

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água - 7ª 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 – 7ª RODADA

MEDIÇÃO DE METAIS EM ÁGUA

Período de inscrição: 27/07/17 a 25/08/17

RELATÓRIO FINAL Nº 001/18

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Tecnologia - 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/GT-PEP)
Janaína Marques Rodrigues (Inmetro/Dimci/Dimqt)
José Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci/GT-PEP) - Coordenador PEP-Inmetro
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/GT-PEP)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dimqt)

COMITÊ TÉCNICO

Emily Silva Dutra (Inmetro/Dimci/ Dimqt)
Jayro Afonso da Silva (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/ Dimqt)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/ Dimqt)
Thiago de Oliveira Araujo (Inmetro/Dimci/ Dimqt)

SUMÁRIO

1. Introdução	3
2. Materiais e Métodos	3
2.1. Preparação do Item de Ensaio	3
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	4
2.2.1. Caracterização.....	4
2.2.1.1. Rastreabilidade	4
2.2.2. Homogeneidade	4
2.2.3. Estabilidade	4
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes.....	5
2.3.1. Erro Normalizado.....	5
2.3.2. Índice z	6
3. Resultados e Discussão	6
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	6
3.1.1. Homogeneidade	6
3.1.2. Estabilidade de curta e longa duração	7
3.1.3. Valores de referência e incerteza expandida	7
4. Confidencialidade	44
5. Conclusões	45
6. Participantes	46
7. Referências Bibliográficas	48
8. Histórico da Revisão.....	49

1. Introdução

O presente relatório apresenta os resultados do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada. 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.

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 ABNT NBR ISO/IEC 17025 [1].

2. Materiais e Métodos

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 do Item de Ensaio

O item de ensaio foi preparado a partir de água mineral fortificada gravimetricamente com materiais de referência certificados dos analitos arsênio, cádmio, chumbo, manganês e níquel. 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 ($20\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$). 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.

Analito	Faixa de fração mássica ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
As (Arsênio)	10 – 100
Cd (Cádmio)	1 – 20
Mn (Manganês)	10 – 400
Ni (Níquel)	10 – 400
Pb (Chumbo)	5 – 50

O Setor de Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química e Térmica 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. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Os estudos do item de ensaio do EP foram realizados de acordo com a ABNT ISO Guia 35 [2].

2.2.1. Caracterização

O valor de propriedade designado foi baseado na combinação dos resultados obtidos no preparo gravimétrico do lote de amostra e nas medições por ICP OES. Para as medições foram escolhidos aleatoriamente 05 frascos e quantificada a fração mássica dos analitos de interesse. A incerteza de medição foi estimada 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].

2.2.1.1. Rastreabilidade

Todas as medições realizadas nesse EP são rastreáveis aos certificados de balanças PT002 (Dimci 1309/2016), e PT048 (Certificado DIMCI 0739/2016), e aos padrões listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rastreabilidade dos padrões utilizados.

Analito	MRC	Produtor	Lote
As	SRM 3103a	NIST	100818
Cd	SRM 3108	NIST	130116
Mn	SRM 3132	NIST	50429
Ni	SRM 3136	NIST	120619
Pb	SRM 3128	NIST	101026

2.2.2. Homogeneidade

Para este estudo foram selecionados aleatoriamente 14 frascos e analisados em quadruplicada (total de 56 resultados para cada parâmetro). A análise da variância (ANOVA) com fator único foi utilizada para estimar a contribuição da incerteza referente à homogeneidade do lote produzido.

2.2.3. Estabilidade

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. Para o estudo de estabilidade de curta duração foi adotado o modelo isócrono, de forma a permitir que todas as medições fossem realizadas sob condições de repetibilidade.

A incerteza associada à estabilidade de longa e curta duração foram estimadas com base nos estudos realizados em 2016 para a atribuição dos valores de referência dos itens utilizados na 6ª rodada do EP para metais em água.

2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes

Para avaliar o desempenho dos laboratórios que informaram a incerteza expandida (U) de suas medições e o fator de abrangência (k) foi utilizado o índice zeta (ζ). Para os demais laboratórios foi utilizado o índice z (z-score). Tanto o índice zeta (ζ) quanto o índice z estão descritos no Anexo B da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 [5].

Conforme previsto no protocolo deste EP, na seção “MÉTODOS DE MEDIÇÃO”, o desempenho dos participantes que reportaram seus resultados como “n.d”, “< limite de detecção” ou “< limite de quantificação” não foram avaliados e seus resultados não foram considerados no EP.

2.3.1. Índice Zeta (ζ)

O índice Zeta pode ser útil quando um dos objetivos do EP é avaliar a habilidade do participante de produzir resultados próximos ao valor de referência considerando a incerteza declarada [6]. O índice Zeta é calculado de acordo com a equação 1:

$$\zeta_i = \frac{X_i - X}{\sqrt{u^2(X_i) + u^2(X)}} \quad (1)$$

Onde,

X_i é a média das três medições do i-ésimo participante;

X é o valor designado deste EP, que será considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência (Labin/Dimqt/Inmetro);

$u(X_i)$ é o valor da incerteza-padrão combinada de X_i obtida pelo i-ésimo participante;

$u(X)$ é o valor da incerteza-padrão combinada de X obtida pelo (Labin/Dimqt/Inmetro).

A interpretação do valor do índice Zeta (ζ) para avaliação do desempenho de cada participante é semelhante ao índice z tradicional e está descrita abaixo:

$|\zeta| \leq 2,0$ indica desempenho “satisfatório”;

$2 < |\zeta| \leq 3,0$ indica desempenho questionável e gera um sinal de alerta;

$|\zeta| > 3,0$ indica desempenho “insatisfatório”.

2.3.2. 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 2.

$$Z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (2)$$

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 nesta rodada equivale a 10% do valor de referência (X).

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.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

3.1.1. 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 3 e 4 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:

$$S_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (3)$$

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

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 5).

$$\%_{homog} = \left(\frac{u_{homog}}{MédiaGeral} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

u_{homog} = incerteza da homogeneidade;

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

3.1.2. 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 6, 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.

$$u_{est} = s(b1) \cdot t \quad (6)$$

Onde:

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

t = tempo de estudo (dias).

A incerteza associada à estabilidade de longa e curta duração foram estimadas com base nos estudos realizados em 2016 para a atribuição dos valores de referência dos itens utilizados na 6ª rodada do EP para metais em água.

3.1.3. 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:

$$U = u_{\text{água}} \cdot k \quad (7)$$

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:

$$u_{\text{água}} = \sqrt{(u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2)} \quad (8)$$

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, 6 e 7 apresentam os valores de referência designados para os analitos As, Cd, Mn, Ni e Pb 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.

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão (µg/kg)
Caracterização		0,99
Homogeneidade		0,43
Estabilidade de curta duração		0,41
Estabilidade de longa duração		2,14
	As (µg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (µg/kg)
Valor de referência	76,9	2,43
Incerteza Expandida	4,9	$k = 2$; 95%

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão (µg/kg)
Caracterização		0,063
Homogeneidade		0,019
Estabilidade de curta duração		0,017
Estabilidade de longa duração		0,115

	Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Valor de referência	5,03	0,134
Incerteza Expandida	0,27	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Caracterização		2,36
Homogeneidade		0,26
Estabilidade de curta duração		0,36
Estabilidade de longa duração		0,85
	Mn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Valor de referência	151,6	2,55
Incerteza Expandida	5,1	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Caracterização		2,21
Homogeneidade		0,29
Estabilidade de curta duração		0,79
Estabilidade de longa duração		0,51
	Ni ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Valor de referência	101,0	2,42
Incerteza Expandida	4,8	$k = 2; 95\%$

Tabela 7 - Estudos de certificação - Valor de referência para Pb e suas respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Caracterização		0,41
Homogeneidade		0,41
Estabilidade de curta duração		0,20
Estabilidade de longa duração		0,57
	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Valor de referência	32,9	0,835
Incerteza Expandida	1,7	$k = 2; 95\%$

3.2. Resultados dos Participantes

3.2.1. Métodos Utilizados pelos Laboratórios

Neste EP cada laboratório participante utilizou o método de análise de sua escolha. Nas Tabelas 8, 9, 10, 11 e 12 são apresentados os resultados de cada participante e o método utilizado por cada participante para realizar as medições, na coluna “Técnica”. **Cada laboratório está identificado apenas pela parte final do seu código de identificação.**

3.2.2. Resultados Reportados pelos Laboratórios

Nas Tabelas 8, 9, 10, 11 e 12 são apresentados os resultados das três alíquotas independentes analisadas pelos laboratórios participantes do EP, o resultado final, o fator de abrangência e a incerteza. Os resultados finais destacados em amarelo significam que os laboratórios não reportaram o valor solicitado e o Inmetro calculou a média dos valores informados pelo participante. Os resultados destacados em laranja significam que o participante não enviou os resultados com o número de replicatas solicitadas. Os resultados destacados em verde indicam que os participantes reportaram como resultado o limite de detecção ou quantificação dos métodos. Em ambos os casos o desempenho não foi avaliado, conforme prescrito no protocolo.

Conforme estabelecido no protocolo do EP, os resultados (fração mássica dos analitos) deveriam ser reportados (medição e incerteza) pelo laboratório em $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tabela 8 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Arsênio.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As003	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As011	1	75	77	75	75	2	23	ICP OES
	2	70	73	72				
	3	78	78	77				
As017	1	8,269765	7,626207	7,863936	7,906928	2	0,0008	ICP-MS
	2	8,641775	7,414341	7,285032				
	3	8,333425	7,96042	7,767452				
As022	1	169,2289	169,2289	169,2289	169,2289	2	---	EAA - Geração de Hidreto
	2	169,2289	169,2289	169,2289				
	3	169,2289	169,2289	169,2289				
As027	1	78,4	77,6	78,0	78,5	2	6,1	ICP OES
	2	79,2	77,6	78,4				
	3	79,6	78,8	79,2				
As033	1	103	104,9	99,5	101,2	2,78	2,78	EAA - Geração de Hidreto
	2	104	98,2	101,2				
	3	101,7	98,9	99				
As045	1	75	77	75	75	2	23	ICP OES
	2	70	73	72				
	3	78	78	77				
As049	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As059	1	76,4	78,4	80,4	77,7	2,13	9,5	EAA- Forno de Grafite
	2	77,4	78,4	77,4				
	3	73,4	78,4	79,4				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As081	1	138,087	134,113	138,087	137,094	2,115	1	ICP OES
	2	145,041	133,120	142,061				
	3	137,094	138,087	137,094				
As102	1	63,7	65,6	68,6	67,9	2	24	ICP OES
	2	70,6	66,6	74,6				
	3	69,6	65,6	65,6				
As132	1	61,5707	59,6808	59,4818	60,8744	2	0,0005	ICP - Thermo Electron
	2	60,8744	59,4818	59,8797				
	3	61,6701	61,8691	60,9739				
As147	1	63,1371	69,3540	69,8721	68,2507	2	0,2705	ICP OES
	2	70,4765	72,2898	67,9725				
	3	69,7858	64,9504	66,4182				
As150	1	64,62	65,08	64,99	65,03	---	---	ICP OES
	2	65,19	65,87	65,88				
	3	64,60	64,78	64,24				
As153	1	94,7930	94,8924	96,8818	93,6214	2	3,73	ICP OES
	2	92,4057	91,6100	92,1073				
	3	92,7041	94,7930	92,4057				
As156	1	79,751	80,471	78,715	79,434	2	31	ICP OES
	2	79,010	79,836	79,264				
	3	80,063	78,778	79,018				
As157	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As166	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As206	1	17,40	17,50	17,20	17,358	1	1	HVG ACOPLADO AO ICP-OES
	2	17,50	17,60	17,50				
	3	17,30	17,50	17,60				
As222	1	80,7322	73,3657	78,9403	78,9182	---	---	EAA - Geração de Hidreto
	2	82,6236	77,0490	77,0490				
	3	78,9403	80,7322	78,9403				
As227	1	32,22	31,12	30,14	30,84	2	0,82	ICP OES
	2	32,71	31,65	30,18				
	3	25,56	31,64	32,42				
As229	1	70,6	71,6	66,3	70,9	2	13,7	ICP OES
	2	70,6	70,6	67,6				
	3	75,6	73,6	71,6				
As259	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As262	1	12,02	12,01	12,03	12,03	2,1	2,12	Absorção Atômica Perkin Elmer
	2	11,97	11,97	11,98				
	3	12,11	12,12	12,11				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As287	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As295	1	71,6	66,7	69,3	70,0	2	4,9	ICP-MS
	2	72,3	69,0	69,3				
	3	71,1	71,9	68,7				
As308	1	77,3	79,2	80,0	78,8	2,15	3,8	ICP-MS
	2	78,9	78,2	78,8				
	3	80,1	78,6	77,7				
As310	1	79,59	62,18	55,86	70,92	---	---	EAA
	2	69,55	83,45	75,23				
	3	74,39	72,82	65,55				
As319	1	67,55	67,18	67,35	63,99	---	---	ICP OES
	2	63,92	64,31	63,29				
	3	61,75	62,35	58,19				
As321	1	15,3316	15,2411	15,4422	15,3014	---	---	ICP OES
	2	15,3115	15,2411	15,2009				
	3	15,3115	15,3215	15,3115				
As324	1	67,1485	66,4206	64,9681	67,5152	---	---	ICP-MS
	2	68,8889	68,1323	66,1807				
	3	70,6800	68,9535	66,2643				
As325	1	1,986	2,068	1,946	2,207	2	0,690	Determinação de As por GF AAS
	2	1,622	2,473	2,230				
	3	2,351	2,392	2,797				
As326	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As342	1	73,50	73,80	73,30	73,80	---	---	---
	2	74,80	74,30	74,00				
	3	73,30	73,90	73,30				
As353	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As355	1	76,1049	76,7081	77,3113	77,0768	---	---	---
	2	78,2162	77,8140	76,1049				
	3	77,1103	77,2108	77,1103				
As356	1	78,83	77,98	78,69	78,48	2	5,57	ICP OES
	2	78,88	78,05	78,48				
	3	78,93	77,91	78,58				
As362	1	85,43	85,11	85,59	85,34	2	2,02	ICP OES
	2	85,32	85,12	85,59				
	3	85,11	85,13	85,62				
As383	1	72,26	70,79	69,84	70,64	---	---	ICP-MS
	2	71,58	70,13	71,14				
	3	69,70	69,63	70,70				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As389	1	89,46	97,97	101,47	97,72	2	4,33	EAA- Forno de Grafite
	2	96,60	98,48	93,66				
	3	98,24	100,94	102,69				
As392	1	76,30	76,70	75,10	75,26	2	1,04	ICP OES
	2	74,50	73,60	75,10				
	3	76,30	75,00	74,70				
As396	1	78,5	75,9	72,7	73,8	2	6,6	ICP OES
	2	68,9	74,2	76,1				
	3	71,8	70,9	75,3				
As418	1	41,631	43,085	43,135	44,971	2,13	2,492	ICP OES
	2	49,048	48,039	47,313				
	3	44,955	43,758	43,780				
As420	1	0,08000	0,08200	0,08200	0,08000	---	---	ICP OES
	2	0,07800	0,07900	0,08000				
	3	0,07800	0,07900	0,08200				
As421	1	83,85	76,81	86,16	79,42	2	20,11	ICP OES
	2	77,41	70,58	83,95				
	3	68,46	83,14	84,45				
As424	1	8,94	8,94	8,93	8,94	2	2	ICP OES
	2	8,93	8,94	8,94				
	3	8,94	8,94	8,94				
As431	1	50,1	52,2	51,9	51,2	2	0,01687	ICP OES
	2	49,0	48,2	52,2				
	3	53,7	51,3	52,7				
As448	1	81,48	82,62	82,79	82,25	2	7,26	EAA- Forno de Grafite
	2	81,95	82,05	82,5				
	3	82,01	82,83	82,02				
As449	1	94,33	92,14	96,37	93,00	2,78	0,29	EAA por Chama
	2	89,69	98,9	86,54				
	3	95,76	91,82	91,43				
As457	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As471	1	66,6	66,6	66,6	67,5	2	0,04	ICP OES
	2	67,3	67,3	67,3				
	3	68,6	68,6	68,6				
As473	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
As474	1	81,57	81,25	85,97	83,03	2	5,81	ICP OES
	2	80,71	82,59	86,06				
	3	79,21	72,82	89,90				
As487	1	0,07312	0,07794	0,07717	0,07729	---	---	ICP 2809
	2	0,07794	0,08111	0,07717				
	3	0,07335	0,08068	0,07717				

