

Relatório Final do Ensaio de  
Proficiência em Água - 5ª Rodada  
Medição de Metais em Água



Inmetro  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**PEP-Inmetro**

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ÁGUA – 5ª RODADA

## MEDIÇÃO DE METAIS EM ÁGUA

Período de inscrição: 06/10/14 a 17/10/14

### **RELATÓRIO FINAL Nº 004/15 – Revisão 01**

Este Relatório substitui e cancela o Relatório Final - Nº 004/15 – Revisão nº 00 de 27/Fevereiro/2015

#### **ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**



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

#### **COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO**

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/Dicep)  
Janaína Marques Rodrigues (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep) - Coordenador PEP-Inmetro  
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Viviane Silva de Oliveira Correa (Inmetro/Dimci/Dicep)

#### **COMITÊ TÉCNICO**

Emily Silva Dutra (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)  
Luiz Henrique da Conceição Leal (Inmetro/Dplan/Dgcor)  
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Thiago de Oliveira Araujo (Inmetro/Dimci/Dquim)

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Item de Ensaio.....	3
2.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio.....	3
2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio .....	4
2.2.1. Homogeneidade.....	4
2.2.2. Estabilidade .....	4
2.2.3. Caracterização.....	4
2.3. Rastreabilidade dos resultados .....	5
3. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização.....	5
3.1. Homogeneidade.....	5
3.2. Estabilidade de curta e longa duração .....	6
3.3. Valores de referência e incerteza expandida.....	6
4. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios.....	8
4.1. Erro Normalizado .....	9
4.2. Índice z.....	9
5. Métodos Utilizados pelos Laboratórios.....	10
6. Resultados dos Participantes.....	10
7. Análise das Incertezas Declaradas no Formulário de Resultados.....	19
8. Avaliação de Desempenho dos Participantes .....	20
8.1. Erro Normalizado .....	20
8.2. Índice z.....	24
9. Confidencialidade .....	27
10. Conclusões .....	28
11. Participantes .....	29
12. Referências Bibliográficas.....	31

## **1. Introdução**

A água é essencial para a sobrevivência de todos os organismos vivos. A água de baixa qualidade põe em risco a saúde humana. As atividades humanas bem como os processos naturais, podem alterar as características físico-química e biológica da água. Toda a água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade e está sujeita à vigilância da qualidade da água.

Deste modo, é importante a existência de laboratórios competentes para realizar análises em água. A participação de laboratórios em ensaios de proficiência (EP) tem por finalidade a avaliação técnica da competência. 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 [1].

Este EP teve como objetivo:

- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto;
- Identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza;
- Contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios;
- Contribuir para a melhoria contínua das técnicas de medição de cada laboratório.

Este relatório apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência de Água – 5ª rodada.

## **2. Item de Ensaio**

O item de ensaio é uma amostra de aproximadamente 200 mL de água contida num frasco de polietileno de alta densidade devidamente identificado, contendo no rótulo o nome do EP e o número da rodada.

### **2.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio**

O item de ensaio foi preparado a partir de água (tipo I) fortificada gravimetricamente com materiais de referência certificados. A solução foi acidificada com ácido nítrico de alta pureza e sua concentração final é de aproximadamente 1,5 % (v/v). O material de referência foi envasado em frasco de polietileno de alta densidade contendo aproximadamente 200 mL da solução. Os itens de ensaio foram armazenados nas mesmas condições de envase até o envio aos laboratórios ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Todas as medidas de segurança indispensáveis para a realização de trabalhos desta natureza foram adotadas.

A faixa de fração mássica esperada para cada analito encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Faixa de concentração esperada para cada analito.

<b>Metal</b>	<b>Faixa de fração mássica (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
As (Arsênio)	0,1 – 1,0
Cr (Cromo)	0,01 – 0,5
Pb (Chumbo)	0,1 – 1,0
Mn (Manganês)	0,01 – 0,5

O Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química do Inmetro foi responsável pela preparação, envase, caracterização e estudos de homogeneidade e estabilidade (conforme ISO Guia 35 [2]) das amostras que foram fornecidas como item de ensaio.

## **2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio**

Os estudos do item de ensaio do EP foram realizados pelo Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química (Labin/Dquim/Inmetro) de acordo com a ISO Guia 35.

### **2.2.1. 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 selecionados aleatoriamente 14 frascos e analisados em triplicata (total de 56 resultados para cada analito). A análise da variância (ANOVA) com fator único foi utilizada para estimar a contribuição da incerteza referente à homogeneidade do lote produzido.

### **2.2.2. 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 repetibilidade.

### **2.2.3. Caracterização**

O valor de propriedade designado foi baseado na combinação dos resultados obtidos no preparo gravimétrico do lote de amostra e na determinação por ICP OES. Para a determinação por ICP OES foram escolhidos 03 frascos aleatoriamente e quantificada a fração mássica dos analitos de

interesse. A estimativa da incerteza de medição está de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza da Medição [3], na qual foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização da amostra que incluem os padrões de calibração, a curva de calibração e a repetibilidade [4].

### 2.3. 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.

Para a determinação dos analitos As, Cr, Mn e Pb foram utilizados os resultados do preparo gravimétrico da amostra, constituída de materiais de referência certificados, e avaliação da amostra através de métodos validados de calibração externa. Padrões com valores de referência certificados rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI), foram utilizados para preparar gravimetricamente as curvas de calibração.

Todas as medições realizadas nesse EP são rastreáveis aos certificados de balanças DIMCI 2343/2014 e DIMCI 2344/2014, e aos padrões listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rastreabilidade dos padrões utilizados.

Analito	MRC	Produtor	Lote
As (Arsênio)	SRM 3103a	NIST	100818
Cr (Cromo)	SRM 3112a	NIST	030730
Pb (Chumbo)	SRM 3132	NIST	050429
Mn (Manganês)	SRM 3128	NIST	101026

## 3. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização

### 3.1. Homogeneidade

As análises do estudo de homogeneidade foram realizadas por ICP OES. A avaliação da homogeneidade foi realizada por meio da análise de variância fator único (ANOVA). A incerteza da não homogeneidade foi calculada em função dos valores da média quadrática entre as garrafas ( $MQ_{entre}$ ), dentro das garrafas ( $MQ_{dentro}$ ) e graus de liberdade dentro das garrafas ( $gl_{dentro}$ ), que são fornecidos pelo ANOVA. Para o cálculo, foram utilizadas as Equações 1 e 2 que fornecem o desvio-padrão entre garrafas ou incerteza da homogeneidade ( $s_{entre}$ ), no entanto apenas o resultado da equação que confere a maior incerteza foi computado:

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

$$S_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{dentro}}} \quad (2)$$

Onde:

$MQ_{entre}$  = média quadrática entre garrafas;

$MQ_{dentro}$  = média quadrática dentro das garrafas;

$n$  = número de replicatas das amostras;

$gl_{dentro}$  = graus de liberdade dentro das garrafas.

Além disso, a contribuição percentual ( $\%_{homog}$ ) da incerteza da homogeneidade também foi calculada (Equação 3).

$$\%_{homog} = \left( \frac{U_{homog}}{MédiaGeral} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

$U_{homog}$  = incerteza da homogeneidade;

$\%_{homog}$  = contribuição percentual da incerteza da homogeneidade.

### **3.2. Estabilidade de curta e longa duração**

A avaliação da estabilidade das amostras foi realizada para todos os parâmetros analisados neste EP e determinada estatisticamente por meio de regressão linear aplicada aos resultados das medições. O valor de  $p$ , probabilidade obtida da regressão, foi utilizado como critério de decisão para avaliar a estabilidade dos parâmetros. Para valores de  $p$  maiores que 0,05 o parâmetro foi considerado estável com um nível de confiança equivalente a 95%.

A incerteza de cada parâmetro foi calculada através da Equação 4, multiplicando-se o desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta ou longa duração pelo tempo de estudo do material. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade também foi calculada.

$$u_{est} = s(b1) \cdot t \quad (4)$$

Onde:

$s(b1)$  = desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta ou longa duração;

$t$  = tempo de estudo (dias).

### **3.3. Valores de referência e incerteza expandida**

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

$$U = u_{água} \cdot k \quad (5)$$

Onde:

$U$  = incerteza expandida;

$U_{\text{água}}$  = incerteza-padrão combinada;

$k = 2$  = fator de abrangência.

A incerteza combinada para cada analito é a raiz quadrada da soma quadrática das incertezas-padrão da caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração. Assim, temos:

$$U_{\text{água}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2} \quad (6)$$

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.

As Tabelas, 3, 4, 5 e 6 apresentam os valores de referência designados para os analitos As, Cr, Pb e Mn e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para  $k=2$ , com um nível de confiança de aproximadamente 95%) também são apresentadas.

