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas [6]. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 5.

$$En_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (5)$$

Onde:

y_{ref} = valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

y_i = resultado médio das nove medições de um laboratório específico i;

U_{ref} = valor de incerteza expandida de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

U_i = valor de incerteza expandida informado por um laboratório específico i.

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|En| \leq 1$ Resultado Satisfatório

$|En| > 1$ Resultado Insatisfatório

6. Métodos Utilizados pelos Laboratórios

Neste EP cada laboratório participante utilizou o método de análise de sua escolha. Nas Tabelas 6, 7 e 8 são apresentados os métodos utilizados por cada participante para realizar as medições. **Cada laboratório está identificado apenas pela parte final do seu código de identificação.**

Tabela 6 – Técnica utilizada pelos participantes para análise de fluoreto.

Código do Laboratório	Técnica
F03	Cromatografia de íons
F07	Eletrodo de íon seletivo
F11	Eletrodo de íon seletivo
F30	Cromatografia de íons
F32	Colorimetria
F34	Eletrodo de íon seletivo
F35	Cromatografia de íons
F40	Cromatografia de íons
F41	Cromatografia de íons
F43	Eletrodo de íon seletivo
F49	Espectrofotometria UV/Vis
F53	Cromatografia de íons
F56	Potenciometria
F60	Cromatografia de íons
F76	Cromatografia de íons
F79	Cromatografia de íons
F84	Cromatografia de íons
F89	Potenciometria
F91	Cromatografia de íons
F97	Eletrodo de íon seletivo
F98	Cromatografia de íons

Tabela 7 – Técnica utilizada pelos participantes para análise de cloreto.

Código do Laboratório	Técnica
C05	Cromatografia de íons
C06	Cromatografia de íons
C13	Cromatografia de íons
C23	Potenciometria
C27	Titulometria
C54	Espectrofotometria UV/Vis
C58	Cromatografia de íons
C63	Cromatografia de íons
C64	Cromatografia de íons
C66	Cromatografia de íons
C67	Titulometria
C69	Cromatografia de íons
C80	Cromatografia de íons
C81	Cromatografia de íons
C83	Cromatografia de íons
C87	Cromatografia de íons
C88	Cromatografia de íons
C94	Cromatografia de íons

Tabela 8 – Técnica utilizada pelos participantes para análise de sulfato.

Código do Laboratório	Técnica
S08	Cromatografia de íons
S14	Cromatografia de íons
S20	Cromatografia de íons
S37	Cromatografia de íons
S38	Cromatografia de íons
S44	Cromatografia de íons
S45	Cromatografia de íons
S48	Cromatografia de íons
S50	Cromatografia de íons
S59	Cromatografia de íons
S61	Cromatografia de íons
S72	Cromatografia de íons
S73	Cromatografia de íons
S86	Espectrofotometria UV
S92	Cromatografia de íons

7. Resultados dos Laboratórios Participantes

Nas tabelas 9, 10 e 11 são apresentados os resultados das três alíquotas independentes analisadas pelos laboratórios participantes do EP, bem como o valor médio entre as análises e o coeficiente de variação para os analitos fluoreto, cloreto e sulfato, respectivamente. Os resultados apresentados nas tabelas estão com o número de algarismos significativos conforme solicitado no protocolo deste EP.

Tabela 9 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes – analito fluoreto.

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg·kg ⁻¹)			Média (mg·kg ⁻¹)	Coeficiente de Variação (%)
F03	1	1,04	1,08	1,07	1,07	1,05
	2	1,06	1,07	1,07		
	3	1,07	1,07	1,07		
F07	1	1,10	1,11	1,10	1,10	0,71
	2	1,11	1,10	1,11		
	3	1,09	1,09	1,10		
F11	1	1,00	1,00	1,00	1,00	0,72
	2	1,00	1,00	1,01		
	3	1,00	1,01	1,02		
F30	1	1,00	0,99	1,01	0,99	1,13
	2	0,99	0,99	1,01		
	3	0,99	0,98	0,98		
F32	1	1,39	1,17	0,95	1,20	11,73
	2	1,23	1,27	1,12		
	3	1,35	1,23	1,05		
F34	1	0,81	0,81	0,81	0,86	5,52
	2	0,92	0,92	0,92		
	3	0,86	0,86	0,86		
F35	1	1,23	1,23	1,23	1,24	1,19
	2	1,24	1,23	1,25		
	3	1,24	1,26	1,27		
F40	1	0,89	0,89	0,90	0,89	0,88
	2	0,89	0,88	0,89		
	3	0,88	0,90	0,90		
F41	1	0,23	0,24	0,25	0,23	8,29
	2	0,20	0,23	0,27		
	3	0,22	0,23	0,24		
F43	1	1,10	1,10	1,09	1,11	0,78
	2	1,11	1,11	1,11		
	3	1,11	1,12	1,11		
F49	1	0,99	0,97	0,98	0,99	1,58
	2	1,00	1,01	1,01		
	3	1,01	0,98	0,98		

Tabela 09 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes – analito fluoreto (*continuação*).