Os participantes de códigos As003; As049; As157; As166; As259; As287; As326; As353; As457 e As473 não enviaram os resultados.

Tabela 9 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Cádmio.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd010	1	5,365	---	---	5,365	---	---	Analisador Voltamétrico
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd015	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd029	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd035	1	5,97	4,97	6,97	6,08	2	0,2	ICP OES
	2	5,97	5,97	5,97				
	3	5,97	6,97	5,97				
Cd038	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd043	1	4,9	5,4	5,4	5,3	2,13	0,3	EAA- Forno de Grafite
	2	5,4	5,3	5,2				
	3	5,4	5,3	5,3				
Cd061	1	4,300	4,400	4,300	4,300	---	---	ICP OES
	2	4,400	4,400	4,300				
	3	4,400	4,200	4,200				
Cd072	1	4,963	4,883	4,861	4,872	---	---	ICP-MS
	2	4,817	4,907	4,805				
	3	4,873	4,876	4,863				
Cd075	1	3,15	3,09	2,95	3,03	2,00	0,50	ICP OES
	2	2,99	2,96	2,93				
	3	3,07	3,16	3,01				
Cd078	1	7,28	7,31	7,28	7,41	2	0,40	EAA- Forno de Grafite
	2	7,43	7,2	7,49				
	3	7,6	7,52	7,56				
Cd086	1	6,03	---	---	5,8	2,03	2,4	EAA por Chama
	2	5,83	---	---				
	3	5,53	---	---				
Cd099	1	0,0061	0,0059	0,0060	0,0060	---	---	EAA por Chama
	2	0,0058	0,0060	0,0059				
	3	0,0060	0,0059	0,0061				
Cd109	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd123	1	4,8	4,8	4,8	4,9	3,18	0,4	EAA
	2	4,9	5,1	5				
	3	4,9	4,9	5				
Cd125	1	10,5260	10,5800	11,0500	10,6502	---	---	ICP OES
	2	10,5059	10,5200	10,8500				
	3	10,5800	10,4600	10,7800				
Cd129	1	0,004027	0,003683	0,003898	0,003898	---	---	ICP OES
	2	0,003907	0,004032	0,003898				
	3	0,003932	0,003805	0,003898				
Cd139	1	4,7	4,7	4,7	4,6	2	0,3	ICP OES
	2	4,5	4,6	4,5				
	3	4,5	4,7	4,6				
Cd148	1	5,7138	5,4839	5,7201	5,5988	2	0,0860	ICP OES
	2	5,2093	5,7074	5,7648				
	3	5,6733	5,4668	5,6499				
Cd152	1	4,596	4,718	4,685	4,675	2	0,285	ICP OES
	2	4,653	4,695	4,649				
	3	4,625	4,736	4,718				
Cd154	1	4,8739	4,7745	4,9734	4,90	2	0,14	ICP OES
	2	5,0729	4,6750	4,9734				
	3	4,9734	4,8739	4,8739				
Cd155	1	< 9,9467	< 9,9467	< 9,9467	< 9,9467	2	---	EAA por Chama
	2	< 9,9467	< 9,9467	< 9,9467				
	3	< 9,9467	< 9,9467	< 9,9467				
Cd158	1	4,97	5,97	4,97	5,08	2,00	1,02	ICP OES
	2	4,97	4,97	4,97				
	3	4,97	4,97	4,97				
Cd171	1	3,500277	3,464469	3,403793	3,539622	2	0,00009	ICP-MS
	2	3,631575	3,515197	3,453527				
	3	3,825537	3,561947	3,500277				
Cd177	1	8,53	8,53	8,53	8,65	2	0,04	ICP OES
	2	8,8	8,8	8,8				
	3	8,63	8,63	8,63				
Cd179	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd182	1	6,4	6,4	6,4	6,4	2	1	ICP OES
	2	6,3	6,3	6,4				
	3	6,4	6,4	6,5				
Cd183	1	4,97	4,97	5,96	5,15	2	1,47	ICP OES
	2	4,97	5,07	5,17				
	3	4,97	4,97	5,27				
Cd187	1	5,2	5,4	5,0	5,1	2	0,7	ICP OES
	2	5,1	4,9	5,1				
	3	5,1	5,0	5,1				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd223	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd241	1	4,46	4,54	4,48	4,53	2,78	0,35	EAA- Forno de Grafite
	2	4,55	4,51	4,54				
	3	4,56	4,58	4,54				
Cd248	1	4,5533	4,4489	4,3913	4,5370	---	---	ICP-MS
	2	4,6584	4,5112	4,3995				
	3	4,7713	4,6967	4,4019				
Cd264	1	3,443	3,012	3,085	2,794	---	---	ICP OES
	2	2,583	3,015	2,908				
	3	2,423	2,150	2,529				
Cd271	1	4,779	4,757	4,709	4,639	---	---	ICP OES
	2	4,579	4,581	4,567				
	3	4,596	4,588	4,597				
Cd275	1	2,02	2,11	1,99	2,04	2	0,42	ICP OES
	2	2,13	1,99	2,05				
	3	2,08	2,03	1,98				
Cd277	1	5,023	6,027	6,027	5,469	2	0,53	ICP OES
	2	5,023	5,023	5,023				
	3	6,027	5,023	6,027				
Cd278	1	5,10	5,40	5,50	5,28	2,000	0,86	ICP OES
	2	5,30	5,30	5,30				
	3	5,20	5,10	5,30				
Cd291	1	4,858	5,007	4,938	4,972	2	0,054	ICP OES
	2	4,987	4,898	4,967				
	3	4,997	5,027	5,067				
Cd296	1	5,03	5,32	5,11	5,17	2,15	0,25	ICP-MS
	2	5,18	5,28	5,21				
	3	5,09	5,15	5,17				
Cd300	1	5,80	4,91	5,16	5,50	2	0,66	ICP OES
	2	5,25	5,27	5,89				
	3	5,39	5,91	5,96				
Cd302	1	4,965	4,966	4,965	4,766	2	0,37	Absorção Atômica Perkin Elmer PinAAcle900T
	2	4,689	4,69	4,689				
	3	4,644	4,644	4,644				
Cd309	1	5,51	5,31	5,31	5,37	2,57	0,28	EAA- Forno de Grafite
	2	5,42	5,36	5,54				
	3	5,31	5,29	5,26				
Cd339	1	5,07	5,04	5,15	5,33	0,4	0,16	ICP OES
	2	5,21	5,32	5,36				
	3	5,59	5,64	5,74				
Cd359	1	4,984	4,870	4,876	4,923	2	6,063	ICP OES
	2	4,895	4,919	4,975				
	3	4,944	5,028	4,813				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd360	1	4,56	4,53	4,45	4,46	2	0,45	ICP-MS
	2	4,69	4,38	4,47				
	3	4,33	4,33	4,37				
Cd390	1	4,9262	4,9262	4,9262	4,9597	---	---	ICP OES
	2	5,0267	4,9262	5,0267				
	3	4,9262	5,0267	4,9262				
Cd401	1	6,97	6,96	6,75	6,97	2	0,42	ICP OES
	2	6,99	6,88	6,97				
	3	7,16	6,97	7,08				
Cd402	1	5,03	5,24	5,14	5,14	2	1,8	EAA- Forno de Grafite
	2	5,13	5,2	5,13				
	3	5,08	5,18	5,1				
Cd403	1	27,16	26,51	27,59	27,22	2	1,93	EAA- Forno de Grafite
	2	26,68	29,16	28,08				
	3	27,30	26,35	26,11				
Cd415	1	5,07	4,77	4,87	4,9	2	0,3	ICP OES
	2	4,77	4,87	4,87				
	3	4,67	4,97	4,97				
Cd428	1	4,6	4,5	4,5	4,5	2	0,02099	ICP OES
	2	4,5	4,6	4,1				
	3	4,5	4,9	4,6				
Cd437	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd452	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Cd453	1	4,8538	4,9025	5,2355	4,8427	2	0,3	Espectrofotometro de Absorção Atômica- Modelo AA140- Marca Varian
	2	4,6557	4,6072	4,7222				
	3	5,0523	4,9022	4,6532				
Cd460	1	0,004000	0,004000	0,004000	0,004000	---	---	ICP OES
	2	0,004000	0,004000	0,004000				
	3	0,004000	0,004000	0,004000				
Cd479	1	4,570	4,570	4,768	4,768	2,429	4	ICP OES
	2	4,768	4,669	4,868				
	3	4,708	4,768	4,768				
Cd480	1	4,1777	4,0782	4,0782	4,0782	2	0,0001	ICP - Thermo Electron - iCAP 6000 Duo
	2	4,1777	4,0782	4,0782				
	3	4,0782	4,1777	3,9787				
Cd482	1	5,33	5,33	5,73	5,45	2	1,11	ICP OES
	2	5,53	5,63	5,63				
	3	5,63	5,23	5,03				
Cd483	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				

Os participantes de códigos Cd015; Cd029; Cd038; Cd109; Cd179; Cd223; Cd437, Cd452 e Cd483 não enviaram os resultados.