Tabela 3 - Estudos de certificação - Valor de referência para As e suas respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

<b>Estudo</b>	<b>As (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão (mg/kg)</b>
Caracterização	0,8882	0,0086
Homogeneidade	-	0,0052
Estabilidade de curta duração	-	0,0053
Estabilidade de longa duração	-	0,011
	<b>As (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão combinada <math>u_{\text{comb}}</math> (mg/kg)</b>
Valor de referência	0,888	0,0155
Incerteza Expandida (mg/kg)	0,031	$k = 2; 95\%$



Tabela 4 - Estudos de certificação - Valor de referência para Cr e suas respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

<b>Estudo</b>	<b>Cr (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão (mg/kg)</b>
Caracterização	0,0741	0,00089
Homogeneidade	-	0,00031
Estabilidade de curta duração	-	0,00041
Estabilidade de longa duração	-	0,00094
	<b>Cr (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão combinada <math>u_{comb}</math> (mg/kg)</b>
Valor de referência	0,0741	0,0014
Incerteza Expandida (mg/kg)	0,0028	$k = 2; 95\%$

Tabela 5 - Estudos de certificação - Valor de referência para Pb e suas respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

<b>Estudo</b>	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão (mg/kg)</b>
Caracterização	0,486	0,0092
Homogeneidade	-	0,0017
Estabilidade de curta duração	-	0,0028
Estabilidade de longa duração	-	0,0063
	<b>Pb (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão combinada <math>u_{comb}</math> (mg/kg)</b>
Valor de referência	0,486	0,0115
Incerteza Expandida (mg/kg)	0,023	$k = 2; 95\%$

Tabela 6 - Estudos de certificação - Valor de referência para Mn e suas respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

<b>Estudo</b>	<b>Mn (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão (mg/kg)</b>
Caracterização	0,1031	0,00082
Homogeneidade	-	0,00024
Estabilidade de curta duração	-	0,00056
Estabilidade de longa duração	-	0,0011
	<b>Mn (mg/kg)</b>	<b>Incerteza-padrão combinada <math>u_{comb}</math> (mg/kg)</b>
Valor de referência	0,1031	0,0015
Incerteza Expandida (mg/kg)	0,0030	$k = 2; 95\%$

#### **4. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios**

Para os laboratórios acreditados ou em fase de acreditação foi utilizado o erro normalizado ( $E_n$ ) para a avaliação de desempenho, já que eles devem informar a incerteza expandida ( $U$ ) de suas medições e o fator de abrangência ( $k$ ). Para os demais laboratórios foi utilizado o índice  $z$  (z-score) para a avaliação de desempenho. Tanto o erro normalizado ( $E_n$ ) quanto o índice  $z$  estão descritos no Anexo B da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 [5].

Nota: Caso algum laboratório que não seja acreditado ou que não esteja em fase de acreditação, mas que nos informe a incerteza expandida ( $U$ ) de suas medições e o fator de abrangência ( $k$ ), a avaliação de desempenho será realizada através do erro normalizado ( $E_n$ ).

#### 4.1. Erro Normalizado

Este parâmetro serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado, levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 7.

$$E_{ni} = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (7)$$

Onde:

$y_i$ : é a média das três medições do i-ésimo participante;

$y_{ref}$ : é o valor designado deste EP, que foi considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência (Labin/Dquim/Inmetro);

$U_{ref}$ : é o valor da incerteza expandida de  $y_{ref}$  obtida pelo (Labin/Dquim/Inmetro);

$U_i$ : valor da incerteza expandida de  $y_i$  obtida pelo i-ésimo participante.

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|E_n| \leq 1,0$  indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

$|E_n| > 1,0$  indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

#### 4.2. Índice z

O índice (z) representa uma medida da distância do resultado apresentado por um laboratório específico em relação ao valor designado do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado. O índice z foi calculado conforme a Equação 8.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (8)$$

Onde:

$x_i$ : é a média das três medições do i-ésimo participante;

$X$ : é o valor designado deste EP, que foi considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência (Labin/Dquim/Inmetro);

$\hat{\sigma}$ : é o desvio-padrão para o ensaio de proficiência, que neste EP foi considerado o valor da incerteza expandida de  $y_{ref}$  obtida pelo (Labin/Dquim/Inmetro).

A interpretação do valor do índice z está descrita abaixo:

$|z| \leq 2,0$  - indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

$2,0 < |z| \leq 3,0$  - indica desempenho “questionável” e gera um sinal de alerta;

$|z| > 3,0$  - indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

## 5. Métodos Utilizados pelos Laboratórios

Neste EP cada laboratório participante utilizou o método de análise de sua escolha. Nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 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.**

Os participantes de códigos As129 e Pb034 enviaram dois arquivos de resultados sendo que foram utilizados equipamentos diferentes, porém, a coordenação do EP considerou apenas o primeiro resultado recebido.

O participante de código Cr027 reportou o resultado como “n.d”. Nesse caso não foi avaliado o desempenho do participante.

## 6. Resultados dos Participantes

Nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 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 As, Cr, Mn e Pb, respectivamente. Conforme estabelecido no protocolo do EP, os resultados (concentração dos analitos) deveriam ser reportados pelo laboratório em mg/kg e com três casas decimais.

Tabela 7 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Arsênio.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
As008	1	1,034	1,077	1,033	0,994	2,78	0,114	ET AAS
	2	1,009	1,003	1,004				
	3	0,924	0,923	0,943				
As015	1	0,894	0,889	0,893	0,875	2,45	0,0542	ICP OES
	2	0,894	0,896	0,887				
	3	0,822	0,842	0,855				
As022	1	0,676	0,689	0,715	0,696	2	0,00005	ICP OES
	2	0,667	0,694	0,712				
	3	0,653	0,710	0,746				
As026	1	1,82	2,65	2,14	2,219	-	-	AAS
	2	1,84	2,68	2,14				
	3	1,82	2,64	2,21				
As044	1	0,938	0,983	0,960	1,020	2	0,2	ICP OES
	2	1,041	1,069	1,055				
	3	0,997	1,070	1,064				
As046	1	0,835	0,838	0,840	0,843	2	0,01	ICP OES
	2	0,840	0,841	0,843				
	3	0,850	0,848	0,849				
As053	1	1,002	0,968	1,014	0,988	2	0,05	MP-AES
	2	0,986	0,994	0,995				
	3	0,975	0,971	0,983				
As059	1	0,787	0,790	0,796	0,793	-	-	ICP OES
	2	0,789	0,795	0,805				
	3	0,787	0,785	0,803				
As060	1	0,801	0,826	0,779	0,831	2	0,066	ICP OES
	2	0,843	0,865	0,839				
	3	0,841	0,820	0,867				

Tabela 7 (continuação) – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Arsênio.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
As061	1	0,794	0,824	0,835	0,823	2	0,020	HG-ICP OES
	2	0,853	0,863	0,722				
	3	0,871	0,819	0,827				
As062	1	0,258	0,247	0,26	0,254	-	-	HG-ICP OES
	2	0,255	0,25	0,249				
	3	0,253	0,254	0,256				
As065	1	0,953	0,953	0,953	0,943	2	0,0000007	ICP OES
	2	0,943	0,943	0,943				
	3	0,933	0,933	0,933				
As066	1	0,912	0,868	0,874	0,869	2	0,013	ICP-MS
	2	0,857	0,873	0,839				
	3	0,877	0,864	0,859				
As077	1	0,915	0,918	0,910	0,915	2	0,02	ICP OES
	2	0,919	0,922	0,911				
	3	0,911	0,909	0,924				
As082	1	0,868	0,866	0,869	0,867	2	0,057	ICP OES
	2	0,865	0,864	0,866				
	3	0,868	0,867	0,867				
As118	1	0,896	0,896	0,896	0,909	1,96	0,0048	ICP OES
	2	0,916	0,893	0,912				
	3	0,938	0,915	0,915				
As129	1	0,982	0,992	0,994	0,981	-	-	HG-AAS
	2	0,971	0,961	0,972				
	3	0,991	0,998	0,971				
As133	1	0,867	0,867	0,867	0,880	2	0,014	HG-AAS
	2	0,917	0,917	0,917				
	3	0,857	0,857	0,857				
As136	1	0,794	0,800	0,835	0,807	-	-	ICP OES
	2	0,811	0,807	0,810				
	3	0,805	0,825	0,780				
As138	1	0,744	0,748	0,746	0,744	2	0,072	ICP OES
	2	0,729	0,724	0,734				
	3	0,756	0,745	0,768				
As147	1	0,842	0,849	0,832	0,845	2,896	0,008	ICP OES
	2	0,848	0,844	0,852				
	3	0,849	0,856	0,833				
As148	1	0,772	0,765	0,797	0,774	2	0,03	ET-AAS
	2	0,781	0,792	0,74				
	3	0,78	0,763	0,779				
As153	1	0,895	0,896	0,888	0,892	3,18	0,019	ICP OES
	2	0,892	0,888	0,886				
	3	0,891	0,897	0,896				
As155	1	0,796	0,776	0,787	0,821	2	0,081	ICP OES
	2	0,846	0,855	0,873				
	3	0,827	0,832	0,801				
As182	1	0,862	0,862	0,867	0,867	2	0,00005	ICP OES
	2	0,881	0,862	0,869				
	3	0,86	0,873	0,865				
As183	1	0,845	0,879	0,882	0,877	2	0,05	HG-AAS
	2	0,863	0,883	0,895				
	3	0,869	0,874	0,901				
As187	1	0,644	0,627	0,644	0,646	2	0,00024	AAS
	2	0,656	0,664	0,626				
	3	0,655	0,667	0,633				
As192	1	0,858	0,880	0,862	0,859	2,18	0,024	ICP OES
	2	0,852	0,853	0,856				
	3	0,851	0,858	0,865				
As199	1	0,901	0,901	0,904	0,910	2	0,026	ICP OES
	2	0,929	0,913	0,928				
	3	0,913	0,908	0,894				