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg·kg ⁻¹)			Média (mg·kg ⁻¹)	Coeficiente de Variação (%)
F53	1	1,01	1,00	0,98	0,99	4,88
	2	0,95	0,95	1,04		
	3	0,91	1,04	1,05		
F56	1	0,98	0,98	0,98	0,97	0,51
	2	0,97	0,97	0,97		
	3	0,97	0,97	0,97		
F60	1	1,21	1,24	1,23	1,23	1,29
	2	1,23	1,25	1,24		
	3	1,23	1,24	1,20		
F76	1	1,05	1,11	1,14	1,06	3,87
	2	1,01	1,03	1,03		
	3	1,07	1,05	1,06		
F79	1	1,02	0,92	1,09	1,06	5,29
	2	1,08	1,08	1,09		
	3	1,08	1,09	1,06		
F84	1	0,96	0,96	0,96	0,96	0,46
	2	0,96	0,97	0,96		
	3	0,96	0,97	0,96		
F89	1	1,03	1,04	0,97	1,00	2,39
	2	1,01	0,99	1,00		
	3	1,01	0,97	1,01		
F91	1	1,03	1,05	1,05	1,05	1,04
	2	1,05	1,05	1,05		
	3	1,06	1,07	1,06		
F97	1	1,01	1,02	1,02	1,01	0,44
	2	1,01	1,01	1,01		
	3	1,01	1,01	1,01		
F98	1	1,14	1,12	1,14	1,12	3,01
	2	1,12	1,11	1,12		
	3	1,15	1,04	1,15		

Tabela 10 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes – analito cloreto

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg·kg ⁻¹)			Média (mg·kg ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)
C05	1	2,02	2,04	2,02	2,02	0,35
	2	2,02	2,02	2,02		
	3	2,03	2,02	2,02		
C06	1	2,58	2,59	2,61	2,62	1,26
	2	2,63	2,64	2,66		
	3	2,58	2,65	2,66		
C13	1	2,03	2,13	2,08	2,03	2,38
	2	1,99	1,99	2,01		
	3	2,00	1,99	2,02		

Tabela 10 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes – analito cloreto (*continuação*)

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg·kg ⁻¹)			Média (mg·kg ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)
C23	1	2,06	2,10	2,10	2,04	2,15
	2	1,98	2,01	2,01		
	3	2,01	2,04	2,08		
C27	1	14,97	15,96	14,97	15,30	3,24
	2	15,96	14,97	14,97		
	3	14,97	15,96	14,97		
C54	1	4,00	4,10	4,00	3,96	2,23
	2	4,00	4,00	3,90		
	3	3,90	3,90	3,80		
C58	1	1,79	1,84	1,83	1,82	1,60
	2	1,83	1,84	1,79		
	3	1,85	1,86	1,78		
C63	1	2,11	2,12	2,12	2,10	0,57
	2	2,10	2,10	2,10		
	3	2,09	2,09	2,09		
C64	1	1,87	1,77	1,89	1,79	5,41
	2	1,81	1,66	1,89		
	3	1,62	1,83	1,77		
C66	1	2,09	1,62	1,32	1,89	24,28
	2	2,59	1,57	2,12		
	3	2,44	1,35	1,87		
C67	1	2,50	2,50	2,49	2,55	1,83
	2	2,60	2,61	2,60		
	3	2,55	2,54	2,54		
C69	1	2,00	2,02	2,00	1,99	1,74
	2	1,99	2,01	1,99		
	3	1,99	1,90	1,99		
C80	1	2,12	2,11	2,12	2,12	0,55
	2	2,11	2,12	2,12		
	3	2,12	2,12	2,15		
C81	1	1,96	1,96	1,97	1,97	0,34
	2	1,96	1,97	1,97		
	3	1,97	1,97	1,98		
C83	1	2,26	2,32	2,31	2,30	0,78
	2	2,29	2,31	2,31		
	3	2,31	2,30	2,31		
C87	1	1,75	1,79	1,84	1,79	2,95
	2	1,87	1,79	1,71		
	3	1,74	1,77	1,84		
C88	1	1,47	1,48	1,47	1,49	0,81
	2	1,50	1,50	1,50		
	3	1,49	1,49	1,49		
C94	1	1,95	1,94	1,95	1,94	0,36
	2	1,94	1,95	1,94		
	3	1,94	1,95	1,93		

Tabela 11 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes – analito sulfato

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg.kg-1)			Média	Coeficiente de variação (%)
S08	1	2,20	2,28	2,27	2,26	1,05
	2	2,25	2,27	2,27		
	3	2,26	2,26	2,27		
S14	1	2,72	2,36	1,78	1,82	26,73
	2	1,85	1,23	2,02		
	3	1,34	1,44	1,65		
S20	1	2,13	2,13	2,14	2,13	0,47
	2	2,12	2,14	2,14		
	3	2,12	2,13	2,15		
S37	1	3,04	2,09	1,99	2,32	20,39
	2	2,45	1,94	3,19		
	3	2,03	2,09	2,08		
S38	1	2,98	3,01	3,03	3,01	1,65
	2	3,06	3,07	3,08		
	3	2,98	2,93	2,99		
S44	1	2,68	2,67	2,69	2,68	0,35
	2	2,68	2,66	2,68		
	3	2,68	2,68	2,69		
S45	1	2,11	2,10	2,08	2,07	2,05
	2	2,03	2,14	2,02		
	3	2,04	2,03	2,09		
S48	1	1,75	1,76	1,76	1,76	0,40
	2	1,75	1,75	1,75		
	3	1,76	1,76	1,77		
S50	1	2,00	2,01	2,02	2,01	0,35
	2	2,00	2,01	2,01		
	3	2,00	2,00	2,01		
S59	1	1,78	1,79	1,79	1,79	0,48
	2	1,77	1,80	1,78		
	3	1,79	1,79	1,79		
S61	1	2,21	2,26	2,21	2,19	2,06
	2	2,18	2,21	2,18		
	3	2,20	2,09	2,20		
S72	1	2,12	2,10	2,08	2,07	3,16
	2	2,15	1,92	2,04		
	3	2,06	2,05	2,09		
S73	1	2,07	2,06	2,07	2,07	0,24
	2	2,07	2,06	2,07		
	3	2,07	2,06	2,07		
S86	1	1,50	1,48	1,51	1,43	7,51
	2	1,28	1,28	1,30		
	3	1,51	1,49	1,51		
S92	1	2,10	2,08	2,10	2,12	1,04
	2	2,12	2,15	2,13		
	3	2,14	2,13	2,12		

Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentadas a média dos valores reportados pelos laboratórios, assim como o desvio padrão das medições de fluoreto, cloreto e sulfato, respectivamente. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha cinza representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ($Ref \pm U$). E a linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ($Ref \pm 2U$). A linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ($Ref \pm 3U$).

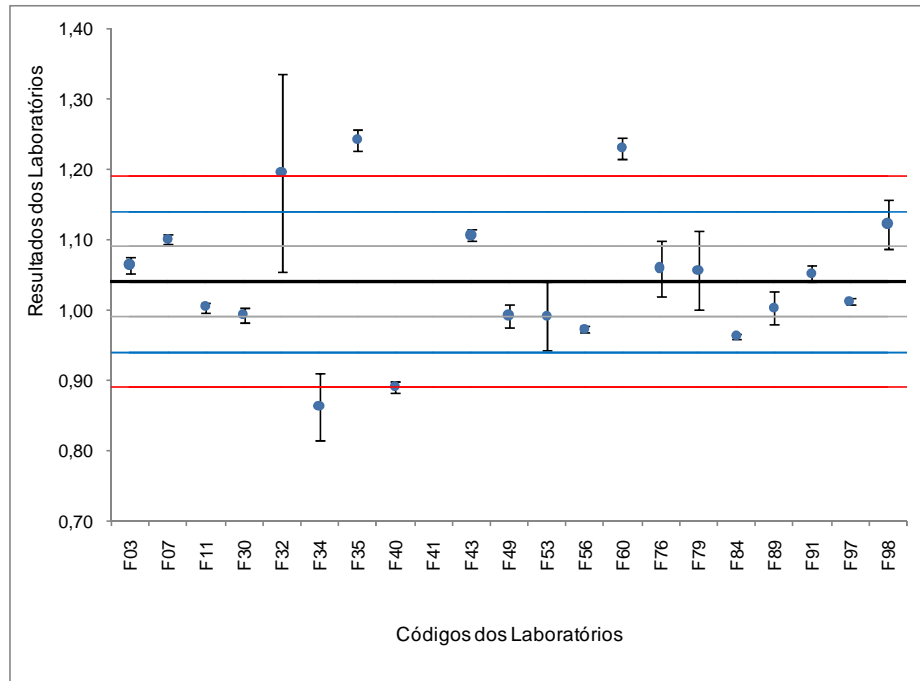


Figura 1. Resultado das medições realizadas pelos laboratórios participantes do EP – analito fluoreto.

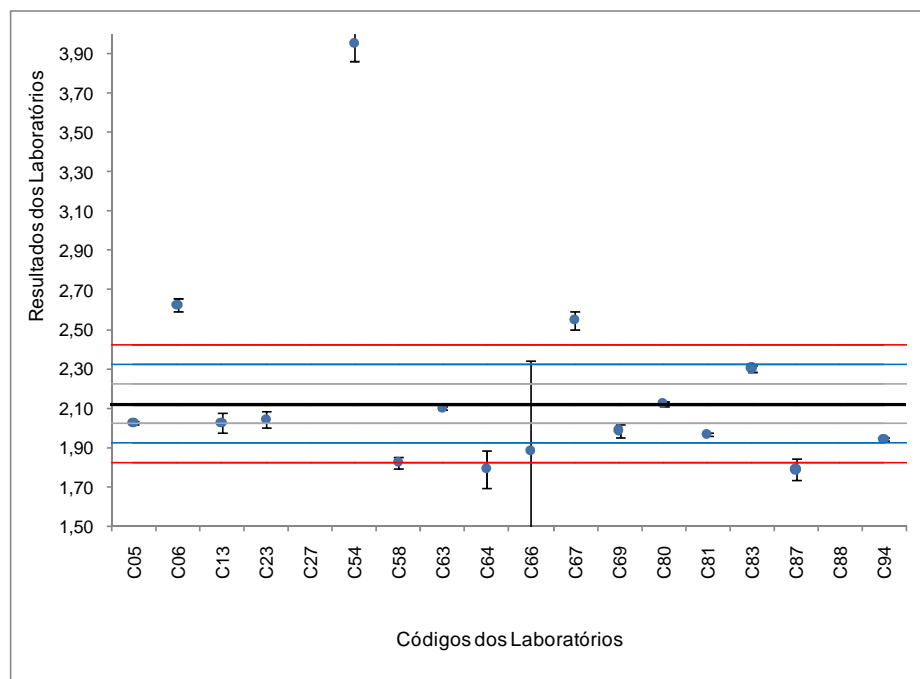


Figura 2. Resultado das medições realizadas pelos laboratórios participantes do EP – analito cloreto.