Tabela 10 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Manganês.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn001	1	0,153	0,153	0,152	0,154	2,87	0,019	ICP OES
	2	0,156	0,155	0,156				
	3	0,154	0,154	0,156				
Mn006	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn014	1	41,037			41,037			Analisador Voltamétrico
	2							
	3							
Mn026	1	121,4504	122,2461	122,0472	121,0525	2	0,0005	ICP - Thermo Electron - iCAP 6000 Duo
	2	121,0525	119,1626	119,2621				
	3	117,2727	121,3509	119,7594				
Mn047	1	156,711	153,697	157,715	156,376	2	7,8	ICP OES
	2	155,706	156,711	156,711				
	3	155,706	157,715	156,711				
Mn051	1	67,83	67,83	67,83	67,31	2	5,26	Absorção Atômica Perkin Elmer PinAAcle900T
	2	66,77	66,76	66,78				
	3	67,32	67,32	67,31				
Mn067	1	134	140	137	141	2,43	18	ICP-MS
	2	141	143	141				
	3	144	142	145				
Mn083	1	161,27	172,22	173,21	167,46	2	11,45	EAA por Chama
	2	155,29	165,25	161,27				
	3	168,23	182,17	168,23				
Mn091	1	148,8752	147,6697	147,6697	148,7	2,11	31,01	ICP OES
	2	149,9802	147,7702	150,6834				
	3	150,6834	147,7702	147,7702				
Mn107	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn110	1	140,53	139,46	138,92	140,53	2	2,71	EAA por Chama
	2	143,22	140,53	141,07				
	3	139,46	140,53	141,07				
Mn115	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn131	1	127,94	131,46	130,66	131,96	2	7,3	ICP OES
	2	133,68	134,58	132,27				
	3	132,97	131,36	132,57				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn138	1	162,13	161,14	163,13	160,59	2	3,28	ICP OES
	2	159,15	159,15	159,15				
	3	160,14	160,14	161,14				
Mn159	1	158	158	159	158	2	41	ICP OES
	2	159	159	157				
	3	158	158	159				
Mn163	1	157,6	157,3	157,5	140,8	---	---	ICP OES
	2	133,3	135,4	134,9				
	3	129,3	141,4	120,4				
Mn167	1	151,41	151,61	155,93	152,27	2	9,25	ICP OES
	2	151,61	151,91	155,73				
	3	143,16	152,41	156,63				
Mn175	1	131,5	131,5	131,6	131,5	2	10	ICP OES
	2	131,6	131,5	131,5				
	3	131,5	131,5	131,4				
Mn185	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn190	1	150,92	151,93	152,36	151,36		7,55	ICP OES
	2	151,80	151,02	150,99				
	3	151,30	150,84	151,08				
Mn191	1	168	168	168	168,1	2	0,05	ICP OES
	2	167,6	167,6	167,6				
	3	168,8	168,8	168,8				
Mn209	1	0,1530	0,1530	0,1520	0,152	---	---	ICP OES
	2	0,1520	0,1520	0,1530				
	3	0,1530	0,1510	0,1520				
Mn212	1	133,4098	130,9970	129,1873	131,4773	---	---	ICP OES
	2	130,4943	130,9970	129,6900				
	3	134,3146	129,6900	134,5157				
Mn225	1	148,295	147,098	145,808	147,124	2,13	1,481	ICP OES
	2	149,105	146,578	145,980				
	3	147,204	146,434	147,614				
Mn250	1	103,98	97,7	104,33	100,62	2	0,02	Espectrofotômetro - ES-FQ 01, micropipeta - MP-FQ 03, micropipeta - MP-FQ
	2	98,05	102,67	98,39				
	3	102,64	99,36	98,51				
Mn254	1	172,40	173,00	173,40	173,49	2,0	12,96	ICP OES
	2	173,10	173,90	174,30				
	3	172,80	174,20	174,30				
Mn260	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn284	1	152,989	151,995	152,989	152,989	2,101	5	ICP OES
	2	151,995	152,989	151,002				
	3	151,995	152,989	152,989				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn292	1	0,1300	0,1270	0,1270	0,1277	---	---	EAA por Chama
	2	0,1260	0,1280	0,1260				
	3	0,1280	0,1300	0,1270				
Mn301	1	479,2	480,8	457,3	478,2	2	16,6	GF AAS
	2	483,2	478,4	476,0				
	3	481,4	483,5	484,3				
Mn303	1	143	142	142	142	2	11	ICP OES
	2	141	142	141				
	3	144	141	142				
Mn305	1	160,3	158,4	158,0	158,3	2	0,02594	ICP OES
	2	160,6	159,5	153,8				
	3	158,5	157,1	158,2				
Mn335	1	0,1467	0,146	0,1467	0,1460	---	---	ICP OES
	2	0,1458	0,146	0,146				
	3	0,1455	0,146	0,1455				
Mn346	1	151,5	151,8	151,0	151,8	2	7,7	ICP OES
	2	152,6	151,9	152,2				
	3	151,8	152,3	151,1				
Mn351	1	151	151	151	150,3	4,3	18	Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Marca Varian
	2	150	150	150				
	3	151	150	149				
Mn357	1	143,4331	145,3131	144,8205	144,7099	2,57	0,0073	ICP OES
	2	144,8909	144,2173	146,1174				
	3	144,4385	143,9358	145,2227				
Mn364	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn366	1	147,19	148,95	154,18	148,14	2,78	0,26	EAA- Forno de Grafite
	2	145,98	144,31	148,36				
	3	150,2	144,32	149,73				
Mn372	1	147,2	146,2	145,2	144,1	---	---	ICP OES
	2	144,2	145,2	143,2				
	3	144,2	137,3	144,2				
Mn385	1	160,8	161,6	163,5	162,4	2	6,5	ICP OES
	2	163,0	165,0	161,6				
	3	159,4	165,3	160,9				
Mn397	1	18,61642	19,15554	18,23347	18,87537	2	0,00122	ICP-MS
	2	18,82829	19,18339	18,29912				
	3	19,03717	19,25799	19,26694				
Mn404	1	150,7	151,1	150,8	150,9	---	---	ICP OES
	2	150,9	151,6	150,9				
	3	151,7	150,1	149,9				
Mn407	1	147	148	147	147,56	2	1,26	EAA por Chama
	2	148	148	148				
	3	148	147	147				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn408	1	178,6	178,1	177,5	175,2	---	---	ICP OES
	2	176,1	172,6	174,2				
	3	175,3	174,8	169,6				
Mn410	1	126,3828	124,9061	127,0922	125,7848	2	1,6890	ICP OES
	2	127,1893	124,7892	125,2209				
	3	126,9067	127,5294	122,0469				
Mn416	1	144,2285	144,7259	145,7205	145,93	2	1,63	ICP OES
	2	145,5216	144,7259	146,4168				
	3	146,8147	147,9088	147,3120				
Mn417	1	144,9713	144,3681	143,8654	144,2564	---	---	ICP OES
	2	144,3681	143,8654	144,2676				
	3	144,7702	144,4686	143,3628				
Mn419	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Mn434	1	156,89	157,51	157,83	157,57	2	4,80	ICP OES
	2	157,20	157,93	157,62				
	3	157,31	157,83	158,03				
Mn438	1	152	152	153	153,623	0,5	0,25	ICP OES
	2	153	154	154				
	3	154	156	158				
Mn442	1	225,0	223,0	222,0	217,6	---	---	Teste de Manganês kit cod 1.14770.0001 Método colorimétrico
	2	223,0	218,0	217,0				
	3	211,0	211,0	209,0				
Mn455	1	97,2758	97,2827	96,1225	97,1415	2	0,3	Espectrofotometro de Absorção Atômica - Modelo AA140 - Marca Varian
	2	98,2664	97,3532	97,2825				
	3	96,5824	97,1326	96,9755				
Mn463	1	146,87	---	---	133,88	2,87	11	Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Marca: Varian - Modelo: Aa240 Fs
	2	133,81	---	---				
	3	120,95	---	---				
Mn476	1	143,2	141,2	139,3	140	2	9	ICP OES
	2	145,2	139,3	133,3				
	3	143,2	141,2	137,3				
Mn485	1	149,2	149,2	148,0	149,7	2	5,1	ICP OES
	2	152,2	151,1	150,0				
	3	149,2	149,2	149,2				
Mn495	1	166,60	165,90	164,91	167,36	2,37	3,77	ICP OES
	2	168,60	168,49	168,19				
	3	165,70	168,88	168,98				
Mn499	1	151,3	150,5	153,1	150,9	2	9,36	ICP OES
	2	150,0	149,5	152,0				
	3	150,6	148,6	152,8				

Os participantes de códigos Mn006; Mn107; Mn115; Mn185; Mn260; Mn364 e Mn419 não enviaram os resultados.

Tabela 11 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Níquel.
(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni008	1	104,1	103,7	104,2	103,4	---	---	ICP OES
	2	103,9	101,5	103,5				
	3	103,4	102,2	104,1				
Ni031	1	109,41	110,16	105,66	108,66	2	2,09	EAA por Chama
	2	107,16	107,16	110,16				
	3	108,66	110,16	109,41				
Ni036	1	120,547	119,542	120,547	119,319	2	11	ICP OES
	2	120,547	118,538	117,533				
	3	119,542	119,542	117,533				
Ni068	1	103,078	102,827	102,297	102,884	2,13	2,22	ICP OES
	2	103,215	103,210	101,897				
	3	103,491	101,891	104,046				
Ni079	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Ni090	1	96,7648	99,0570	97,9411	99,0827	3	0,0053	ICP OES
	2	99,1375	97,6596	99,7809				
	3	102,7467	100,8667	97,7903				
Ni104	1	139,1	105,6	106,7	112,4	---	---	ICP-MS
	2	111,6	109,0	110,2				
	3	109,9	109,5	109,9				
Ni106	1	92,44	93,95	95,16	94,54	2	2,56	EAA- Forno de Grafite
	2	93,11	94,90	96,46				
	3	94,00	95,79	95,03				
Ni161	1	63,7	65,6	68,6	68	2	24	ICP OES
	2	70,6	66,6	74,6				
	3	69,6	65,6	65,6				
Ni168	1	97	98	98	98,2	3,18	9,5	EAA por aspiração direta
	2	98	99	99				
	3	98	99	98				
Ni173	1	108,8	107,8	109,2	107,1	2	0,02359	ICP OES
	2	106,8	107,2	103,9				
	3	107,3	107,8	105,3				
Ni195	1	106,60	106,40	108,50	107,94	2,0	1,55	ICP OES
	2	109,00	108,60	109,20				
	3	107,50	106,80	108,90				
Ni196	1	87,98	84,66	85,96	85,3	2	2,82	ICP OES
	2	90,12	81,13	87,37				
	3	82,64	84,25	83,6				
Ni198	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni204	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Ni216	1	0,09549	0,09433	0,09549	0,0944	---	---	ICP OES
	2	0,09347	0,09445	0,09433				
	3	0,0929	0,09471	0,09445				
Ni218	1	102,847	102,043	97,459	101,125	---	---	ICP OES
	2	100,736	102,043	102,948				
	3	99,801	103,551	98,695				
Ni220	1	0,111	0,109	0,106	0,110	2,65	0,013 mg/L	ICP OES
	2	0,111	0,111	0,112				
	3	0,108	0,111	0,111				
Ni230	1	116,5	116,8	113,9	116,0	---	---	ICP OES
	2	114,3	115,5	114,1				
	3	117,6	117,3	118,0				
Ni236	1	115,73	113,45	111,76	112,55	2,37	3,55	ICP OES
	2	111,46	112,36	110,87				
	3	111,36	112,75	113,25				
Ni238	1	98,648	97,952	98,648	98,151	2,097	4	ICP OES
	2	98,449	97,853	97,754				
	3	97,952	98,648	98,151				
Ni245	1	101,54	102,55	105,56	101,79	2	9,15	ICP OES
	2	98,42	101,54	103,85				
	3	95,01	100,64	106,97				
Ni247	1	88,6577	88,7056	88,6956	88,4685	2	0,3	Espectrofotômetro de Absorção Atômica- Modelo AA140- Marca Varian
	2	89,2521	88,6925	87,6972				
	3	88,5586	87,5023	88,4555				
Ni268	1	100,5	100,5	99,5	100,5	2	2,1	ICP OES
	2	100,5	99,5	101,5				
	3	101,5	100,5	100,5				
Ni273	1	103	102	103	104,076	0,4	0,16	ICP OES
	2	104	104	104				
	3	105	107	107				
Ni282	1	111	111	111	111,7	2	0,04	ICP OES
	2	112	112	112				
	3	112	112	112				
Ni298	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Ni311	1	100,95	100,33	103,72	100,43	2	5,70	ICP OES
	2	97,86	101,46	101,05				
	3	97,86	100,02	100,64				
Ni312	1	100	101	100	99	2	7	ICP OES
	2	97	97	97				
	3	97	97	97				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni317	1	15,99544	15,86613	16,0034	16,12541	2	0,00032	ICP-MS
	2	16,07601	15,96958	16,00937				
	3	16,41619	16,21129	16,58131				
Ni330	1	89	89	89	89	2	3	ICP OES
	2	89,1	89,1	89				
	3	89	89,1	89,1				
Ni332	1	96,44			89,94	2,28	4,77	Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Marca: Varian - Modelo: AA240 FS
	2	93,52						
	3	79,86						
Ni337	1	98,0215	97,2172	97,4183	97,9322	---	---	ICP OES
	2	98,3231	98,0215	98,1221				
	3	98,1221	98,2226	97,921				
Ni340	1	102,53	101,24	101,44	102,18	2	0,64	ICP OES
	2	102,53	103,03	102,23				
	3	102,43	102,04	102,13				
Ni344	1	0,0800	0,0850	0,0830	0,0827	---	---	EAA por Chama
	2	0,0810	0,0820	0,0810				
	3	0,0860	0,0840	0,0820				
Ni358	1	73,86	78,59	78,51	75,84	2,78	0,24	EAA- Forno de Grafite
	2	78,37	76,62	77,76				
	3	67,45	80,37	71,08				
Ni378	1	100	100	99	99	2	18	ICP OES
	2	100	98	98				
	3	100	99	100				
Ni387	1	98,70	104,73	100,01	101,65	2	5,08	ICP OES
	2	102,76	100,53	102,85				
	3	101,58	101,08	102,65				
Ni388	1	100,4	101,7	102,4	102,1	2,14	4,0	ICP-MS
	2	101,8	102,5	100,2				
	3	103,0	103,5	103,6				
Ni391	1	102,15	104,56	104,67	103,68	2	29,61	EAA- Forno de Grafite
	2	103,5	103,9	103,5				
	3	103,4	103,99	103,41				
Ni399	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Ni423	1	108,1	103,5	101,5	105,8	2	4,9	ICP-MS
	2	112,6	108,5	104,1				
	3	107,1	105,4	100,9				
Ni433	1	104,5	104,5	106,8	105,6	2	4,2	ICP OES
	2	105,1	107,0	104,8				
	3	104,0	106,2	107,3				
Ni436	1	106,9	107	106,9	111,2	2	8,69	Absorção Atômica Perkin Elmer PinAAcle900T
	2	115,4	115,4	115,5				
	3	111,4	111,4	111,4				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni441	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Ni444	1	84,5478	84,2494	84,0504	83,0577	2	0,0001	ICP - Thermo Electron - iCAP 6000 Duo
	2	83,0557	82,9563	82,7573				
	3	82,2600	85,1446	82,3595				
Ni447	1	99,6	103,6	91,3	97,2	2,14	25,1	EAA- Forno de Grafite
	2	94,3	92,1	88,4				
	3	108,1	91,1	106,1				
Ni458	1	101,5	103,2	103,3	103,1	2	4,74	ICP OES
	2	103,2	103,9	103,7				
	3	102,4	102,6	104,2				
Ni462	1	0,1010	0,09900	0,09900	0,099	---	---	ICP OES
	2	0,09900	0,09900	0,09700				
	3	0,09800	0,09800	0,09900				
Ni464	1	106,43	108,42	105,44	106,54	2	2,36	ICP OES
	2	106,43	107,43	106,43				
	3	105,44	108,42	104,44				
Ni467	1	115,2	116,3	115,0	104,6	---	---	ICP OES
	2	102,2	104,3	100,1				
	3	93,60	91,91	103,2				
Ni492	1	93,2119	91,9688	92,7121	92,3653	2	6,0620	ICP OES
	2	91,8598	93,0709	92,9684				
	3	91,8086	86,1698	97,5178				
Ni497	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Ni498	1	15,7159	15,4175	15,0197	14,62	2	0,41	ICP OES
	2	15,6165	14,8207	14,8207				
	3	12,9308	13,5276	13,6271				

Os participantes de códigos Ni079; Ni198; Ni204; Ni298; Ni399; Ni441 e Ni497 não enviaram os resultados.