Tabela 8 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Cromo.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Cr006	1	0,108	0,136	0,108	0,120	2	0,01	AAS
	2	0,136	0,108	0,136				
	3	0,136	0,108	0,108				
Cr012	1	0,077	0,075	0,076	0,076	2	0,0079	ICP OES
	2	0,077	0,078	0,077				
	3	0,076	0,075	0,076				
Cr021	1	0,075	0,074	0,076	0,075	2	0,00005	ICP OES
	2	0,075	0,074	0,074				
	3	0,075	0,075	0,075				
Cr027	1	nd	nd	nd	-	---	---	AAS
	2	nd	nd	nd				
	3	nd	nd	nd				
Cr039	1	0,106	0,105	0,107	0,102	2,57	0,007	ET-AAS
	2	0,100	0,100	0,098				
	3	0,100	0,100	0,100				
Cr040	1	0,086	0,086	0,085	0,086	2,896	0,0006	ICP OES
	2	0,087	0,086	0,086				
	3	0,087	0,086	0,086				
Cr045	1	0,065	0,064	0,065	0,065	1,73	4,005	AAS
	2	0,064	0,066	0,065				
	3	0,065	0,065	0,066				
Cr048	1	0,074	0,073	0,073	0,074	2	0,034	ICP OES
	2	0,072	0,076	0,077				
	3	0,074	0,074	0,077				
Cr050	1	0,073	0,074	0,073	0,074	2	0,00005	ICP OES
	2	0,076	0,073	0,072				
	3	0,075	0,075	0,074				
Cr063	1	0,069	0,069	0,069	0,070	2	0,0024	ICP OES
	2	0,070	0,070	0,070				
	3	0,070	0,070	0,070				
Cr067	1	0,019	0,012	0,014	0,012	2	0,006	HR-CS-AAS
	2	0,013	0,011	0,012				
	3	0,010	0,009	0,008				
Cr070	1	0,071	0,072	0,071	0,071	2	0,035	ICP OES
	2	0,073	0,072	0,072				
	3	0,071	0,071	0,070				
Cr079	1	0,080	0,080	0,084	0,072	2	0,002	ICP OES
	2	0,066	0,084	0,066				
	3	0,065	0,063	0,064				
Cr084	1	0,060	0,062	0,061	0,060	2,57	0,008	ICP OES
	2	0,059	0,060	0,060				
	3	0,059	0,060	0,060				
Cr085	1	0,059	0,060	0,060	0,060	---	---	ICP OES
	2	0,060	0,059	0,061				
	3	0,058	0,062	0,059				
Cr092	1	0,066	0,066	0,066	0,064	2,28	0,0009	AAS
	2	0,063	0,064	0,062				
	3	0,062	0,061	0,063				
Cr098	1	0,052	0,051	0,051	0,051	3,18	0,001	ICP OES
	2	0,051	0,051	0,051				
	3	0,051	0,052	0,051				
Cr101	1	0,078	0,077	0,076	0,077	2	0,02	ICP OES
	2	0,076	0,078	0,077				
	3	0,076	0,078	0,078				
Cr104	1	0,072	0,072	0,073	0,072	2	0,01	MP-AES
	2	0,072	0,072	0,072				
	3	0,072	0,072	0,072				

Tabela 8 (continuação) – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Cromo.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Cr107	1	0,07	0,06	0,08	0,074	2	0,04	Vis
	2	0,07	0,08	0,07				
	3	0,08	0,08	0,08				
Cr121	1	0,091	0,091	0,091	0,091	2	0,00032	ICP OES
	2	0,091	0,091	0,091				
	3	0,091	0,091	0,091				
Cr123	1	0,071	0,073	0,072	0,073	2	0,002	ICP OES
	2	0,072	0,071	0,074				
	3	0,074	0,076	0,073				
Cr124	1	0,076	0,076	0,076	0,077	2,1	0,0043	ICP OES
	2	0,078	0,078	0,077				
	3	0,076	0,077	0,079				
Cr127	1	0,086	0,085	0,087	0,086	---	---	ICP OES
	2	0,084	0,085	0,086				
	3	0,087	0,086	0,086				
Cr130	1	0,066	0,067	0,067	0,070	2	0,7	ICP OES
	2	0,071	0,071	0,071				
	3	0,073	0,072	0,073				
Cr139	1	0,061	0,062	0,063	0,063	2	0,004	AAS
	2	0,062	0,061	0,062				
	3	0,062	0,064	0,067				
Cr152	1	0,074	0,073	0,074	0,074	2	0,017	ICP OES
	2	0,075	0,076	0,074				
	3	0,073	0,073	0,074				
Cr159	1	0,066	0,065	0,065	0,065	2	0,007	ICP OES
	2	0,065	0,064	0,065				
	3	0,066	0,065	0,064				
Cr160	1	0,078	0,083	0,083	0,078	2	0,009	AAS
	2	0,068	0,083	0,073				
	3	0,068	0,093	0,073				
Cr161	1	0,057	0,057	0,059	0,057	1,96	0,00033	ICP OES
	2	0,058	0,057	0,058				
	3	0,056	0,057	0,056				
Cr164	1	0,069	0,069	0,058	0,065	1,98	0,004	AAS
	2	0,068	0,068	0,058				
	3	0,070	0,069	0,059				
Cr169	1	0,080	0,079	0,078	0,080	2	0,008	ICP OES
	2	0,082	0,082	0,083				
	3	0,079	0,079	0,078				
Cr170	1	0,085	0,084	0,086	0,085	2	0,001	ICP-MS
	2	0,087	0,087	0,086				
	3	0,086	0,085	0,083				
Cr181	1	0,049	0,049	0,069	0,047	2	0,00005	Vis
	2	0,049	0,049	0,049				
	3	0,039	0,039	0,029				

Tabela 9 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Chumbo.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Pb001	1	0,491	0,493	0,501	0,496	2	0,00005	ICP OES
	2	0,5	0,493	0,497				
	3	0,498	0,499	0,495				
Pb004	1	0,602	0,602	0,602	0,585	2	0,00021	ICP OES
	2	0,582	0,582	0,582				
	3	0,572	0,572	0,572				

Tabela 9 (continuação 1) – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Chumbo.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Pb020	1	0,549	0,561	0,543	0,552	---	---	ICP OES
	2	0,551	0,549	0,552				
	3	0,55	0,56	0,55				
Pb023	1	0,483	0,477	0,478	0,481	2,03	0,053	AAS
	2	0,477	0,481	0,482				
	3	0,480	0,485	0,483				
Pb030	1	0,481	0,476	0,481	0,483	---	---	ICP OES
	2	0,481	0,480	0,492				
	3	0,482	0,483	0,489				
Pb032	1	0,421	0,42	0,416	0,423	2	0,035	ICP OES
	2	0,436	0,424	0,436				
	3	0,420	0,416	0,419				
Pb034	1	0,487	0,474	0,451	0,474	---	---	ET-AAS
	2	0,491	0,471	0,471				
	3	0,470	0,475	0,475				
Pb035	1	0,480	0,472	0,470	0,476	1,73	0,183	AAS
	2	0,479	0,476	0,480				
	3	0,475	0,477	0,476				
Pb047	1	0,432	0,402	0,433	0,422	---	---	AAS
	2	0,430	0,401	0,433				
	3	0,431	0,404	0,434				
Pb052	1	0,489	0,482	0,477	0,495	2	0,012	ICP-MS
	2	0,524	0,526	0,505				
	3	0,484	0,485	0,487				
Pb055	1	0,478	0,475	0,479	0,473	2	0,02	MP-AES
	2	0,469	0,469	0,470				
	3	0,476	0,469	0,470				
Pb064	1	0,434	0,445	0,442	0,433	2,18	0,017	ICP OES
	2	0,432	0,429	0,430				
	3	0,425	0,432	0,431				
Pb072	1	0,475	0,475	0,475	0,472	2	0,016	ICP OES
	2	0,482	0,482	0,482				
	3	0,460	0,460	0,460				
Pb074	1	0,514	0,516	0,511	0,513	3,18	0,011	ICP OES
	2	0,516	0,514	0,514				
	3	0,510	0,514	0,511				
Pb087	1	0,461	0,457	0,443	0,460	1,96	0,016	ET-AAS
	2	0,465	0,454	0,465				
	3	0,463	0,460	0,472				
Pb117	1	0,500	0,493	0,494	0,502	2	0,085	ICP OES
	2	0,488	0,532	0,539				
	3	0,492	0,491	0,492				
Pb120	1	0,408	0,413	0,434	0,392	2,57	0,055	ET-AAS
	2	0,359	0,364	0,364				
	3	0,391	0,401	0,394				
Pb132	1	0,434	0,443	0,456	0,437	2	0,002	ICP OES
	2	0,466	0,466	0,450				
	3	0,411	0,375	0,430				
Pb137	1	0,451	0,445	0,443	0,450	1,96	0,0019	ICP OES
	2	0,446	0,459	0,450				
	3	0,455	0,446	0,453				
Pb141	1	0,496	0,49	0,483	0,484	2	0,018	AAS
	2	0,494	0,49	0,483				
	3	0,476	0,472	0,473				
Pb142	1	0,520	0,520	0,521	0,503	2,45	0,04958	ICP OES
	2	0,513	0,515	0,514				
	3	0,467	0,474	0,479				

Tabela 9 (continuação 2) – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Chumbo.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Pb144	1	0,465	0,468	0,463	0,467	2	0,013	ICP OES
	2	0,466	0,465	0,467				
	3	0,469	0,468	0,469				
Pb154	1	0,524	0,519	0,524	0,529	2	0,034	ICP OES
	2	0,547	0,543	0,545				
	3	0,524	0,521	0,515				
Pb157	1	0,484	0,480	0,480	0,481	2	0,041	ICP OES
	2	0,484	0,481	0,481				
	3	0,479	0,483	0,479				
Pb163	1	0,489	0,493	0,485	0,482	2	0,104	ICP OES
	2	0,471	0,473	0,468				
	3	0,485	0,486	0,484				
Pb165	1	0,526	0,524	0,521	0,524	2	0,02	ICP OES
	2	0,526	0,526	0,522				
	3	0,522	0,523	0,526				
Pb166	1	0,433	0,445	0,437	0,431	2	0,00005	ICP OES
	2	0,437	0,438	0,430				
	3	0,425	0,403	0,431				
Pb172	1	0,587	0,594	0,582	0,594	2,896	0,006	ICP OES
	2	0,600	0,597	0,599				
	3	0,603	0,590	0,592				
Pb177	1	0,478	0,501	0,478	0,488	---	0,01	AAS
	2	0,501	0,478	0,478				
	3	0,501	0,501	0,478				
Pb178	1	0,445	0,437	0,441	0,459	2	0,2	ICP OES
	2	0,464	0,461	0,462				
	3	0,459	0,487	0,473				
Pb179	1	0,618	0,618	0,603	0,612	2	0,046	AAS
	2	0,618	0,618	0,595				
	3	0,626	0,618	0,595				
Pb189	1	0,440	0,450	0,434	0,408	2	0,059	HR-CS-AAS
	2	0,398	0,411	0,423				
	3	0,366	0,367	0,383				
Pb197	1	0,487	0,485	0,489	0,489	2	0,01	ICP OES
	2	0,483	0,484	0,491				
	3	0,493	0,497	0,495				