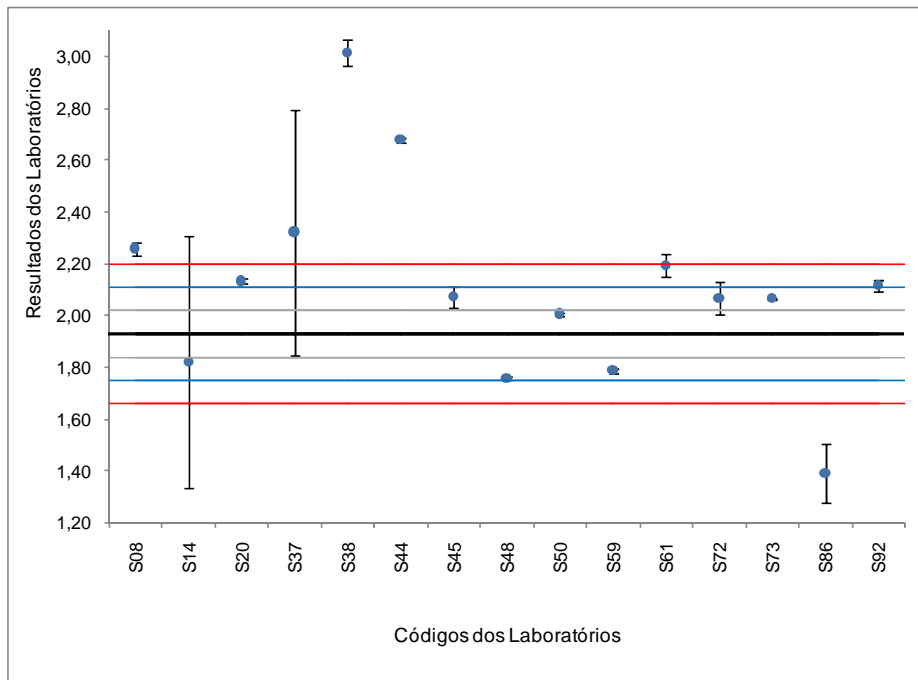


Figura 3. Resultado das medições realizadas pelos laboratórios participantes do EP – analito sulfato.

7.1. Avaliação de Desempenho dos Participantes

7.1.1. Índice z

Nas Tabelas 12, 13 e 14 são apresentados os valores do índice z calculado com base nos resultados reportados para os analitos fluoreto, cloreto e sulfato, respectivamente. Nas Figuras 4, 5 e 6 são apresentados graficamente o desempenho dos participantes.

Tabela 12 – Valores de índice z - ânion fluoreto.

Código do Laboratório	Índice z
F03	0,5
F07	1,2
F11	-0,7
F30	-0,9
F32	3,1*
F34	-3,5*
F35	4,0*
F40	-3,0*
F41	-16,1*
F43	1,3
F49	-1,0
F53	-1,0
F56	-1,3
F60	3,8*
F76	0,4
F79	0,3
F84	-1,5
F89	-0,7
F91	0,2
F97	-0,6
F98	1,7

* resultado insatisfatório

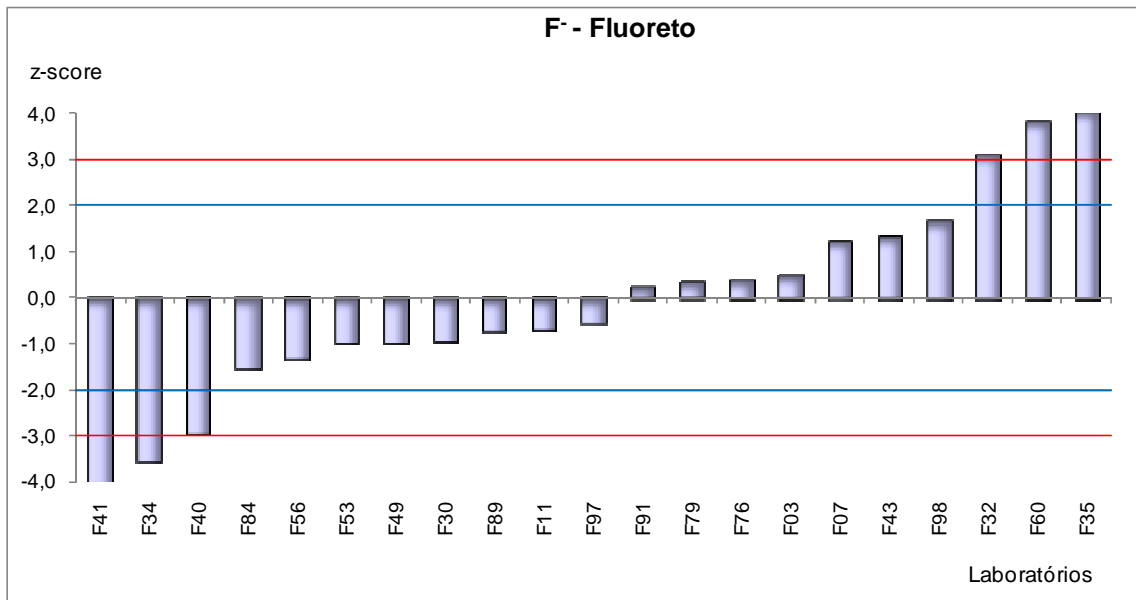


Figura 4 – Avaliação de desempenho pelo z-score - ânion fluoreto.