Tabela 12 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Chumbo.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb004	1	27,7365	27,6988	27,6566	27,3714	2	0,3	Espectrofotometro de Absorção Atômica- Modelo AA140- Marca Varian
	2	27,0431	26,9955	26,6599				
	3	27,2412	27,6529	27,6587				
Pb013	1	26,25	26,24	25,98	26,13	2,78	0,37	EAA- Forno de Grafite
	2	26,33	26,06	25,48				
	3	25,85	26,37	26,64				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb019	1	30,9	30,0	30,5	30,5	2	3,0	ICP OES
	2	30,5	29,4	29,9				
	3	29,9	32,0	30,9				
Pb024	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb054	1	31,05	31,62	31,93	28,81	---	---	ICP OES
	2	30,55	29,67	29,66				
	3	24,30	22,29	28,26				
Pb056	1	31,8	32,7	32,2	32,4	2,25	1,0	ICP-MS
	2	32,4	32,3	32,5				
	3	32,3	32,5	32,6				
Pb058	1	14,47909	11,44346	12,58521	12,92199	2	0,00039	ICP-MS
	2	14,40709	14,0525	12,57046				
	3	12,1567	12,80682	11,7966				
Pb060	1	6,406	6,514	6,541	6,703	2	0,385	EAA- Forno de Grafite
	2	6,811	6,892	6,973				
	3	6,730	6,838	6,622				
Pb065	1	32,70	33,30	31,20	32,2	---	---	ICP OES
	2	32,00	32,30	32,80				
	3	31,50	31,40	32,60				
Pb070	1	0,03100	0,02300	0,03300	0,03	---	---	ICP OES
	2	0,03300	0,03000	0,03700				
	3	0,02300	0,02800	0,03300				
Pb074	1	27,55	31,97	32,59	30,23	2	1,40	ICP OES
	2	30,63	30,22	33,00				
	3	29,71	29,30	27,14				
Pb077	1	33,7797	34,6845	34,2824	34,1707	---	---	ICP OES
	2	34,6845	33,277	33,7797				
	3	34,7851	33,7797	34,4835				
Pb088	1	34	33	31	33	2	7	ICP OES
	2	34	32	33				
	3	34	32	32				
Pb093	1	31,24			29,03	2,43	5,42	Espectrofotômetro de Absorção Atômica - Marca: Varian - Modelo: AA240 FS
	2	24,01						
	3	31,84						
Pb097	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb108	1	35,1	34,7	34,7	34,4	2,78	1,2	EAA- Forno de Grafite
	2	34,0	34,6	34,3				
	3	34,3	34,0	34,3				
Pb113	1	25,3051	25,6934	22,0689	24,9599	2	2,6340	ICP OES
	2	23,2771	26,1249	24,3989				
	3	21,2490	25,3482	31,1734				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb118	1	28,2489	27,3537	28,9452	28,46	2	0,81	ICP OES
	2	28,8457	29,3430	27,4532				
	3	28,8457	29,3430	27,7516				
Pb134	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb137	1	32	32	32	32,1	1,96	0,7	ICP-MS
	2	32	32	32				
	3	32	33	32				
Pb140	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb143	1	28,15	32,77	31,77	31,42	2	14,88	ICP OES
	2	32,37	31,67	32,98				
	3	31,27	30,36	31,47				
Pb145	1	34,369			34,369	---	---	Analisador Voltamétrico
	2							
	3							
Pb172	1	37,521	37,574	37,121	37,361	2,13	3,583	ICP OES
	2	36,390	37,780	37,801				
	3	37,574	37,027	37,467				
Pb197	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb200	1	35,040	34,144	34,344	34,089	2	1,066	ICP OES
	2	32,651	34,941	32,850				
	3	33,547	34,941	34,344				
Pb201	1	24,2691	26,5613	19,2926	25,7637	---	---	ICP OES
	2	25,7269	26,5613	25,5158				
	3	24,9327	32,9654	26,0486				
Pb211	1	29,3964	28,4789	27,3694	29,0112	---	---	ICP-MS
	2	29,8356	28,8813	28,2405				
	3	30,5737	29,7764	28,5490				
Pb232	1	21,1	21,1	21,2	21,1	2	2	ICP OES
	2	21,2	21	21,1				
	3	21,1	21,1	21,1				
Pb239	1	29,8	29,8	31,8	30,0	2	3,87	ICP OES
	2	28,8	28,8	28,8				
	3	31,8	27,9	31,8				
Pb243	1	41,426	40,333	39,539	40,333	2,09	9	ICP OES
	2	40,333	39,340	41,029				
	3	40,532	40,631	39,638				
Pb255	1	< 99,4679	< 99,4679	< 99,4679	< 99,4679	2	U indefinida	Agilent Technologies 200 Series AA - 140 AA
	2	< 99,4679	< 99,4679	< 99,4679				
	3	< 99,4679	< 99,4679	< 99,4679				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb266	1	27,07	32,99	37,86	28,39	2	4,01	ICP OES
	2	25,96	29,44	23,91				
	3	29,32	27,14	31,82				
Pb270	1	32,50	32,60	30,70	31,955	0,6	0,36	ICP OES
	2	32,90	31,20	30,80				
	3	31,70	33,20	33,00				
Pb276	1	32,99	31,42	31,61	32,09	---	---	ICP-MS
	2	33,40	31,75	32,94				
	3	31,36	31,46	31,84				
Pb279	1	28,3484	28,5473	28,3484	28,3484	2	0,0005	ICP - Thermo Electron - iCAP 6000 Duo
	2	29,1441	27,7516	28,8457				
	3	28,3484	29,1441	26,6574				
Pb286	1	51,7	47,7	49,7	49,7	2	3,8	ICP OES
	2	49,7	49,7	51,7				
	3	49,7	49,7	47,7				
Pb289	1	34,4	31,7	34,5	33,2	2	1,3	ICP OES
	2	32,3	32,8	33,0				
	3	33,7	32,0	34,1				
Pb294	1	31,98	30,75	29,56	31,15	2	2,25	ICP OES
	2	30,24	28,98	27,56				
	3	36,13	30,33	34,80				
Pb307	1	0,03186	0,02941	0,03213	0,03151	---	---	ICP OES
	2	0,03204	0,0294	0,03224				
	3	0,03224	0,03224	0,03204				
Pb323	1	32,82	34,81	35,31	35,03	2,57	7,38	ICP OES
	2	36,80	34,32	35,81				
	3	34,32	36,31	34,81				
Pb328	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb333	1	38,91	39,44	39,07	39,49	2	1,48	Agilent - AA140 - GTA 120
	2	40,2	41,04	40,17				
	3	38,95	38,57	39,04				
Pb343	1	35,0	37,1	35,8	35,8	2	2,1	ICP-MS
	2	34,4	37,8	34,8				
	3	33,1	38,3	35,9				
Pb348	1	32,79	32,63	32,51	32,59	2,0	1,96	ICP OES
	2	32,23	33,35	33,34				
	3	31,67	31,91	32,92				
Pb369	1	30,84	29,84	30,84	30,73	2,00	1,46	ICP OES
	2	30,84	28,85	31,83				
	3	31,83	29,84	31,83				
Pb371	1	34,50	37,90	36,10	35,91	2,0	1,54	ICP OES
	2	35,80	37,60	36,60				
	3	35,90	34,30	34,50				

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada – Medição de Metais em Água

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Resultado Final ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb376	1	35	35	35	34,7	2	0,04	ICP OES
	2	38	38	38				
	3	31	31	31				
Pb380	1	37,7	37,3	39,0	36,5	2,13	2,9	EAA- Forno de Grafite
	2	35,3	36,6	36,7				
	3	35,4	35,0	35,5				
Pb382	1	31,10	29,89	30,88	31,08	2,37	2,56	ICP OES
	2	30,73	30,74	30,51				
	3	31,32	33,68	30,91				
Pb398	1	26,84	26,93	27,17	27,07	---	---	ICP OES
	2	27,07	27,22	27,20				
	3	26,81	27,11	27,29				
Pb412	1	32,66	32,66	32,65	33,55	2	2,62	Absorção Atômica Perkin Elmer PinAAcle900T
	2	34,11	34,11	34,1				
	3	33,87	33,88	33,86				
Pb422	1	0,0310	0,0361	0,0325	0,0335	---	---	EAA por Chama
	2	0,0311	0,0362	0,0326				
	3	0,0341	0,0354	0,0325				
Pb430	1	0,034	0,032	0,031	0,033	4,53	0,005 mg/L	ICP OES
	2	0,031	0,033	0,037				
	3	0,031	0,031	0,034				
Pb435	1	30,7	31,5	30,3	31,3	2	0,2412	ICP OES
	2	31,3	32,6	28,4				
	3	33,5	33,8	29,9				
Pb439	1	26,63	28,74	28,47	27,58	2	7,81	EAA- Forno de Grafite
	2	27	28,01	27,05				
	3	26,9	27,95	27,5				
Pb440	1	31,102	32,904	32,899	32,426	2	6,9	EAA- Forno de Grafite
	2	32,410	32,963	32,411				
	3	30,230	33,806	33,108				
Pb451	1	31	30,8	30,5	30,7	2,78	2,2	EAA por aspiração direta
	2	31,1	30,6	30,4				
	3	30,9	30,7	30,6				
Pb478	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				
Pb494	1	---	---	---	---	---	---	---
	2	---	---	---				
	3	---	---	---				

Os participantes de códigos Pb024; Pb097; Pb134; Pb140; Pb197; Pb328; Pb478 e Pb494 não enviaram os resultados.

Nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5 são apresentados os resultados finais e incertezas reportados pelos participantes para as medições de arsênio, cádmio, manganês, níquel e chumbo, respectivamente. As barras de erro representam o desvio-padrão para o EP. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez o desvio-padrão para o EP ($Ref \pm \hat{\sigma}$). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes o desvio-padrão para o EP ($Ref \pm 2\hat{\sigma}$) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes o desvio-padrão para o EP ($Ref \pm 3\hat{\sigma}$). As setas na cor vermelha indicam que o resultado final fornecido pelo laboratório está fora da área do gráfico.

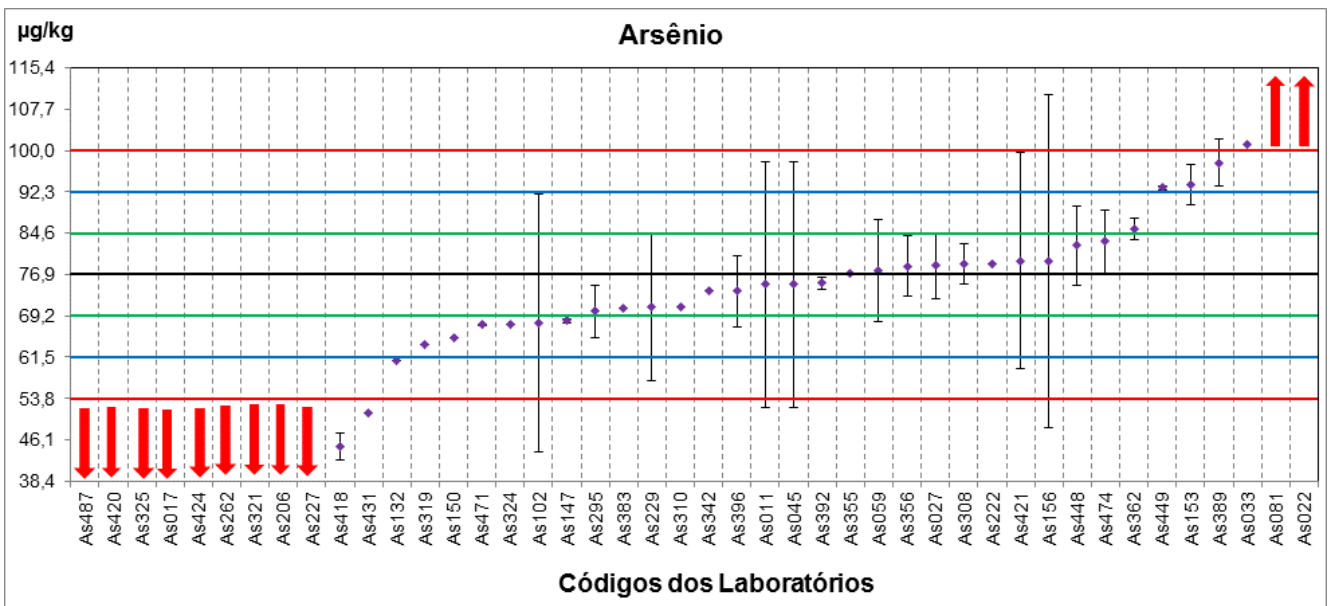


Figura 1 – Resultados finais das medições do analito Arsênio reportados pelos participantes do EP