Tabela 10 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Manganês.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Mn003	1	0,101	0,101	0,101	0,100	2	0,01	MP-AES
	2	0,100	0,100	0,100				
	3	0,101	0,100	0,100				
Mn011	1	0,102	0,107	0,109	0,105	1,73	4,007	AAS
	2	0,104	0,106	0,104				
	3	0,105	0,105	0,106				
Mn016	1	0,096	0,098	0,098	0,098	2	0,00005	ICP OES
	2	0,099	0,096	0,096				
	3	0,100	0,099	0,099				
Mn017	1	0,107	0,106	0,107	0,108	2	0,032	ICP OES
	2	0,106	0,113	0,114				
	3	0,105	0,105	0,107				
Mn033	1	0,083	0,084	0,083	0,090	2	0,4	ICP OES
	2	0,091	0,093	0,092				
	3	0,095	0,093	0,094				



Tabela 10 (continuação 1) – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Manganês.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Mn036	1	0,127	0,136	0,136	0,134	2	0,002	ICP-MS
	2	0,131	0,134	0,134				
	3	0,138	0,132	0,136				
Mn042	1	0,103	0,106	0,104	0,105	2	0,044	ICP OES
	2	0,107	0,106	0,106				
	3	0,104	0,105	0,103				
Mn049	1	0,113	0,112	0,112	0,107	---	---	Vis
	2	0,103	0,104	0,104				
	3	0,105	0,106	0,106				
Mn051	1	0,095	0,094	0,094	0,095	2	0,012	ICP OES
	2	0,095	0,095	0,094				
	3	0,094	0,097	0,096				
Mn054	1	0,105	0,105	0,105	0,105	2,32	0,001	AAS
	2	0,105	0,106	0,104				
	3	0,104	0,104	0,104				
Mn056	1	0,113	0,112	0,115	0,113	---	---	ICP OES
	2	0,114	0,113	0,113				
	3	0,112	0,114	0,113				
Mn069	1	0,107	0,106	0,108	0,108	2	0,02	ICP OES
	2	0,111	0,107	0,107				
	3	0,108	0,109	0,108				
Mn071	1	0,101	0,101	0,102	0,103	2,896	0,002	ICP OES
	2	0,105	0,103	0,104				
	3	0,105	0,106	0,103				
Mn076	1	0,087	0,092	0,089	0,089	---	---	ICP OES
	2	0,087	0,091	0,090				
	3	0,088	0,092	0,089				
Mn096	1	0,16	0,17	0,17	0,163	2	0,04	Vis
	2	0,17	0,17	0,17				
	3	0,16	0,15	0,15				
Mn105	1	0,097	0,096	0,096	0,096	3,18	0,002	ICP OES
	2	0,096	0,095	0,096				
	3	0,096	0,097	0,096				
Mn106	1	0,027	0,027	0,027	0,026	---	---	Vis
	2	0,023	0,023	0,023				
	3	0,028	0,027	0,028				
Mn110	1	0,097	0,093	0,099	0,096	---	---	AAS
	2	0,095	0,093	0,097				
	3	0,099	0,092	0,099				
Mn113	1	0,105	0,106	0,108	0,107	2	0,00005	ICP OES
	2	0,107	0,106	0,107				
	3	0,107	0,107	0,108				
Mn122	1	0,109	0,106	0,106	0,108	2	0,024	AAS
	2	0,109	0,106	0,108				
	3	0,110	0,107	0,108				
Mn128	1	0,099	0,099	0,094	0,096	---	0,002	AAS
	2	0,094	0,094	0,099				
	3	0,094	0,099	0,094				
Mn131	1	0,102	0,102	0,103	0,104	2	0,011	ICP OES
	2	0,106	0,106	0,106				
	3	0,103	0,102	0,105				
Mn143	1	0,099	0,099	0,099	0,100	1,96	0,0005	ICP OES
	2	0,100	0,102	0,103				
	3	0,099	0,100	0,101				

Tabela 10 (continuação 2) – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Manganês.

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica (mg·kg <sup>-1</sup> )			Média (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg·kg <sup>-1</sup> )	Técnica
Mn145	1	0,105	0,106	0,104	0,102	2	0,002088	HR-CS-AAS
	2	0,098	0,098	0,100				
	3	0,101	0,101	0,101				
Mn149	1	0,102	0,101	0,101	0,101	2	0,005	AAS
	2	0,103	0,103	0,101				
	3	0,102	0,098	0,097				
Mn150	1	0,124	0,124	0,127	0,126	2,09	0,0102	ICP OES
	2	0,124	0,124	0,125				
	3	0,126	0,128	0,130				
Mn151	1	0,103	0,103	0,103	0,112	2	0,011	AAS
	2	0,118	0,118	0,118				
	3	0,115	0,115	0,115				
Mn156	1	0,129	0,129	0,129	0,129	2	0,00098	ICP OES
	2	0,129	0,129	0,129				
	3	0,129	0,129	0,129				
Mn162	1	0,300	0,303	0,300	0,302	2	0,017	Vis
	2	0,303	0,300	0,303				
	3	0,305	0,302	0,302				
Mn167	1	0,115	0,109	0,107	0,117	2	0,00005	Vis
	2	0,121	0,124	0,122				
	3	0,122	0,119	0,116				
Mn171	1	0,088	0,088	0,095	0,092	2	0,002	ICP OES
	2	0,095	0,095	0,094				
	3	0,089	0,091	0,094				
Mn175	1	0,093	0,095	0,094	0,096	2	0,0078	ICP OES
	2	0,095	0,097	0,098				
	3	0,096	0,095	0,097				
Mn176	1	0,104	0,104	0,104	0,103	1,96	0,005	ICP OES
	2	0,101	0,104	0,101				
	3	0,103	0,102	0,101				
Mn188	1	0,090	0,089	0,089	0,090	2	0,013	ICP OES
	2	0,091	0,091	0,091				
	3	0,090	0,090	0,090				
Mn193	1	0,097	0,096	0,098	0,097	2,11	0,004	AAS
	2	0,095	0,096	0,095				
	3	0,098	0,097	0,097				
Mn195	1	0,106	0,106	0,106	0,111	2,23	0,009479	ICP OES
	2	0,110	0,110	0,109				
	3	0,108	0,123	0,118				
Mn198	1	0,122	0,122	0,122	0,123	2	0,008	ICP OES
	2	0,124	0,125	0,126				
	3	0,121	0,121	0,121				

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 são apresentadas as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de arsênio, cromo chumbo e manganês, 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 ± U). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida (Ref ± 2U) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida (Ref ± 3U).

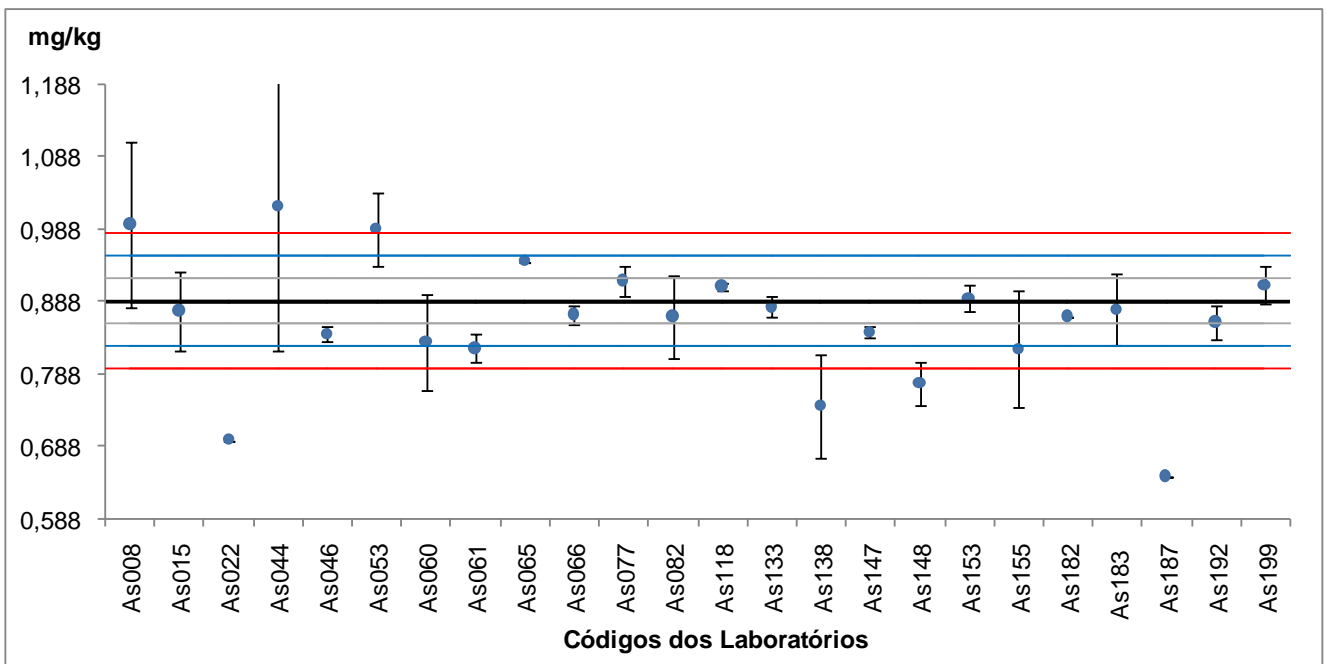


Figura 1 - Medições para Arsênio realizadas pelos participantes do EP (as barras de erro representam a incerteza expandida das medições).