Através da análise dos gráficos do índice z para as medições de fluoreto, pode-se observar que:

- 15 (quinze) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.
- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios.

Tabela 13 – Valores de índice z - ânion cloreto

Código do Laboratório	Índice z
C05	-0,9
C06	5,0*
C13	-0,9
C23	-0,8
C27	131,8*
C54	18,4*
C58	-3,0*
C63	-0,2
C64	-3,3*
C66	-2,3**
C67	4,3*
C69	-1,3
C80	0,0
C81	-1,5
C83	1,8
C87	-3,3*
C88	-6,3*
C94	-1,8

* resultado insatisfatório

** resultado questionável

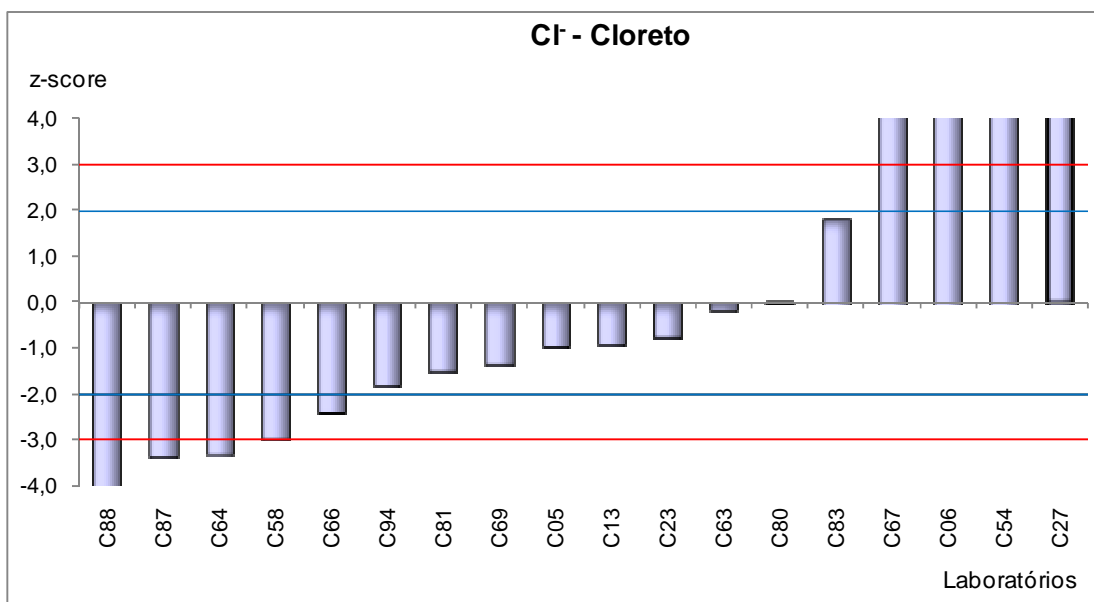


Figura 5 – Avaliação de desempenho pelo z-score - ânion cloreto.

Através da análise dos gráficos do índice z para as medições de cloreto, pode-se observar que:

- 9 (nove) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.
- 1 (um) laboratório apresentou resultado questionável.
- 8 (oito) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios.

O participante C82 reportou resultados para o ânion cloreto < LD do método utilizado e por conta disto seu desempenho não pode ser avaliado.

Tabela 14 – Valores de índice z - ânion sulfato.

Código do Laboratório	Índice z
S08	3,7*
S14	-1,2
S20	2,3**
S37	4,4*
S38	12,0*
S44	8,3*
S45	1,6
S48	-1,9
S50	0,9
S59	-1,6
S61	2,9**
S72	1,5
S73	1,5
S86	-6,0*
S92	2,1**