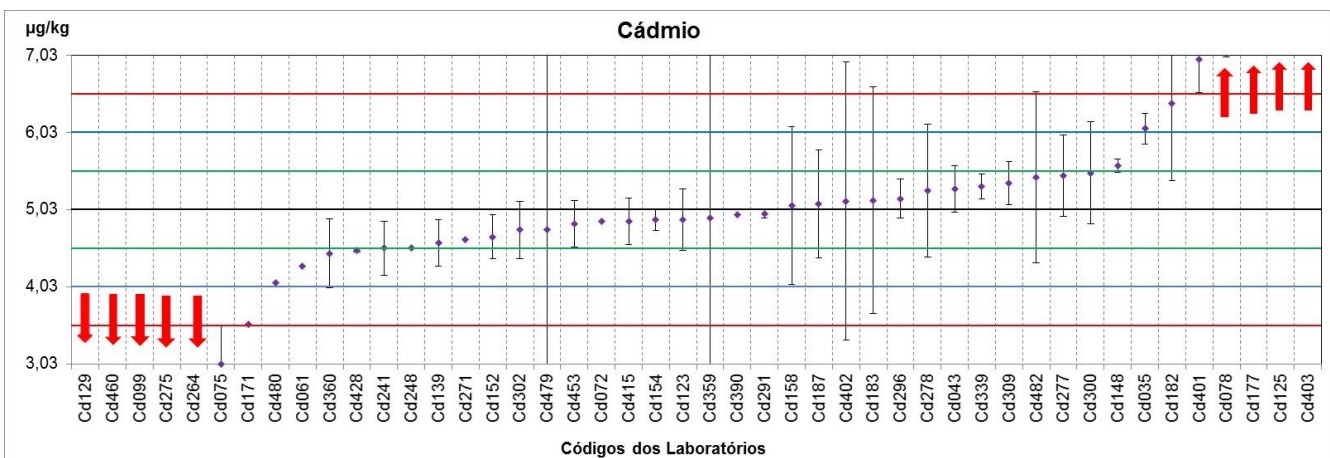


Figura 2 - Resultados finais das medições do analito Cadmio reportados pelos participantes do EP

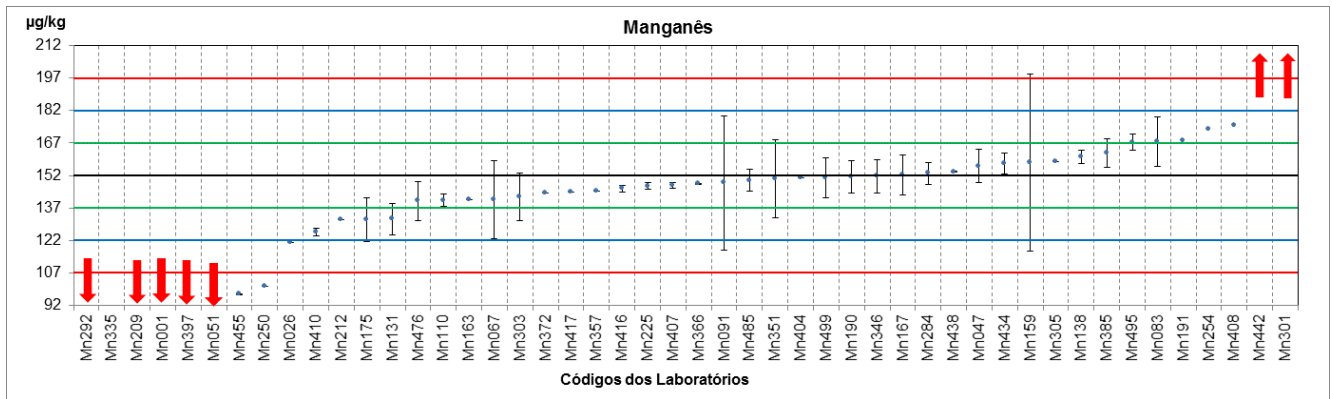


Figura 3 - Resultados finais das medições do analito Manganês reportados pelos participantes do EP

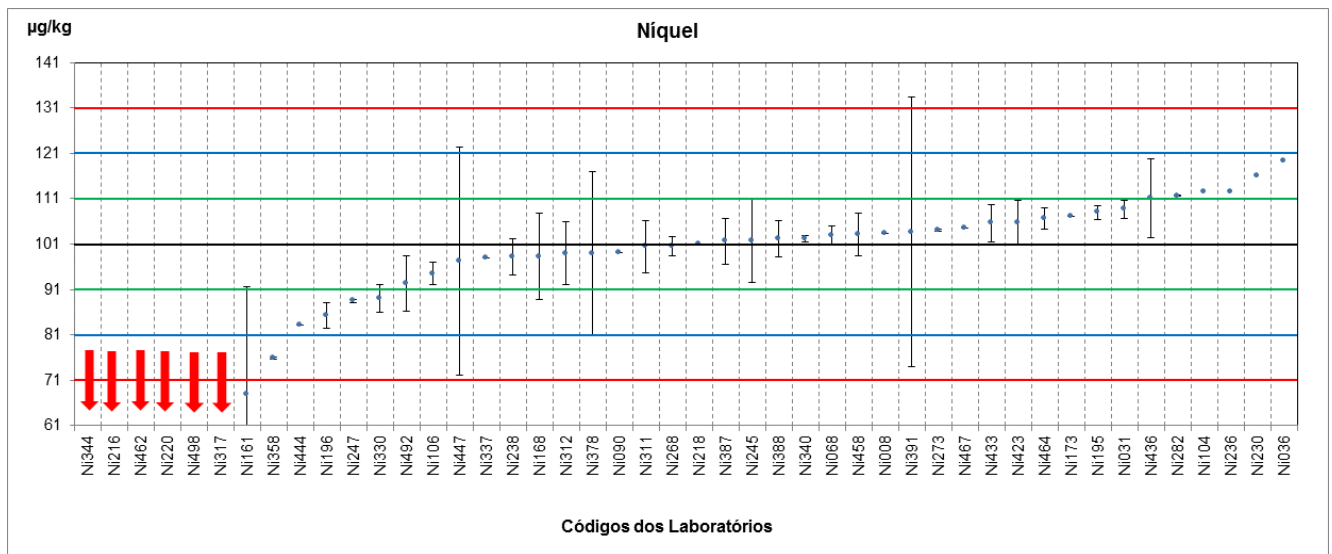


Figura 4 - Resultados finais das medições do analito Níquel reportados pelos participantes do EP

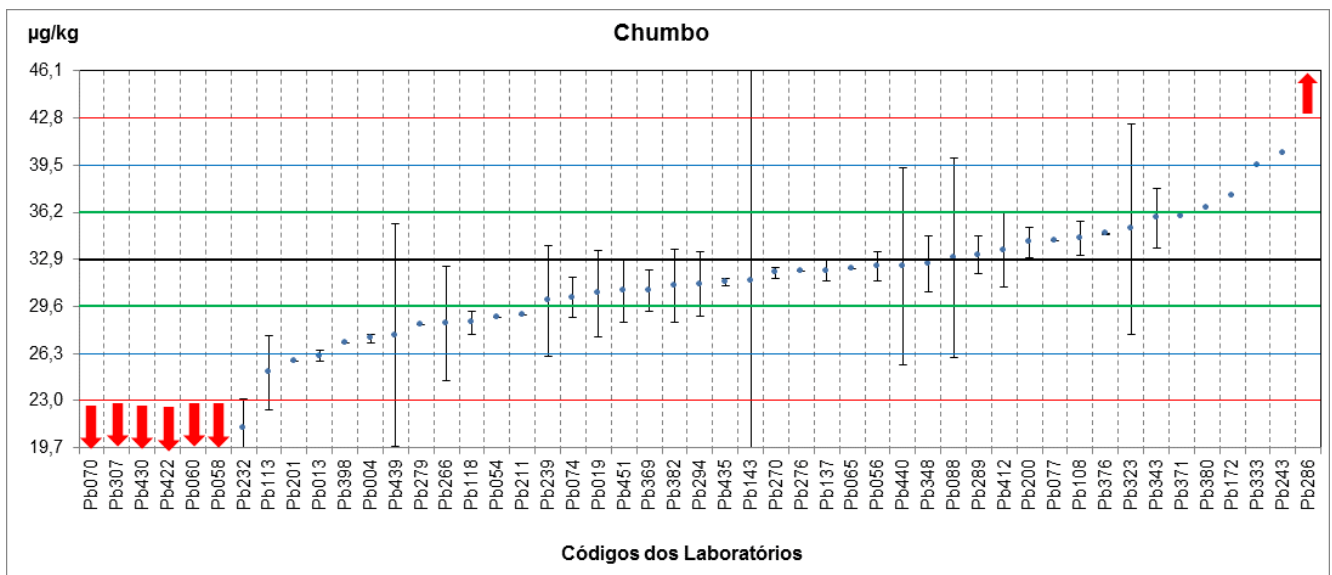


Figura 5 - Resultados finais das medições do analito Chumbo reportados pelos participantes do EP

3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes

3.2.3.1. Índice Zeta

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 índice Zeta (ζ).

Os valores índice Zeta são apresentados nas Tabelas 13, 15, 17, 19, e 21 e nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10. As tabelas 14, 16, 18, 20 e 22 apresentam resumidamente os quantitativos de laboratórios com desempenho satisfatório, duvidoso e insatisfatório.

Tabela 13 – Valores do índice Zeta para Arsênio

Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta
As011	-0,2	As132	-6,5	As295	-2,0	As418	-11,8
As017	-28,2	As147	-3,5	As308	0,6	As421	0,2
As027	0,4	As153	5,4	As325	-30,2	As424	-25,7
As033	9,2	As156	0,2	As356	0,4	As431	-10,5
As045	-0,2	As206	-22,5	As362	3,2	As448	1,2
As059	0,2	As227	-18,5	As389	6,4	As449	6,6
As081	24,1	As229	-0,8	As392	-0,7	As471	-3,8
As102	-0,7	As262	-24,5	As396	-0,8	As474	1,6

Resultado insatisfatório

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 13 reportaram incertezas-padrão combinadas ($k = 1$) subestimadas (44 % dos resultados reportados pelos participantes) e isso pode ter impacto no desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do índice Zeta.

Tabela 14 - Desempenho dos laboratórios – analito Arsênio

Qtd. resultados de zeta score - As	32
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	15
Qtd. laboratórios com resultados Questionável	0
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	17

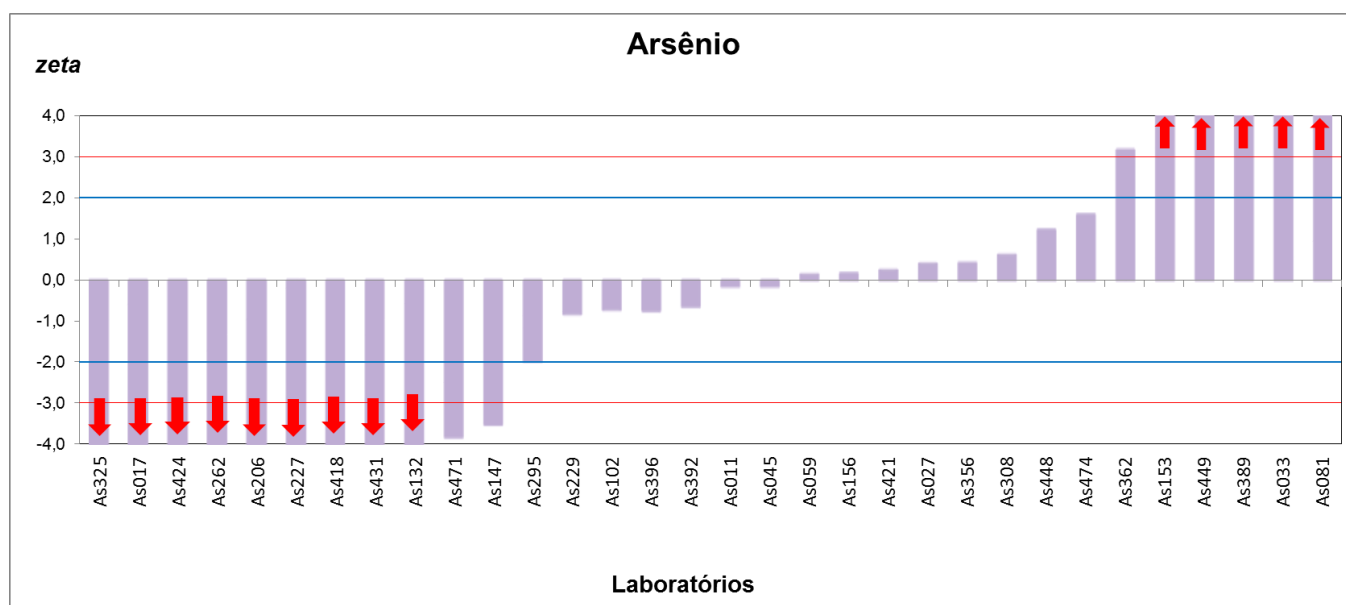


Figura 6 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Arsênio.