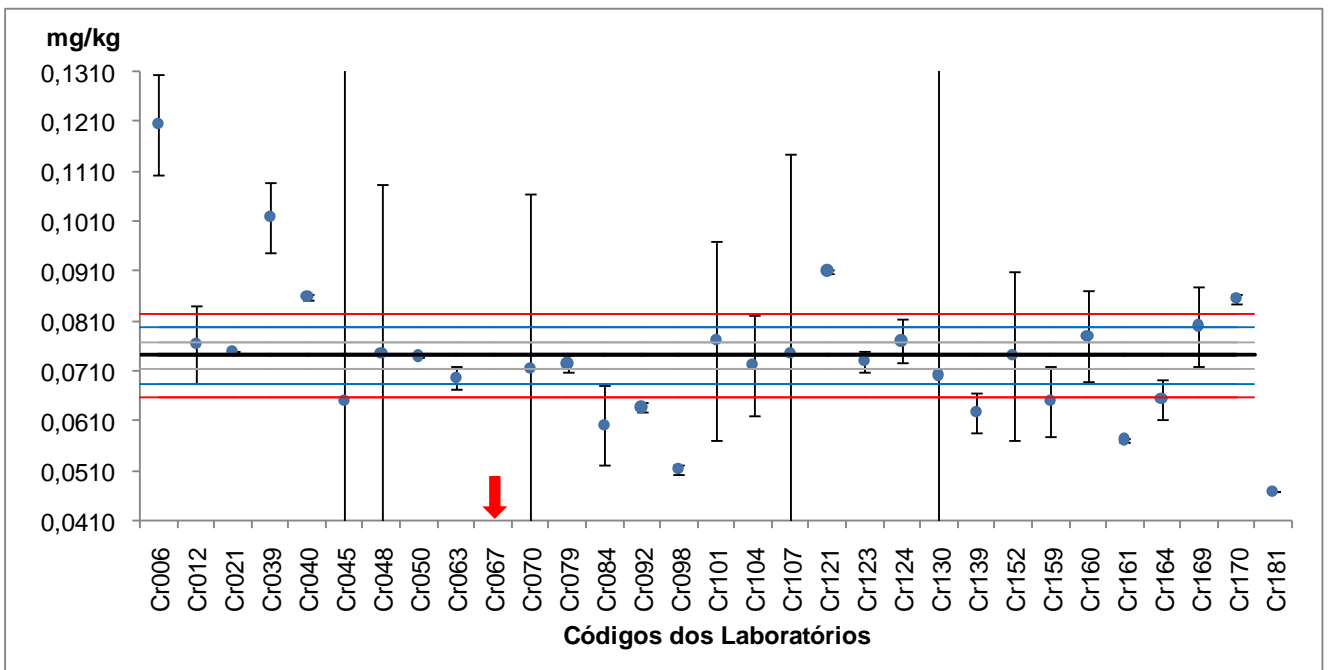


Figura 2 - Medições para Cromo realizadas pelos participantes do EP (as barras de erro representam a incerteza expandida das medições).

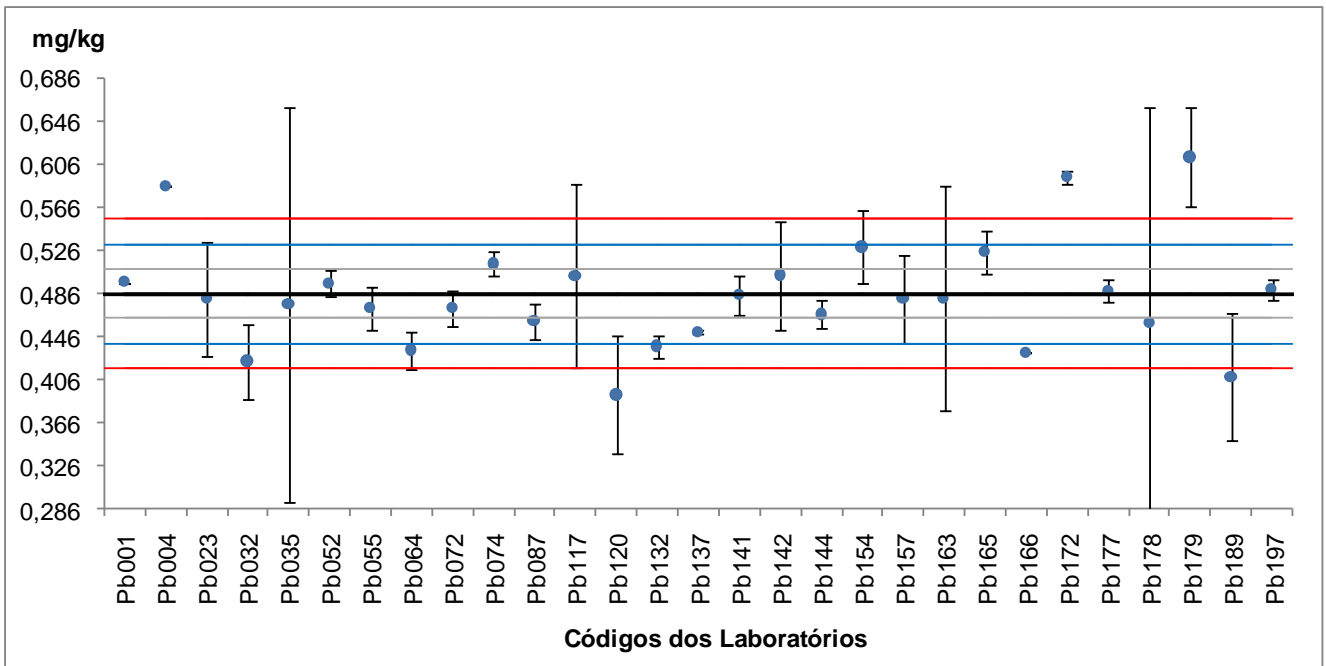


Figura 3 - Medições para Chumbo realizadas pelos participantes do EP (as barras de erro representam a incerteza expandida das medições).

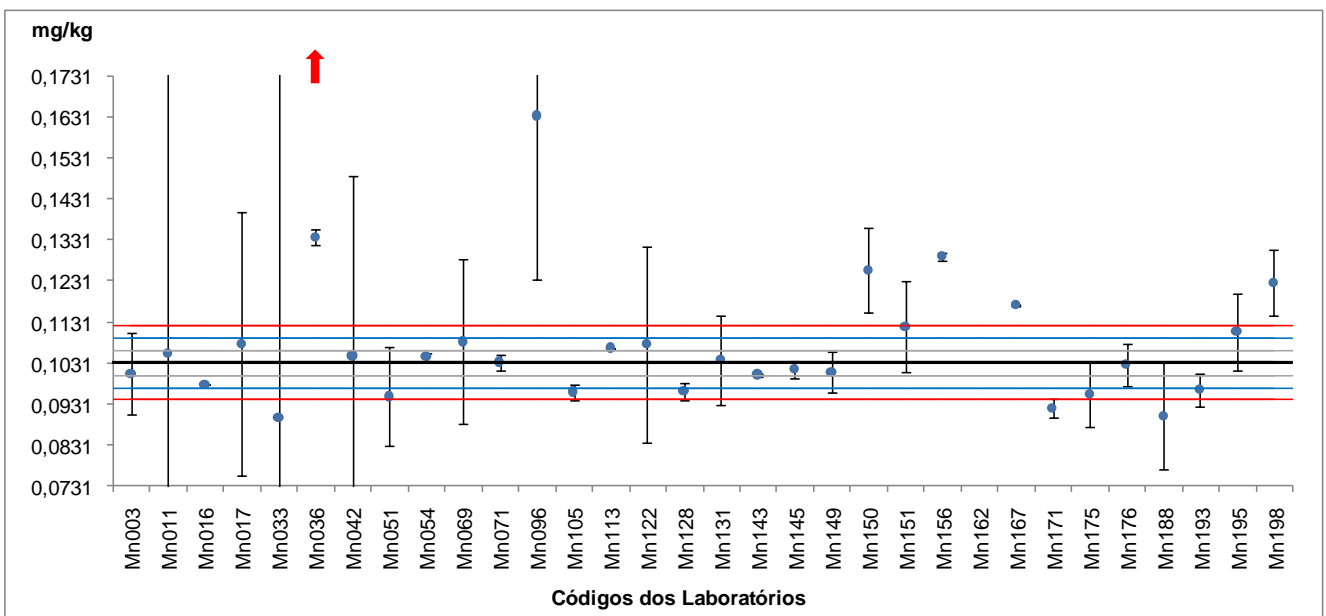


Figura 4 - Medições para Manganês realizadas pelos participantes do EP (as barras de erro representam a incerteza expandida das medições).

## 7. Análise das Incertezas Declaradas no Formulário de Resultados

Incertezas superestimadas ou subestimadas podem levar a conclusões errôneas quanto ao valor calculado para o erro normalizado.

O comitê técnico analisou os formulários de registros dos resultados dos participantes e constatou que as incertezas expandidas reportadas pelos participantes Cr045, Cr067, Cr107, Cr130, Mn011 e Mn033 estão, aparentemente, superestimada, levando a avaliação desses participantes pelo critério

do erro normalizado a um falso resultado satisfatório. Quando o valor da incerteza relativa fosse  $\geq 50\%$ , o comitê técnico considerou a incerteza superestimada.