* resultado insatisfatório

** resultado questionável

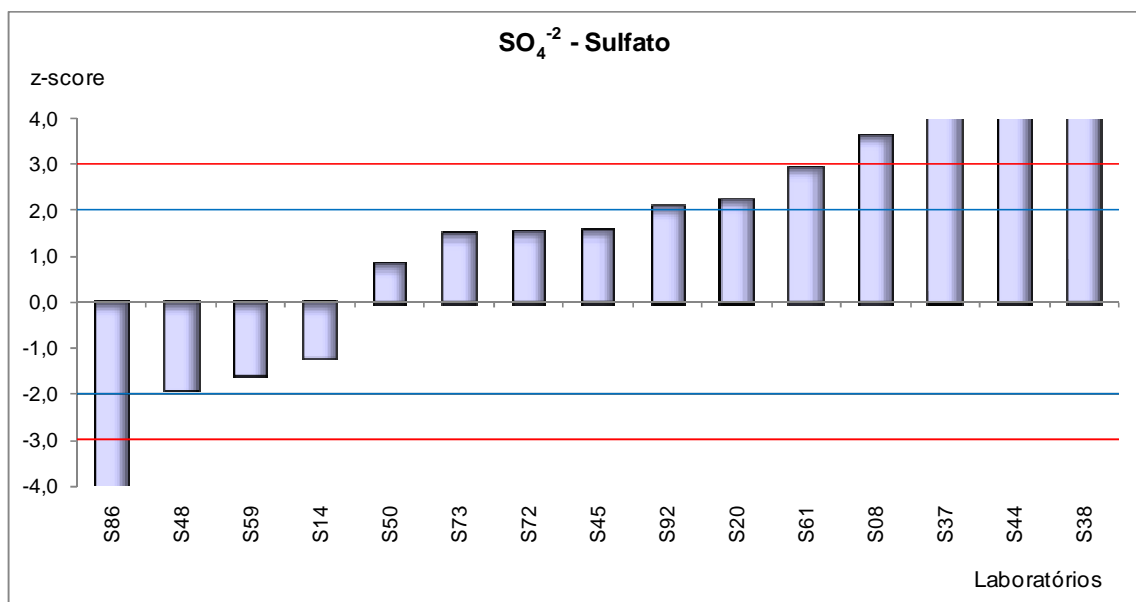


Figura 6 – Avaliação de desempenho pelo z-score - ânion sulfato.

Através da análise dos gráficos do índice z para as medições de sulfato, pode-se observar que:

- 7 (sete) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.
- 3 (três) laboratórios apresentaram resultados questionáveis.
- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios.

Cabe salientar que o z-score é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório participante fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

7.1.2. Erro normalizado

Para os laboratórios que informaram suas incertezas de medição e fatores de abrangência, seus desempenhos também foram avaliados através do cálculo de seus erros normalizados (En). Os valores obtidos são mostrados nas Tabelas 15, 16 e 17 e nas Figuras 7, 8 e 9.

Os participantes que reportaram incertezas expandidas com contribuição acima de 20% em relação aos valores de suas respectivas medições, não foram avaliados através do erro normalizado. A incerteza expandida reportada pelos participantes (F32, F60, C64, C66, S14 e S37) está superestimada e a avaliação dos participantes por esse critério levaria a um falso resultado satisfatório. Recomenda-se que os participantes revejam e identifiquem a(s) fonte(s) de erro(s).

Tabela 15 – Valores do erro normalizado - ânion fluoreto.

Código do Laboratório	En
F03	0,5
F11	-0,6
F30	-0,9
F32	N.A
F34	-3,3*
F40	-1,2*
F41	-14,2*
F43	1,2*
F49	-0,8
F53	-0,8
F56	-1,1*
F60	N.A
F76	0,4
F89	-0,3
F97	-0,6
F98	1,2*

* resultado insatisfatório

N.A = não avaliado

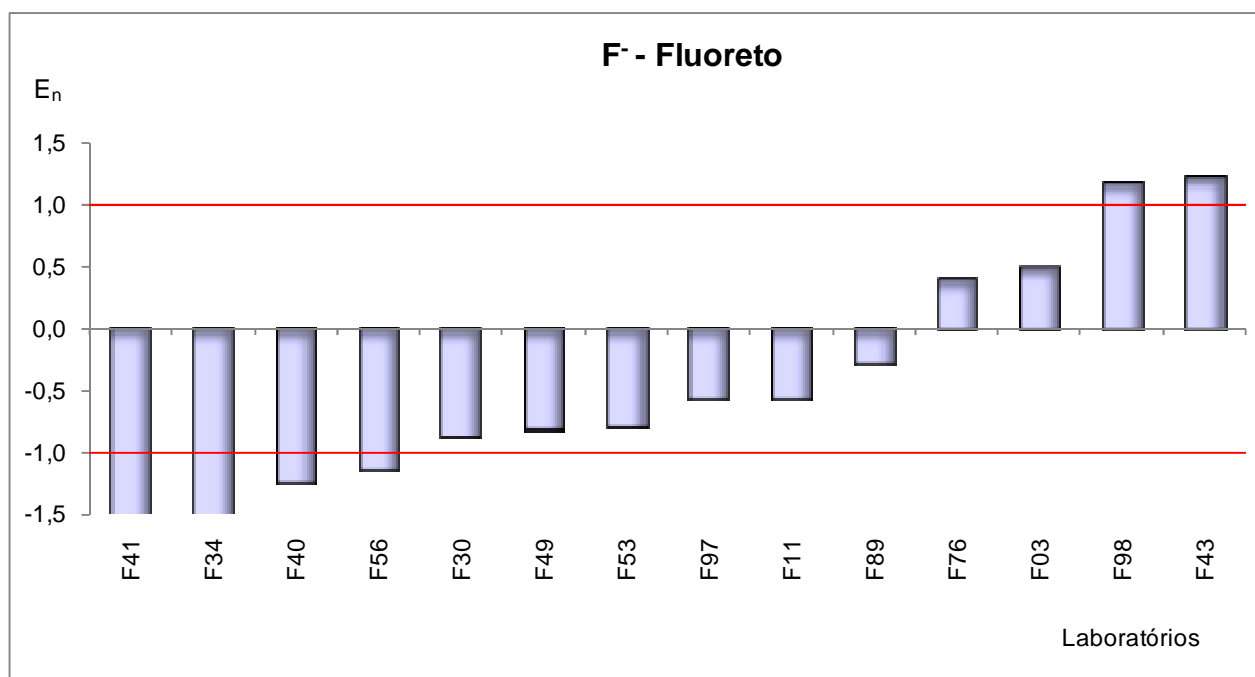


Figura 7 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - ânion fluoreto.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de fluoreto demonstrou que:

- 8 (oito) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.
- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios.