Tabela 15 – Valores do índice Zeta para Cádmio

Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta
Cd035	6,3	Cd158	0,1	Cd278	0,6	Cd401	7,8
Cd043	1,4	Cd171	-11	Cd291	-0,4	Cd402	0,1
Cd075	-7,1	Cd177	27	Cd296	0,8	Cd403	23
Cd078	9,9	Cd182	2,6	Cd300	1,3	Cd415	-0,8
Cd123	-0,7	Cd183	0,2	Cd302	-1,2	Cd428	-3,9
Cd139	-2,1	Cd187	0,2	Cd309	2,0	Cd453	-0,9
Cd148	4,0	Cd241	-2,7	Cd339	0,7	Cd479	-0,2
Cd152	-1,8	Cd275	-12	Cd359	0,0	Cd480	-7,1
Cd154	-0,9	Cd277	1,5	Cd360	-2,2	Cd482	0,7

Resultado insatisfatório

Resultado questionável

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 15 reportaram incertezas-padrão combinadas ($k = 1$) subestimadas (33 % dos resultados reportados pelos participantes) e isso pode ter impacto no desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do índice Zeta. Os participantes destacados em fundo amarelo na Tabela 15 reportaram incertezas superestimadas (6 % dos resultados reportados pelos participantes), influenciando de maneira significativa a avaliação de desempenho por meio do índice zeta. Na seção 3.2.4 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

Tabela 16 - Desempenho dos laboratórios – analito Cádmio

Qtd. resultados de zeta score - Cd	36
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	21
Qtd. laboratórios com resultados Questionável	4
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	11

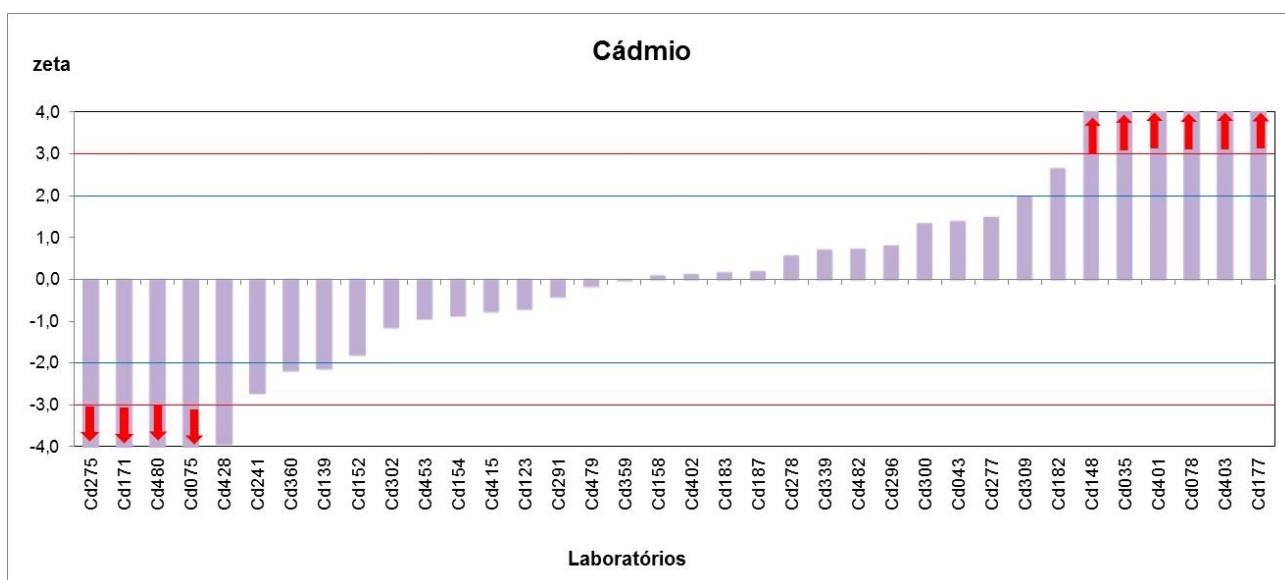


Figura 7 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Cádmio.

Tabela 17 – Valores do índice zeta para manganês

Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta
Mn001	-60	Mn159	0,3	Mn303	-1,6	Mn416	-2,3
Mn026	-12	Mn167	0,1	Mn305	2,5	Mn434	1,6
Mn047	0,9	Mn175	-3,7	Mn346	0,0	Mn438	0,6
Mn051	-23	Mn190	-0,1	Mn351	-0,3	Mn455	-21
Mn067	-1,4	Mn191	6,3	Mn357	-2,9	Mn476	-2,3
Mn083	2,5	Mn225	-1,8	Mn366	-1,5	Mn485	-0,6
Mn091	-0,2	Mn250	-20	Mn385	2,5	Mn495	5,1
Mn110	-4,0	Mn254	3,1	Mn397	-52	Mn499	-0,2
Mn131	-4,5	Mn284	0,3	Mn407	-1,7		
Mn138	2,8	Mn301	38	Mn410	-9,8		

Resultado insatisfatório

Resultado questionável

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 17 reportaram incertezas-padrão combinadas ($k = 1$) subestimadas (32 % dos resultados reportados pelos participantes), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do índice zeta.

Tabela 18 - Desempenho dos laboratórios – analito Manganês

Qtd. resultados de zeta score - Mn	38
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	17
Qtd. laboratórios com resultados Questionável	7
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	14

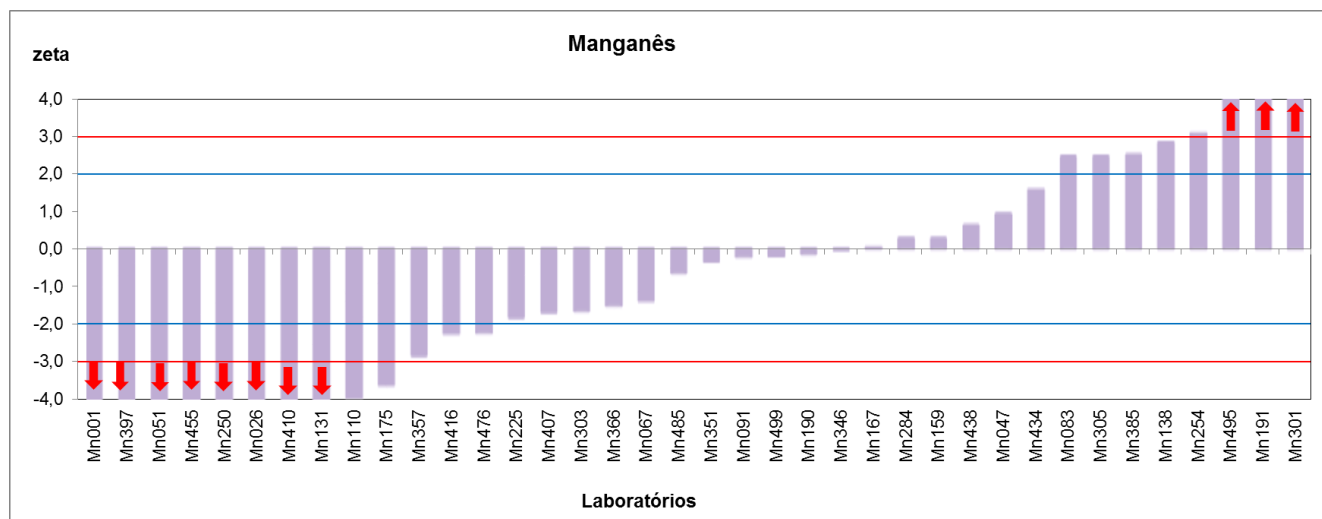


Figura 8 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Manganês

Tabela 19 – Valores do índice zeta para Níquel

Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta
Ni031	2,9	Ni220	-4,2	Ni312	-0,5	Ni423	1,4
Ni036	3,1	Ni236	4,1	Ni317	-3,5	Ni433	1,4
Ni068	0,7	Ni238	-0,9	Ni330	-4,2	Ni436	2,1
Ni090	-0,8	Ni245	0,2	Ni340	0,5	Ni444	-7,5
Ni106	-2,4	Ni247	-5,2	Ni358	-1,0	Ni447	-0,3
Ni161	-2,7	Ni268	-0,2	Ni378	-0,2	Ni458	0,6
Ni168	-0,7	Ni273	1,3	Ni387	0,2	Ni464	2,1
Ni173	2,5	Ni282	4,4	Ni388	0,4	Ni492	-2,2
Ni195	2,8	Ni311	-0,2	Ni391	0,2	Ni498	-3,6
Ni196	-5,6						

Resultado insatisfatório

Resultado questionável

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 19 reportaram incertezas-padrão combinadas ($k = 1$) subestimadas (43 % dos resultados reportados pelos participantes) e isso pode ter impacto no desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do índice zeta. Na seção 3.2.4 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

Tabela 20 - Desempenho dos laboratórios – analito Níquel

Qtd. resultados de zeta score - Ni	37
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	18
Qtd. laboratórios com resultados Questionável	8
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	11

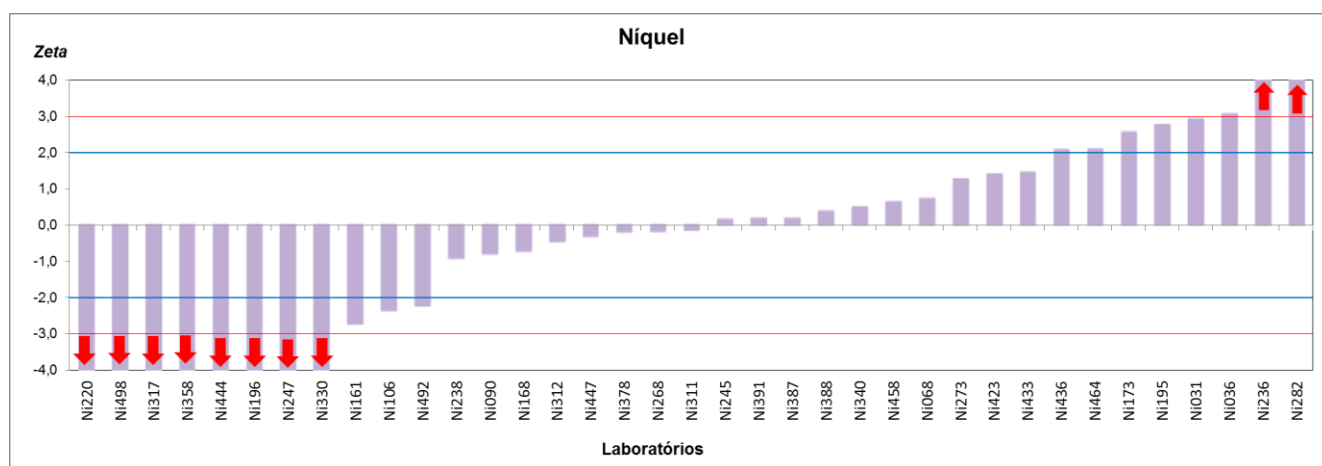


Figura 9 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Níquel

Tabela 21 – Valores do índice zeta para chumbo

Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta	Código do Laboratório	Índice Zeta
Pb004	-6,4	Pb118	-4,7	Pb279	-5,4	Pb376	2,1
Pb013	-7,9	Pb137	-0,9	Pb286	8,1	Pb380	2,2
Pb019	-1,4	Pb143	-0,2	Pb289	0,3	Pb382	-1,3
Pb056	-0,5	Pb172	2,4	Pb294	-1,2	Pb412	0,4
Pb058	-23	Pb200	1,2	Pb323	0,7	Pb430	-39
Pb060	-30	Pb232	-9,0	Pb333	5,8	Pb435	-1,9
Pb074	-2,4	Pb239	-1,4	Pb343	2,1	Pb439	-1,3
Pb088	0,0	Pb243	1,7	Pb348	-0,2	Pb440	-0,1
Pb108	1,6	Pb266	-2,1	Pb369	-1,9	Pb451	-1,9
Pb113	-5,1	Pb270	-0,9	Pb371	2,6		

Resultado insatisfatório

Resultado questionável

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 21 reportaram incertezas-padrão combinadas ($k = 1$) subestimadas (49 % dos resultados reportados pelos participantes) e isso pode ter impacto no desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do índice zeta. O participante destacado em fundo amarelo na Tabela 21 reportou incerteza superestimada (3 % dos resultados reportados pelos participantes), influenciando de maneira significativa a avaliação de desempenho por meio índice zeta. Na seção 3.2.4 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

Tabela 22 - Desempenho dos laboratórios – analito Chumbo

Qtd. resultados de zeta score - Pb	39
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	21
Qtd. laboratórios com resultados Questionável	7
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	11

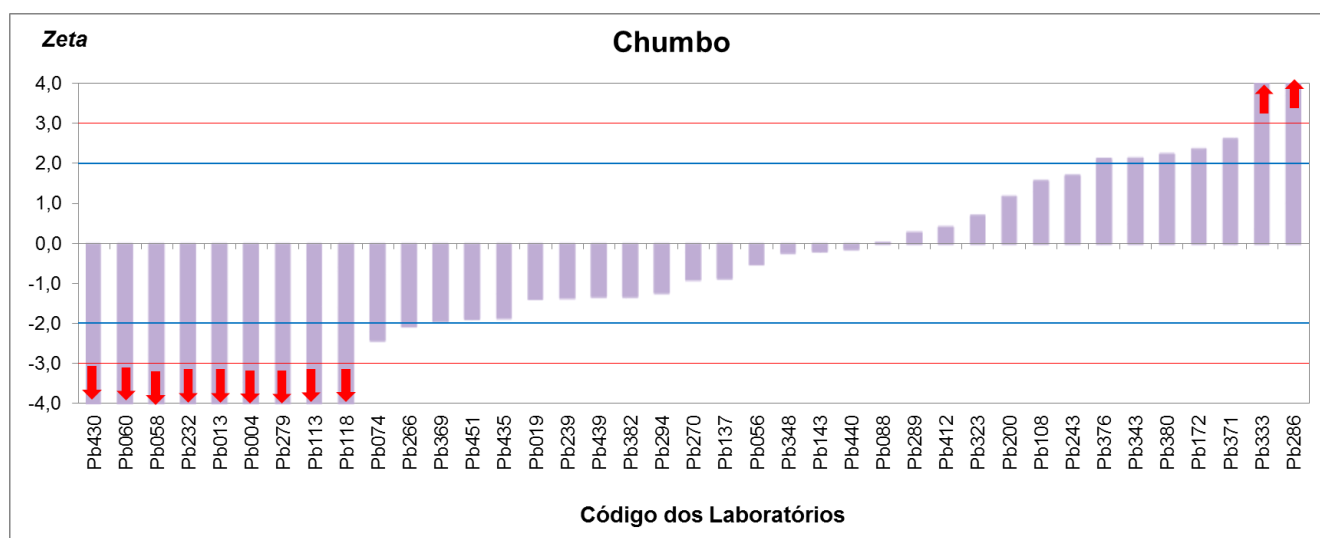


Figura 10 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Chumbo

3.2.3.2. Índice z

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

Os valores do índice z são apresentados nas Tabelas 23, 25, 27, 29 e 31 e nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15. As tabelas 24, 26, 28, 30 e 32 apresentam resumidamente os quantitativos de laboratórios com desempenho satisfatório, duvidoso e insatisfatório.