As incertezas expandidas reportadas pelos participantes As015, As022, As046, As061, As065, As066, As118, As133, As147, As148, As182, As187, Cr006, Cr021, Cr040, Cr050, Cr067, Cr079, Cr092, Cr123, Cr160, Cr161, Cr164, Cr170, Cr181, Pb001, Pb004, Pb052, Pb072, Pb087, Pb132, Pb137, Pb166, Pb172, Pb177, Pb189, Mn016, Mn036, Mn054, Mn071, Mn113, Mn128, Mn143, Mn145, Mn151, Mn167, Mn171 e Mn195 estão, aparentemente, subestimadas, prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado. Quando a condição:

*(incerteza do lab/2) < (média dos resultados \* desvio padrão relativo/100)* fosse satisfatória, o comitê técnico considerou a incerteza subestimada.

Em ambos os casos, o comitê técnico recomenda que estes participantes revejam e identifiquem a(s) fonte(s) de erro(s).

Notoriamente, estimativas de incerteza expandida relativa superior a 50 % para análise de metais em água são valores superestimados, já que a gama de elementos considerada, na faixa de concentração que se encontra, e ainda com o atual nível de conhecimento científico e desenvolvimento de equipamentos, não traz maiores desafios para o analista. Mas também, levando em consideração que o cálculo da incerteza padrão combina diferentes fontes de incerteza, e entre elas está o desvio padrão da determinação, e que a incerteza relatada é a incerteza expandida com fator de abrangência de aproximadamente 2, concluímos que a metade da incerteza expandida precisa ser maior que o desvio padrão da determinação.

## **8. Avaliação de Desempenho dos Participantes**

### **8.1. Erro Normalizado**

Para os participantes que informaram a incerteza expandida e o fator de abrangência de suas medições, a avaliação de desempenho foi através do cálculo do normalizado ( $E_n$ ).

Os valores do erro normalizado são apresentados nas Tabelas 11, 12, 13 e 14 e nas Figuras 5, 6, 7 e 8.

Tabela 11 – Valores do erro normalizado para arsênio.

Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$
As008	0,9	As118	0,7
As015	-0,2	As133	-0,2
As022	-6,2*	As138	-1,8*
As044	0,7	As147	-1,4*
As046	-1,4*	As148	-2,6*
As053	1,7*	As153	0,1
As060	-0,8	As155	-0,8
As061	-1,8*	As182	-0,7
As065	1,8*	As183	-0,2
As066	-0,6	As187	-7,8*
As077	0,8	As192	-0,7
As082	-0,3	As199	0,5

\* resultado insatisfatório

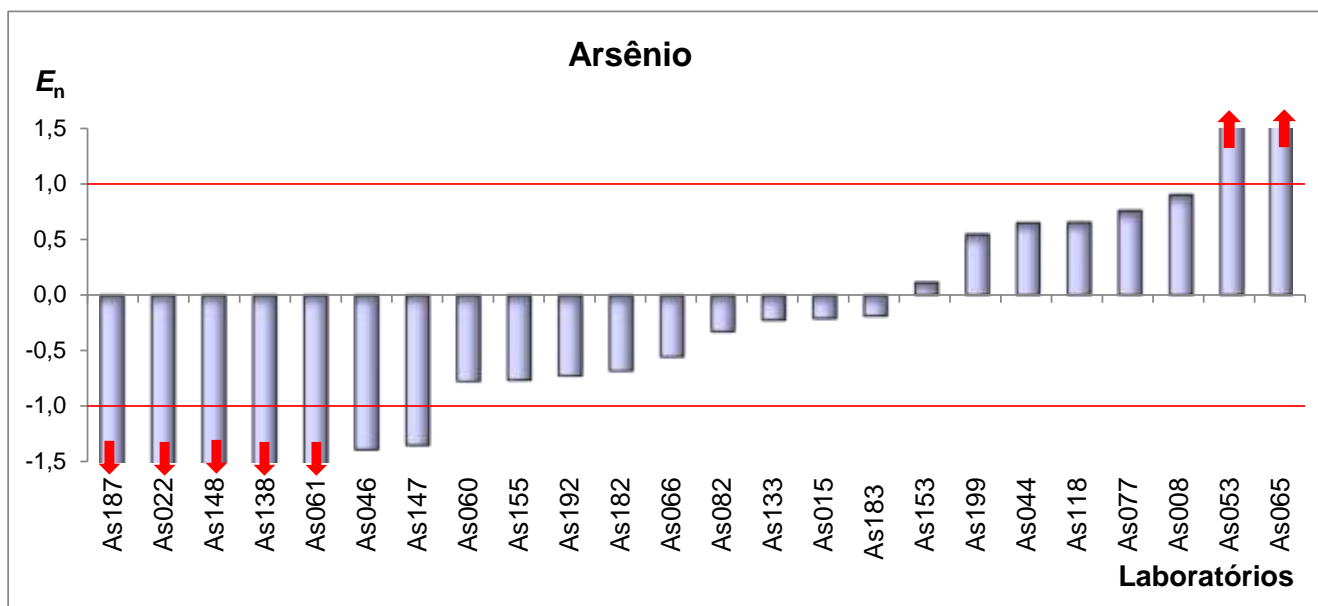


Figura 5 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado.

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

- 15 (quinze) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 7 (sete) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 12 – Valores do erro normalizado para cromo.

Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$
Cr006	4,5*	Cr104	-0,2
Cr012	0,3	Cr107	0,01
Cr021	0,2	Cr121	6,0*
Cr039	3,7*	Cr123	-0,4
Cr040	4,1*	Cr124	0,6
Cr045	0,0	Cr130	-0,01
Cr048	0,01	Cr139	-2,3*
Cr050	-0,08	Cr152	-0,01
Cr063	-1,2*	Cr159	-1,2*
Cr067	-9,4*	Cr160	0,4
Cr070	-0,1	Cr161	-6,0*
Cr079	-0,5	Cr164	-1,8*
Cr084	-1,7*	Cr169	0,7
Cr092	-3,5*	Cr170	3,8*
Cr098	-7,7*	Cr181	-9,8*
Cr101	0,2		

\* resultado insatisfatório

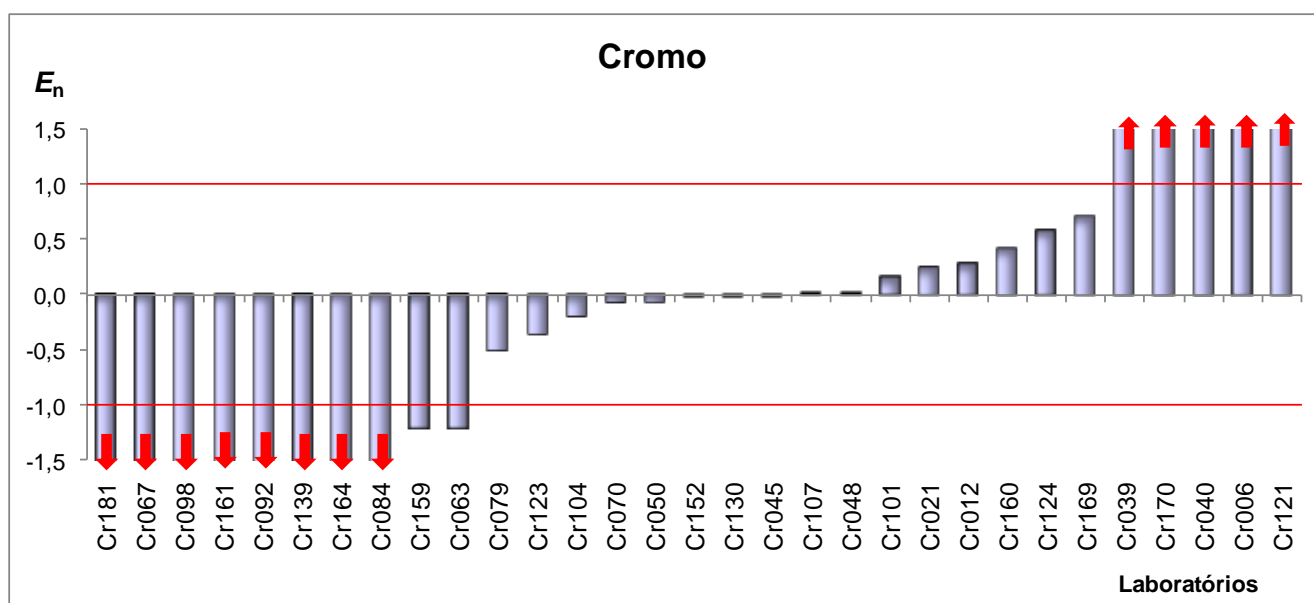


Figura 6 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para cromo.

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

- 16 (dezesesseis) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 15 (quinze) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 13 – Valores do erro normalizado para chumbo.

Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$
Pb001	0,4	Pb141	-0,1
Pb004	4,3*	Pb142	0,3
Pb023	-0,1	Pb144	-0,7
Pb032	-1,5*	Pb154	1,1*
Pb035	-0,1	Pb157	-0,1
Pb052	0,4	Pb163	-0,04
Pb055	-0,4	Pb165	1,2*
Pb064	-1,8*	Pb166	-2,4*
Pb072	-0,5	Pb172	4,5*
Pb074	1,1*	Pb177	0,1
Pb087	-0,9	Pb178	-0,1
Pb117	0,2	Pb179	2,5*
Pb120	-1,6*	Pb189	-1,2*
Pb132	-2,0*	Pb197	0,1
Pb137	-1,6*		

\* resultado insatisfatório

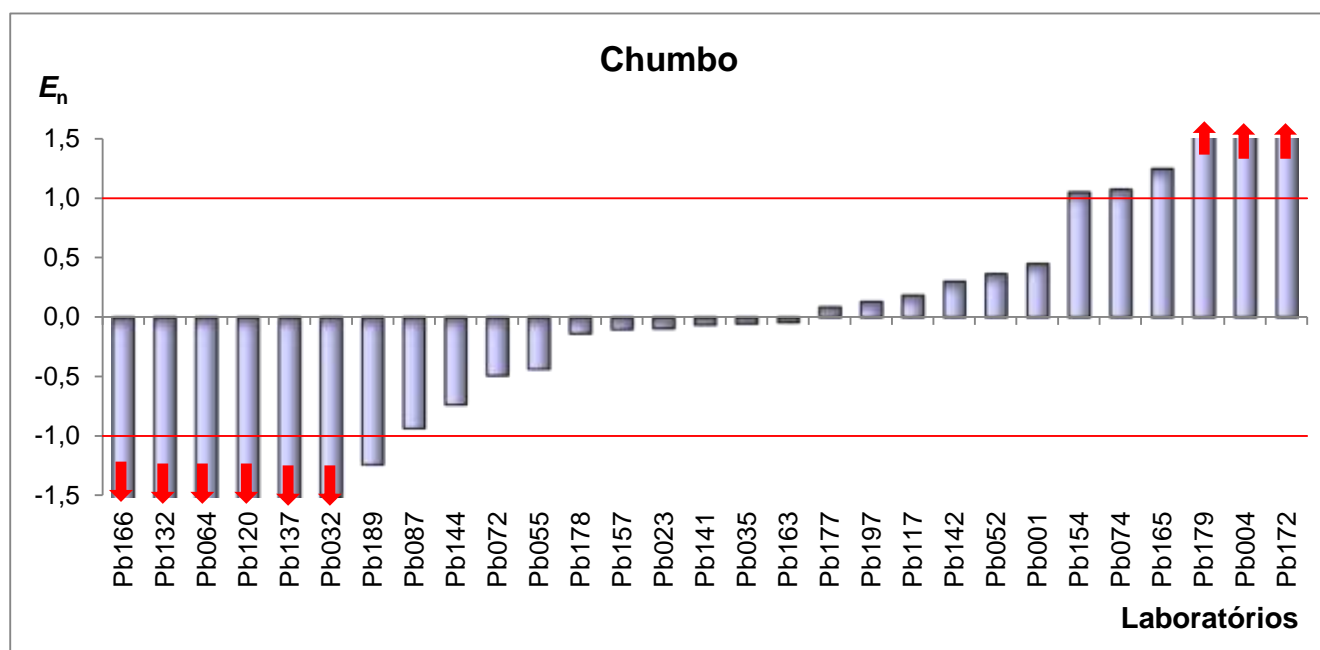


Figura 7 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para chumbo.

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

- 16 (dezesesseis) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 13 (treze) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.



Tabela 14 – Valores do erro normalizado para manganês.

Código do Laboratório	$E_n$	Código do Laboratório	$E_n$
Mn003	-0,3	Mn131	0,1
Mn011	0,0	Mn143	-0,9
Mn016	-1,7*	Mn145	-0,4
Mn017	0,1	Mn149	-0,4
Mn033	-0,03	Mn150	2,1*
Mn036	8,5*	Mn151	0,8
Mn042	0,04	Mn156	8,2*
Mn051	-0,7	Mn162	11,5*
Mn054	0,5	Mn167	4,7*
Mn069	0,3	Mn171	-3,0*
Mn071	0,1	Mn175	-0,9*
Mn096	1,5*	Mn176	-0,1
Mn105	-2,0*	Mn188	-0,97
Mn113	1,2*	Mn193	-1,3*
Mn122	0,2	Mn195	0,8
Mn128	-1,9*	Mn198	2,3*

\* resultado insatisfatório

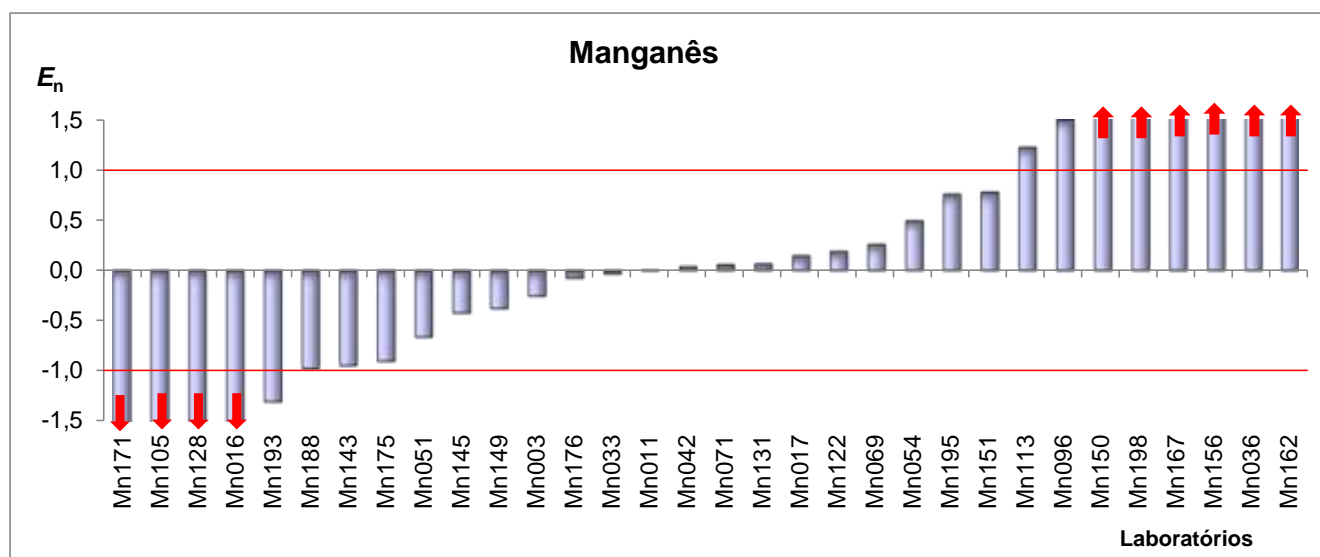


Figura 8 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para manganês.

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

- 19 (dezenove) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 13 (treze) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

## 8.2. Índice z

Os participantes que não informaram a incerteza expandida e o fator de abrangência de suas medições, a avaliação de desempenho foi através do cálculo do índice z.

Os valores do erro normalizado são apresentados nas Tabelas 15, 16, 17 e 18 e nas Figuras 9, 10, 11 e 12.

Tabela 15 – Valores do índice z para arsênio.

Código do Laboratório	Índice z
As026	42,9*
As059	-3,1*
As062	-20,5*
As129	3,0*
As136	-2,6**

\* resultado insatisfatório

\*\* resultado questionável

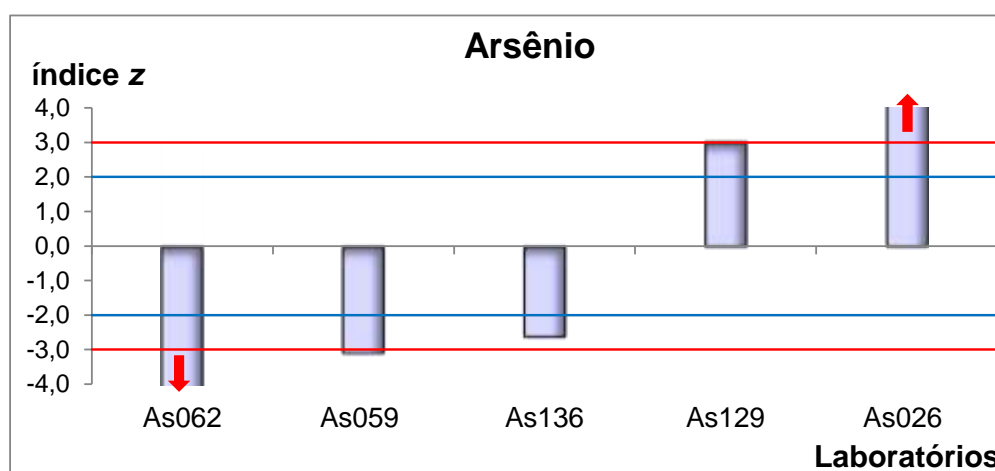


Figura 9 – Avaliação de desempenho pelo índice z.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de arsênio demonstrou que:

- Nenhum participante apresentou desempenho satisfatório;
- 01 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 04 (quatro) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 16 – Valores do índice z para cromo.

Código do Laboratório	Índice z
Cr085	-5,1*
Cr127	4,2*

\* resultado insatisfatório

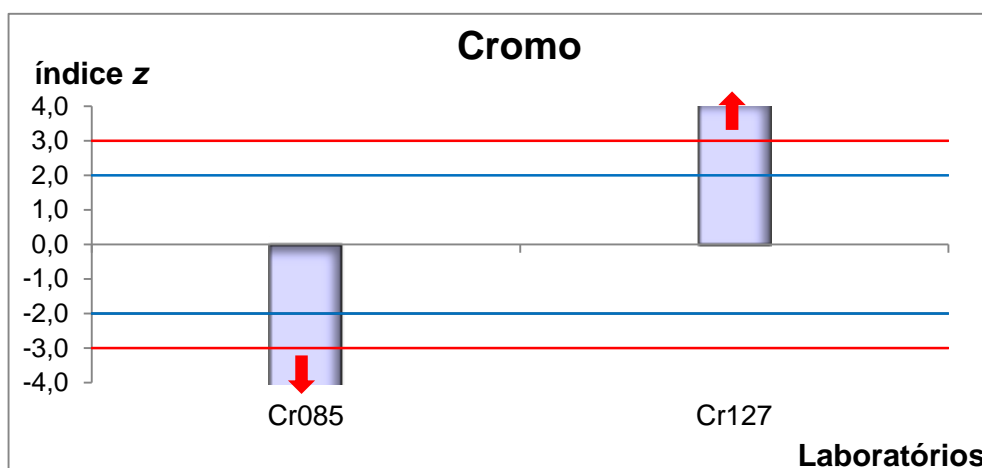


Figura 10 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para cromo.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de cromo demonstrou que:

- 02 (dois) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 17 – Valores do índice z para chumbo.