Tabela 16 – Valores do erro normalizado - ânion cloreto.

Código do Laboratório	En
C05	-0,9
C23	-0,4
C54	8,2*
C58	-1,1*
C63	-0,1
C64	N.A
C66	N.A
C69	-1,2*
C80	0,0
C83	1,8*
C87	-3,2*
C94	-1,2*

* resultado insatisfatório

N.A = não avaliado

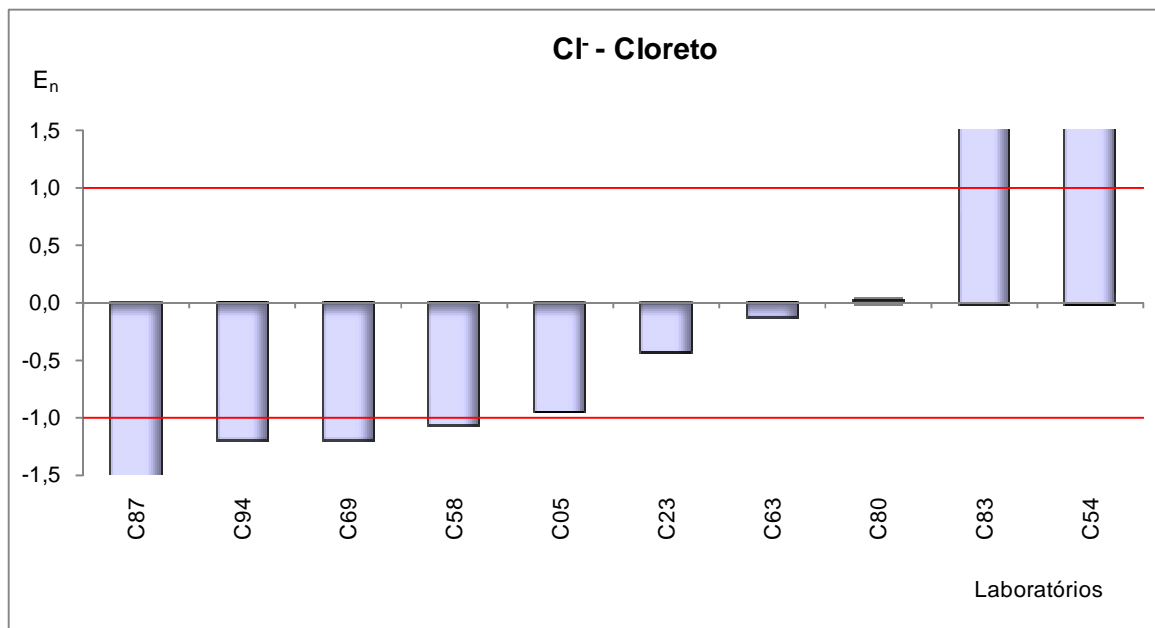


Figura 8 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - ânion cloreto.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de cloreto demonstrou que:

- 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.
- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios.

Tabela 17 – Valores do erro normalizado - ânion sulfato.

Código do Laboratório	En
S08	3,6*
S14	N.A
S20	0,9
S37	N.A
S44	2,4*
S50	0,3
S59	-1,0
S61	2,3*
S72	1,5*
S92	2,1*

* resultado insatisfatório

N.A = não avaliado

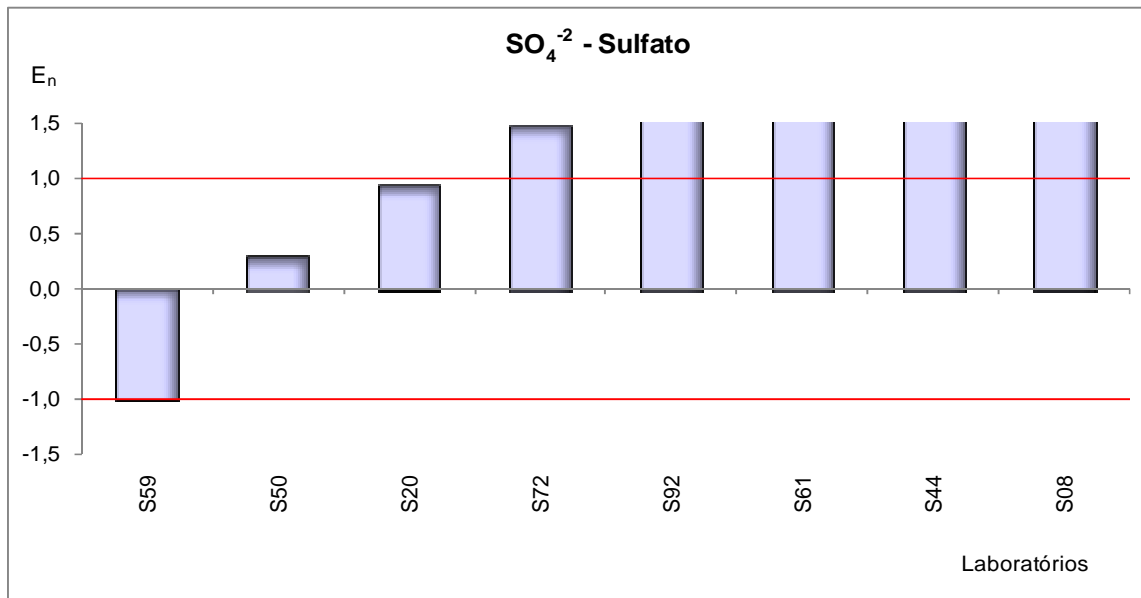


Figura 9 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - ânion sulfato.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de sulfato demonstrou que:

- 3 (três) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.
- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios.