Tabela 23 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - arsênio

Código do Laboratório	Índice z
As022	12
As150	-1,5
As222	0,23
As310	-0,77
As319	-1,7
As321	-8,0
As324	-1,2
As342	-0,40
As355	0,023
As383	-0,81
As420	-10
As487	-10

Resultado insatisfatório

Tabela 24 - Desempenho dos laboratórios – analito Arsênio

Qtd. resultados do índice z - As	12
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	8
Qtd. laboratórios com resultados Questionáveis	0
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	4

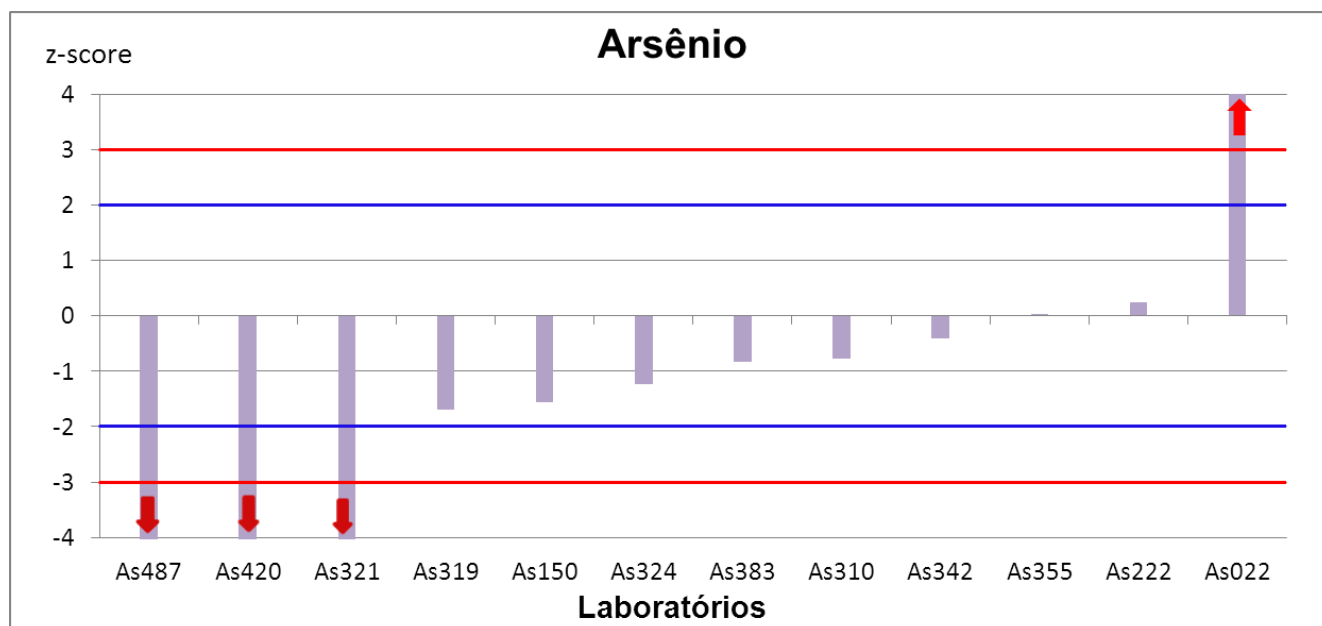


Figura 11 – Avaliação de desempenho pelo índice z dos resultados obtidos para arsênio.

Tabela 25 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - Cádmi

Código do Laboratório	Índice z
Cd061	-1,5
Cd072	-0,32
Cd099	-10
Cd125	11
Cd129	-10
Cd248	-0,99
Cd264	-4,5
Cd271	-0,78
Cd390	-0,14
Cd460	-10

Resultado insatisfatório

Tabela 26 - Desempenho dos laboratórios – analito Cádmi

Qtd. resultados do índice z - Cd	10
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	5
Qtd. laboratórios com resultados Questionáveis	0
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	5

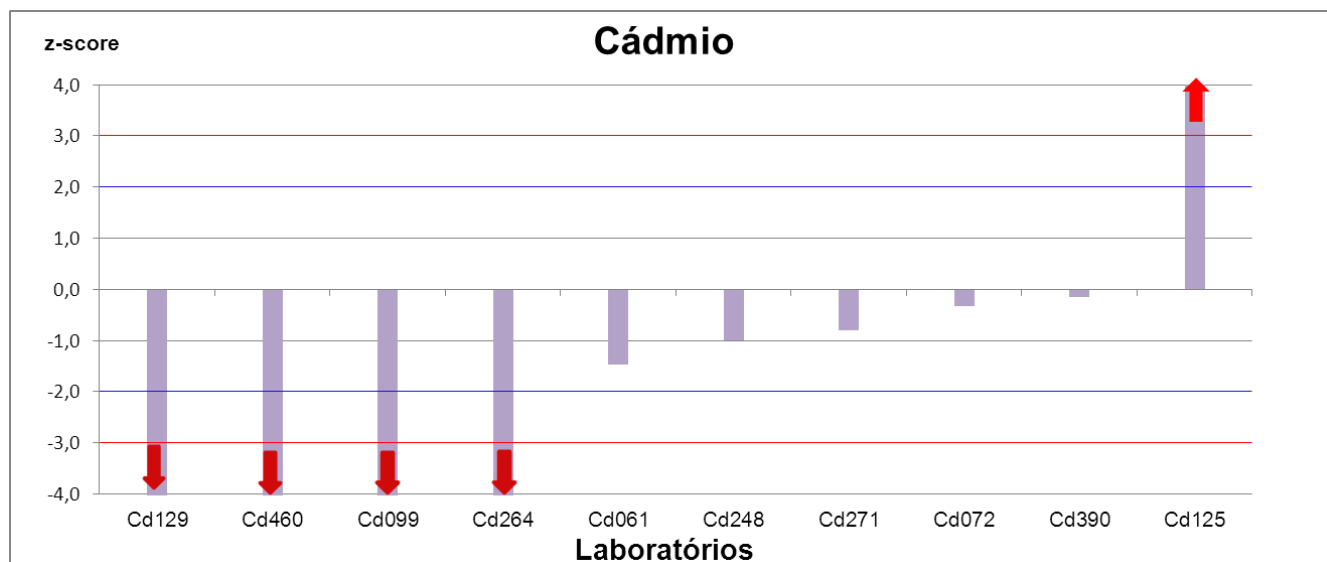


Figura 12 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para cádmio.

Tabela 27 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza – Manganês

Código do Laboratório	Índice z
Mn163	-0,75
Mn209	-10
Mn212	-1,4
Mn292	-10
Mn335	-10
Mn372	-0,53
Mn404	-0,073
Mn408	1,5
Mn417	-0,52
Mn442	4,4

Resultado insatisfatório

Tabela 28 - Desempenho dos laboratórios – analito Manganês

Qtd. resultados do índice z - Mn	10
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	6
Qtd. laboratórios com resultados Questionáveis	0
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	4

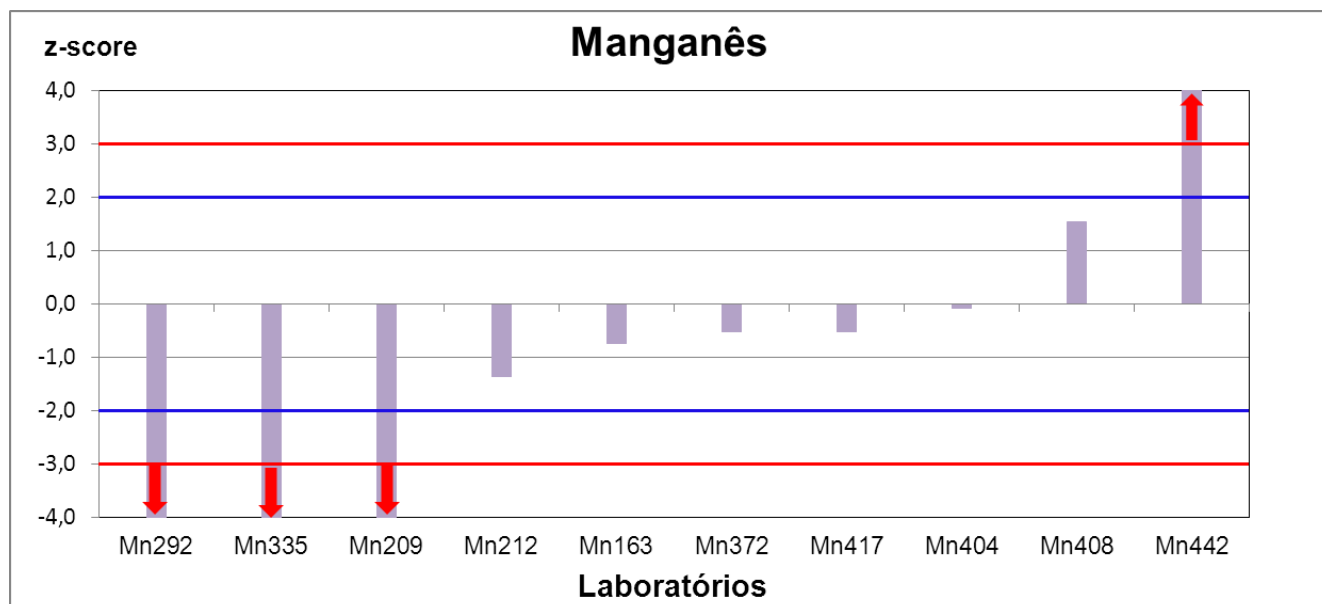


Figura 13 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para manganês.

Tabela 29 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza – Níquel.

Código do Laboratório	Índice z
Ni008	0,24
Ni104	1,1
Ni216	-10
Ni218	0,013
Ni230	1,5
Ni337	-0,31
Ni344	-10
Ni462	-10
Ni467	0,36

Resultado insatisfatório

Tabela 30 - Desempenho dos laboratórios – analito Níquel

Qtd. resultados do índice z - Ni	9
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	6
Qtd. laboratórios com resultados Questionáveis	0
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	3

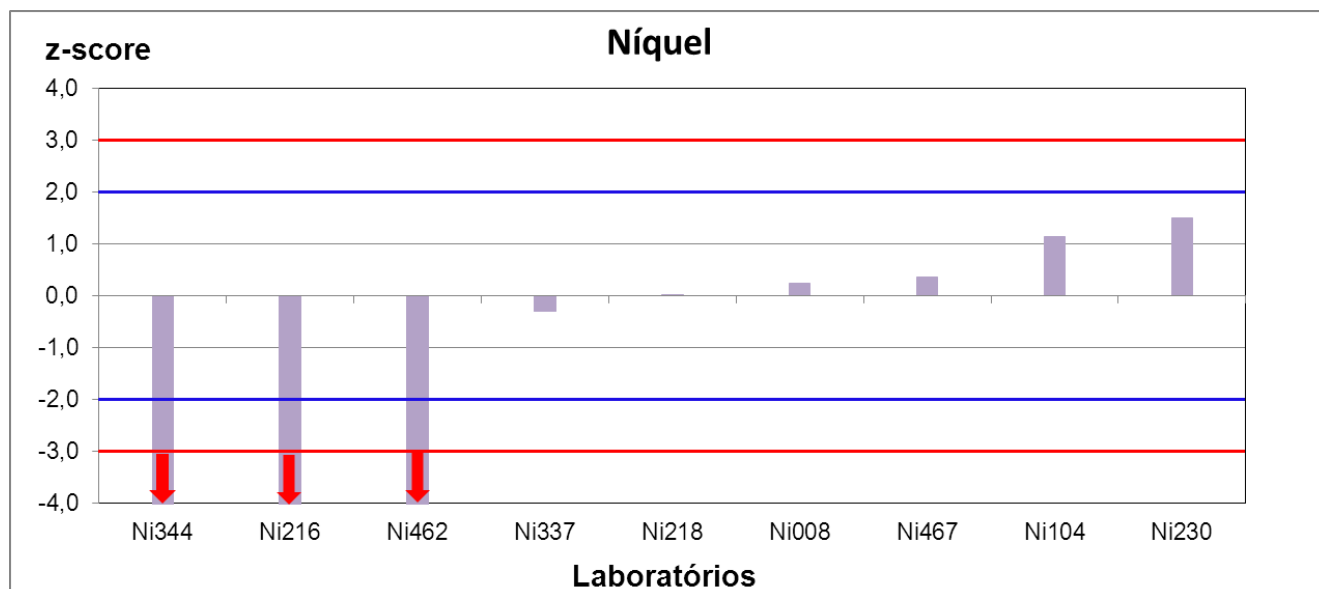


Figura 14 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para níquel.

Tabela 31 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza – Chumbo.