Código do Laboratório	Índice z
Pb020	2,9**
Pb030	-0,1
Pb034	-0,5
Pb047	-2,8**

\*\* resultado questionável

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de chumbo demonstrou que:

- 02 (dois) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 02 (dois) participantes apresentaram desempenho questionável;

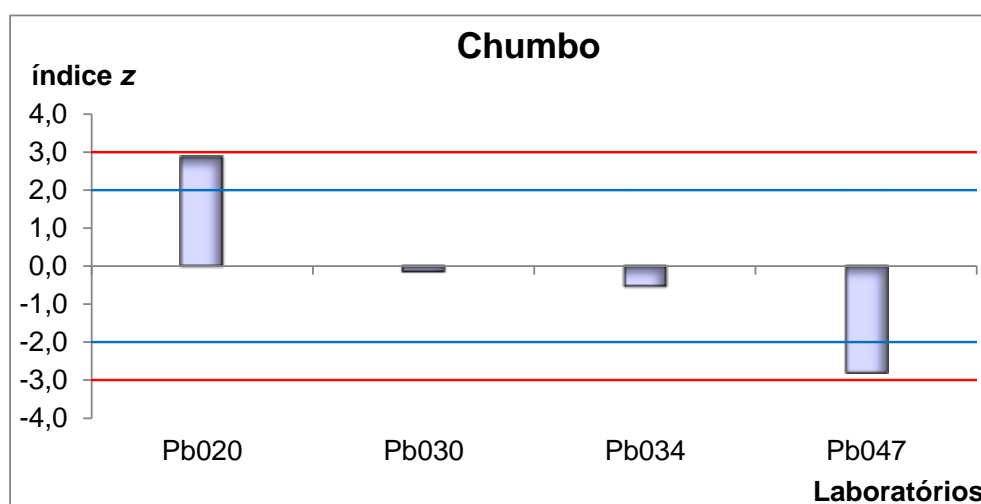


Figura 11 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para chumbo.

Tabela 18 – Valores do índice z para manganês.

Código do Laboratório	Índice z
Mn049	1,4
Mn056	3,4*
Mn076	-4,6*
Mn106	-25,7*
Mn110	-2,5**

\* resultado insatisfatório

\*\* resultado questionável

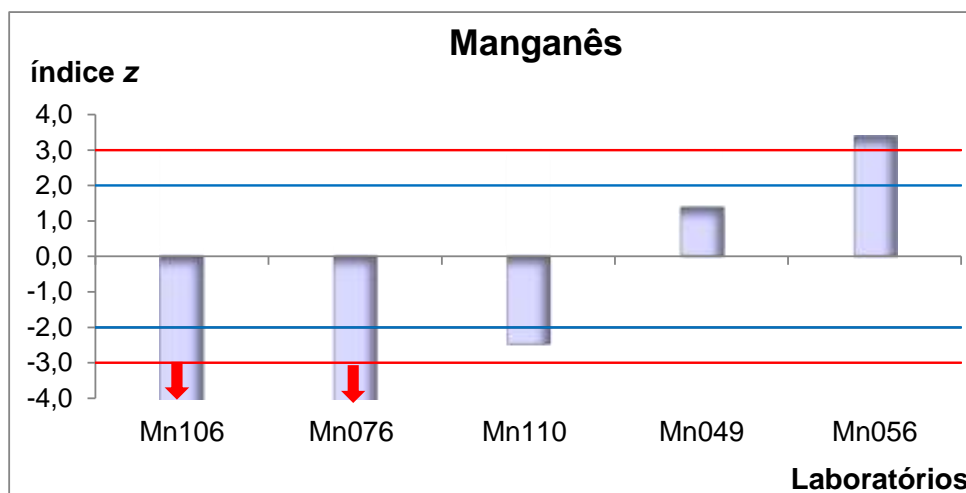


Figura 12 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para manganês.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de manganês demonstrou que:

- 01 (um) participante apresentou desempenho satisfatório;
- 01 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 03 (três) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Cabe salientar que o erro normalizado e o índice z são apenas um indicativo do desempenho do participante, cabendo a cada laboratório fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

## 9. Confidencialidade

Cada participante foi identificado por códigos individuais que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, os seus códigos de identificação correspondente à sua participação no EP. Estes códigos foram utilizados como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido no item 4.10.4 da ABNT ISO/IEC 17043:2011, em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

## **10. Conclusões**

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão (figuras 1, 2, 3 e 4) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos laboratórios para os metais arsênio, cromo, chumbo e manganês, respectivamente, estão bastante dispersas em relação ao valor designado determinado pelo Inmetro, evidenciando a necessidade do aumento da confiabilidade das medições para esses metais em água. Os resultados reportados 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.

Dos 24 resultados de arsênio avaliados pelo erro normalizado, 62,5% (15 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 37,5% (9 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 31 resultados de cromo avaliados pelo erro normalizado, 52% (16 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 48% (15 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 29 resultados de chumbo avaliados pelo erro normalizado, 55% (16 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 45% (13 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 32 resultados de manganês avaliados pelo erro normalizado, 59% (19 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 41% (13 laboratórios) com desempenho insatisfatório.

Recomenda-se que os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório no critério do índice z analisem criticamente o seu método de medição e, além disto, os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório na avaliação do erro normalizado revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição.

Recomenda-se que os laboratórios que aparentemente superestimaram ou subestimaram a estimativa de incerteza que revisem cuidadosamente seus cálculos. Alguns participantes reportaram valores de incerteza que eram incompatíveis com o valor de medição reportado. Como exemplo, o participante Mn011 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 3800% (relativo ao valor reportado). Já o participante Mn016 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 0,05% (relativo ao valor reportado).

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.

## **11. Participantes**

Quarenta e oito laboratórios se inscreveram neste EP. No ato da inscrição os participantes informaram o(s) metal(is) que iriam analisar. Dos quarenta e oito participantes, nove não enviaram resultados, sendo que um deles enviou resultados apenas de uma medição, sendo excluído do EP por não seguir o protocolo. Tivemos um total de 39 participantes nesta rodada. Dos que enviaram resultados 29 analisaram arsênio (As), 34 analisaram cromo (Cr), 33 analisaram chumbo (Pb) e 37 analisaram o manganês (Mn). Dos participantes envolvidos, apenas 29 analisaram os 4 metais.

Ainda tivemos participantes que apesar de terem feito sua inscrição para um determinado metal, não enviaram estes resultados, sendo eles identificados pelos seguintes códigos: As025, Pb038 e Pb116.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 19. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos participantes na apresentação dos resultados.

Tabela 19 - Participantes do Ensaio de Proficiência em Água – 5ª rodada

<b>Instituição</b>	
1.	Acquaplant Química do Brasil Ltda
2.	AMBIENTAL JK ANALÍTICA Ltda
3.	Aqua Ambiental Ltda
4.	Associação Brasileira de Cimento Portland Laboratório Química
5.	Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP/OS Laboratório de Química Analítica
6.	Bioagri Ambiental
7.	Bioética Ambiental Laboratório Araxá Ambiental Ltda
8.	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
9.	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento Laboratório Regional de Rio do Sul
10.	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento Laboratório Regional de Chapecó

11.	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais Laboratório de Análises Minerais - LAMIN
12.	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP Divisão de Controle Sanitário e Ambiental - RGOB
13.	Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA Laboratório DVQA - Laboratório Central
14.	CRONOLAB Referência em Análises Químicas e Ambientais
15.	CTC - Centro de Tecnologia Canaveieira Laboratório de Análises
16.	Departamento de Águas e Esgotos de Valinhos Divisão de Análises e Controle
17.	Ecoar Monitoramento Ambiental Ltda
18.	ECOLAB QUÍMICA LTDA Laboratório de Serviços Analíticos - Suzano
19.	ECOLABOR Comercial Consultoria e Análises Ltda
20.	Fundação da Universidade Federal do Paraná - FUNPAR Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos - CEPPIA
21.	Universidade Estadual de Campinas Laboratório: Central Analítica
22.	Fundação Ezequiel Dias Laboratório de Contaminantes Metálicos
23.	Fundação Norte-Rio-Grandense de Pesquisa de Cultura - FUNPEC / UFRN Laboratório: Central Analítica - NUPPRAR
24.	FUVATES Laboratório Unianálises
25.	Georadar Ambiental e Infraestrutura S.A.
26.	Gesco Serviços e Comércio Ltda-EPP
27.	Instituto Adolfo Lutz Núcleo de Contaminantes Inorgânicos
28.	Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR Laboratório de Tecnologias Ambientais e Agronômicas
29.	L.A Teixeira & Filho S/C Ltda
30.	Laboratório Água e Terra Ltda
31.	NSF Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda
32.	Qmc Saneamento Ltda EPP
33.	SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Laboratórios SENAI CIC
34.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Laboratório de análises de água e alimentos - Espectrometria
35.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Laboratório de Meio Ambiente

36.	SFDK Laboratório de Análise de Produtos Ltda
37.	TASQA Serviços Analíticos Ltda
38.	TOXILAB Laboratório de Análises Ltda
39.	Universidade Federal de Ouro Preto Laboratório LEAT - DEQUI

Total de participantes: 39

## 12. Referências Bibliográficas

[1] ABNT NBR 17025:2005 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 2a Edição, 2005.

[2] ABNT ISO GUIA 35:2012, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação.

[3] Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM 2008, do BIPM*. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.

[4] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1ª Edição Luso – Brasileira.

[5] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaio de proficiência.

## 13. Histórico da Revisão

Revisão	Item Revisado
01	- Alteração do item 2.2.1 (total de resultados para cada analito)





Programa de Ensaio de Proficiência do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - PEP-Inmetro  
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250-020  
Tel/Fax: +55 21 2679-9745 - [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br) - E-mail: [pep-inmetro@inmetro.gov.br](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br)