8. Conclusão

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão (figuras 1, 2 e 3) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos laboratórios para a quantificação de fluoreto, cloreto e sulfato, respectivamente, estão bastante dispersas em relação ao valor de referência designado pelo Inmetro, evidenciando a necessidade do aumento da confiabilidade das medições para esses analitos em água mineral.

Recomenda-se que os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente o seu método de medição e/ou revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição.

Os resultados aqui reportados também evidenciam a carência da utilização de materiais de referência certificados para este tipo de análise o que, com certeza implicaria numa maior confiabilidade e exatidão das medições.

As diferenças entre os resultados reportados pelos laboratórios e os valores de referência evidenciam a importância da utilização de amostras com valores certificados em ensaios de proficiência.

Laboratórios acreditados devem reportar as incertezas de suas medições (Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025) contemplando todas as fontes de incertezas que possam influenciar o resultado de sua medição. Alguns participantes reportaram valores de incerteza aparentemente subestimados ou superestimados.

O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP, por constituir uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições dos laboratórios, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade.

9. Participantes

Vinte e nove laboratórios se inscreveram neste EP. No ato da inscrição os laboratórios informaram se iriam participar analisando 1, 2, ou 3 ânions. Dos vinte nove laboratórios, sete não enviaram resultados, totalizando 22 laboratórios participantes. Dos que enviaram resultados 18 analisaram o ânion cloreto, 21 analisaram o ânion Fluoreto e 15 analisaram o ânion Sulfato. Dos laboratórios envolvidos, apenas 14 laboratórios fizeram análise dos 3 ânions.

A identidade dos participantes em relação aos resultados do ensaio é confidencial, sendo conhecido apenas pelo responsável do laboratório e pela organização deste ensaio de proficiência. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 18. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 18: Laboratórios participantes.

Instituição	
1.	Araxá Ambiental Ltda
2.	Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
3.	Centerlab Ambiental Laboratório de Análise Ltda Laboratório Centerlab Ambiental
4.	Centro de Ecologia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul Laboratório Geral
5.	Centro de Pesquisa Agropecuária do Cerrado – EMBRAPA Laboratório de Química de Água
6.	Centro de Tecnologia Mineral – CETEM COAM/SCQ
7.	Companhia Catarinense de Água e Saneamento Laboratório Regional de Chapecó – CASAN
8.	CTC – Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises – CTC
9.	CTQ Análises Químicas e Ambientais S/S LTDA
10.	Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Águas
11.	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC Setor de Medições Ambientais - Laboratório de Água e Efluentes Líquidos
12.	Geochemical Technology Serviços Analíticos e Ambientais S/A Laboratório de Físico Química

13.	Instituto Adolfo Lutz Núcleo de Águas e Embalagens
14.	Instituto De Tecnologia Do Paraná Laboratório de Química Ambiental
15.	Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP Laboratório de Qualidade de Água
16.	Laboratórios Químicos e Metrológicos Quimlab Ltda Laboratórios Químicos e Metrológicos Quimlab Ltda
17.	LaborSolo do Brasil S/S Ltda – Divisão Industrial Laboratório de Análises Ambientais
18.	Operator Assessoria e Análises Ambientais Ltda Operator Lab.
19.	PUC-Rio Labspectro
20.	SABESP - Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Lab. Ens. Controle Qualidade de Água e Esgoto RGOC
21.	Tasqa Serviços Analíticos Ltda
22.	Universidade Federal de Santa Catarina Laboratório Central de Análises

Total de participantes: 22 laboratórios

10. Referências Bibliográficas

- [1] Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria Nacional de Minas e Metalurgia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário mineral brasileiro. Brasília, v. 25, 2005.
- [2] Dados Imprecisos não Permitem avaliação Correta do Mercado de Águas Minerais do Brasil. Revista Água & Vida, v. 9, n. 44, p. 20, nov. 2006.
- [3] ANVISA. Resolução número 54 de 15 de junho de 2000. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 13 de novembro 2009.
- [4] Brasil. Decreto-Lei n. 7.841 de 8 de agosto de 1945. Código de águas minerais. Diário Oficial da União, 20 ago 1945, p.194.
- [5] NBR ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, ABNT, 2005.
- [6] ISO/IEC GUIDE 35, “Reference materials, General and statistical principles for certification”, 2006.
- [7] ASTM E 826-85, Standard Practice for Testing Homogeneity of Materials for Development of Reference Materials (1997).
- [8] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, ABNT, Terceira Edição, 2003.
- [9] INMETRO. Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). 1ª Ed. Rio de Janeiro, 2009. 78 p.
- [10] ISO/IEC 17043, “Conformity assessment — General requirements for proficiency testing”, 2010.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br