Código do Laboratório	Índice z
Pb054	-1,2
Pb065	-0,21
Pb070	-10**
Pb077	0,39
Pb201	-2,2*
Pb211	-1,2
Pb276	-0,25
Pb307	-10**
Pb398	-1,8
Pb422	-10**

*Resultado questionável; **Resultado insatisfatório

Tabela 32 - Desempenho dos laboratórios – analito Chumbo

Qtd. resultados do índice z - Pb	10
Qtd. laboratórios com resultados Satisfatórios	6
Qtd. laboratórios com resultados Questionáveis	1
Qtd. laboratórios com resultados Insatisfatórios	3

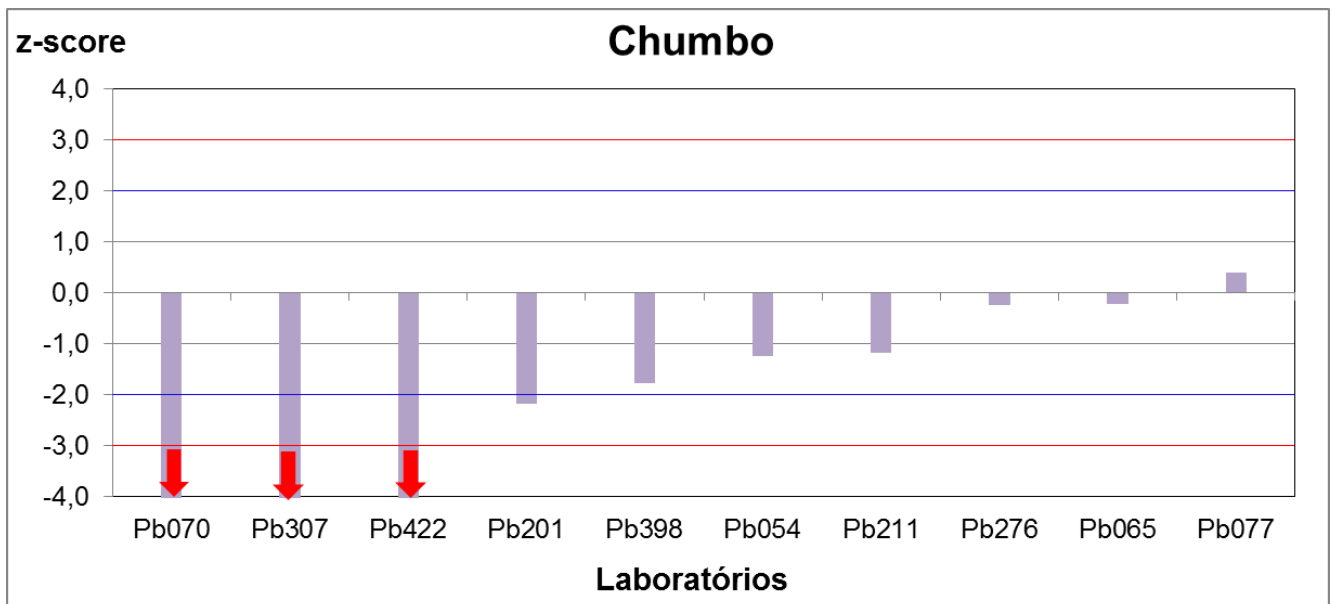


Figura 15 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para chumbo.

Cabe salientar que o índice zeta 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.

3.2.4. Análise das Incertezas Declaradas no Formulário de Resultados

De acordo com o parágrafo 0.1 do JCGM 100: 2008 [3]: “Quando se relata o resultado de medição de uma grandeza deve-se sempre dar alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência. É, portanto, necessário que exista um procedimento que seja de pronta aplicação, fácil compreensão e ampla aceitação para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, isto é, para avaliar e expressar sua incerteza”.

Os laboratórios que reportam a incerteza associada a um valor de medição devem avaliar cuidadosamente o impacto de seus resultados na tomada de decisão por terceiros. No caso específico deste EP, incertezas superestimadas ou subestimadas podem levar a conclusões errôneas na avaliação de desempenho por meio do índice zeta.

Com o objetivo de contribuir com os laboratórios participantes na análise crítica de seus resultados, o comitê técnico estabeleceu por meio de dados disponíveis na literatura um limite máximo de incerteza considerada aceitável para cada analito deste EP.

A função modificada de Horwitz [7, 8] foi utilizada para estimar o desvio-padrão de Horwitz (σ_H) para cada analito deste EP, conforme as equações 9 e 10.

$$\sigma_H = 0,022 \cdot c, \text{ se } c < 1,2 \times 10^{-7} \quad (9)$$

$$\sigma_H = 0,02 \cdot c^{0,8495}, \text{ se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \quad (10)$$

Onde: c é a fração mássica do analito (g/g).

A Tabela 33 apresenta os valores estimados do desvio-padrão de Horwitz para os analitos As, Cd, Ni e Pb (calculados de acordo com a equação 9) e Mn (calculado de acordo com a equação 10).

Tabela 33: Desvios-padrão esperados de Horwitz

Analito	(σ_H) (%)*
As	22
Cd	22
Mn	20
Ni	22
Pb	22

*Desvio-padrão de Horwitz relativo ao mensurando

Além do desvio-padrão de Horwitz, o comitê técnico avaliou os limites de detecção instrumental dos métodos normalizados utilizados pelos participantes. Por exemplo, para o método EPA 6010C (2000) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os limites de detecção instrumental para os analitos As, Cd, Mn, Ni e Pb são respectivamente: 35; 2,3; 0,93; 10 e 28 $\mu\text{g/L}$ [9].

Considerando-se que alguns participantes desta rodada de EP utilizaram métodos normalizados que apresentam limites de detecção instrumental próximos aos valores de referência designados, o comitê técnico julgou aceitável incerteza de medição de até duas vezes o desvio-padrão de Horwitz.

A análise inicial dos dados demonstra que a incerteza expandida reportada pelos participantes variou de 0,0001 % a 123 % em relação ao valor de mensurando.

Segundo o critério descrito acima, o comitê técnico analisou os formulários de registros dos resultados dos participantes e constatou que as incertezas expandidas reportadas pelos participantes Cd359, Cd479 e Pb143 estão superestimadas. Esta superestimação embora produza uma avaliação satisfatória desses participantes pelo critério do índice zeta, indica que este critério não é adequado para avaliar o desempenho do laboratório.

Para efeito de comparação, o comitê técnico detectou que os participantes com incerteza superestimadas relatados no parágrafo anterior obtiveram desempenho satisfatório pelos critérios do índice zeta.

Para os laboratórios que reportaram incerteza-padrão combinada menor que o desvio-padrão das nove medições, as incertezas foram consideradas subestimadas (As017, As033, As081, As132, As147, As153, As227, As389, As392, As418, As431, As449, As471, As474, Cd035, Cd043, Cd148, Cd154, Cd171, Cd177, Cd277, Cd291, Cd300, Cd428, Cd453, Cd480, Mn026, Mn083, Mn191, Mn225, Mn305, Mn357, Mn366, Mn397, Mn410, Mn416, Mn438, Mn455, Ni031, Ni090, Ni106, Ni173, Ni195, Ni196, Ni247, Ni273, Ni282, Ni317, Ni340, Ni358, Ni423, Ni444, Ni464, Ni498, Pb004, Pb013, Pb058, Pb074, Pb113, Pb118, Pb200, Pb266, Pb270, Pb279, Pb289, Pb294, Pb333, Pb343, Pb369, Pb371, Pb376, Pb430 e Pb435), com impacto no desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do índice zeta.

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

Notoriamente, para análise de elementos tóxicos em água, estimativas de incerteza expandida relativa superiores a 50 % são valores superestimados, considerando o desenvolvimento tecnológico dos equipamentos empregados nas análises. Por outro lado, levando em consideração que o cálculo da incerteza-padrão combina diferentes fontes de incerteza, dentre elas o desvio-padrão da determinação, é evidente que a incerteza-padrão combinada precisa ser maior que o desvio-padrão da determinação.

Ressaltamos que os critérios estabelecidos pelo comitê técnico, na avaliação das incertezas reportadas, são apenas parâmetros qualitativos para identificar valores de incertezas superestimadas ou subestimadas. É responsabilidade dos laboratórios adotarem as melhores práticas para estimar a incerteza de suas medições, bem como, garantir que os padrões utilizados atendem os requisitos de um material de referência certificado.

Durante a análise dos resultados reportados foi verificado que alguns participantes declararam valores em desacordo com a unidade de fração mássica solicitada na protocolo. Vale ressaltar que o controle da qualidade dos resultados é uma etapa fundamental para garantir a validade dos ensaios e a rastreabilidade das medições.

4. 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.

5. Conclusões

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão (figuras 1, 2, 3, 4 e 5) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos laboratórios para os analitos arsênio, cádmio, manganês, níquel e chumbo, 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 32 resultados de arsênio avaliados pelo índice zeta, 47 % (15 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório e 53 % (17 laboratórios) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 36 resultados de cádmio avaliados pelo índice zeta, 58 % (21 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório, 11 % apresentaram resultado questionável (4 laboratórios) e 31 % (11 laboratórios) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 38 resultados de manganês avaliados pelo índice zeta, 45 % (17 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório, 18 % apresentaram resultado questionável (7 laboratórios) e 37 % (14 laboratórios) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 37 resultados de níquel avaliados pelo índice zeta, 48 % (18 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório, 22 % apresentaram resultado questionável (8 laboratórios) e 30 % (11 laboratórios) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 39 resultados de chumbo avaliados pelo índice zeta, 54 % (21 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório, 18 % apresentaram resultado questionável (7 laboratórios) e 28 % (11 laboratórios) apresentaram 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 índice zeta 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 As132 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 0,001 % (relativo ao valor reportado). Já o participante Cd359 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 123 % (relativo ao valor reportado).

Os participantes Cd155 e Pb255 reportaram resultados que estavam abaixo do limite de detecção (LD) ou quantificação (LQ) de seus métodos. Neste caso como definido no protocolo, o desempenho dos participantes não foi avaliado.

Os participantes As420, As487, Cd099, Cd129, Cd460, Mn01, Mn209, Mn292, Mn335, Ni216, Ni220, Ni344, Ni462, Pb070, Pb307, Pb422, Pb430 reportaram resultados cerca de mil vezes menores que os valores de referência. Após a avaliação dos métodos analíticos empregado por estes participantes, o comitê detectou que os resultados possivelmente foram reportados em mg/kg ao invés de µg/kg (conforme especificado no protocolo e no formulário de resultados).

É importante ressaltar que a análise de contaminantes em águas é uma análise de rotina e tem impacto direto na saúde da população. Os laboratórios analíticos devem avaliar criteriosamente se seus métodos analíticos são adequados ao propósito (limite de detecção, limite de quantificação e incerteza de medição).

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.

6. Participantes

Sessenta e três laboratórios se inscreveram neste EP. No ato da inscrição os participantes informaram o(s) analito (s) que iriam analisar. Dos sessenta e três participantes, oito não enviaram resultados válidos. Tivemos um total de 54 participantes com resultados válidos nesta rodada. Dos que enviaram resultados 44 analisaram arsênio (As), 46 analisaram cádmio (Cd), 48 analisaram manganês (Mn), 46 analisaram níquel (Ni) e 49 analisaram chumbo (Pb). Dos participantes envolvidos, apenas 40 analisaram os 5 analitos.

Ainda tivemos participantes que apesar de terem feito sua inscrição para um determinado analito, não enviaram estes resultados, sendo eles identificados pelos seguintes códigos: As003, As049, As353, Cd029, Cd437 e Pb197.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados válidos à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 34. 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 34 - Participantes do Ensaio de Proficiência em Água – 7ª rodada

	Instituição
1	A3Q LABORATÓRIOS LTDA.
2	Acqualab Laboratório e Consultoria Ambiental SS L
3	AMPRO Laboratório e Engenharia Ltda. EPP
4	Bioagri Ambiental Ltda.
5	CPRM Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - LAMIN-SP
6	Centro de Qualidade Analítica Ltda. - CQA Laboratórios
7	Centro de Tecnologia Mineral – COAMI - Coordenação de Análises Minerais
8	CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Divisão de Laboratório de Taubaté
9	CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Divisão de Laboratório de Campinas
10	CETESB-Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - EDR-Divisão de Laboratório de Ribeirão Preto
11	Cia. de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - Divisão de Controle Sanitário e Ambiental - RGOC
12	Companhia Ambiental do Estado São Paulo - Divisão de Laboratórios de Cubatão
13	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração -Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
14	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - Laboratório Regional de Rio do Sul
15	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Laboratório de Análises Minerais
16	Companhia de Saneamento de Minas Gerais - Laboratório Central - DVQA
17	Consórcio Intermunicipal de Saneamento do Paraná CIPAR - CONSORCIO CIPAR
18	Controle Analítico Análises Técnicas Ltda. - Controle Analítico
19	CORPLAB Serviços Analíticos Ambientais Ltda. - ALS
20	CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Manaus
21	Digicrom Analítica Ltda - DIGIMED
22	ECOAR Monitoramento Ambiental Ltda.
23	Engequisa Engenharia Química Sanitária e Ambiental Ltda.
24	Fundação Educacional de Criciúma - FUCRI - Laboratório de Metais - IPAT/IALI
25	Fundação Ezequiel Dias - Laboratório de Contaminantes Metálicos
26	Fundação Paulista de Tecnologia e Educação - CETEC - LACI
27	Fundação Vale do Taquari de Educação e Desenvolvimento Social - Unianálises
28	GMO Centro de Pesquisas e Controle de Qualidade
29	IBERPHARM Laboratórios do Brasil Ltda.
30	Instituto Adolfo Lutz - Núcleo de Contaminantes Inorgânicos
31	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN -Laboratório de Análises Química e Ambiental - LAQA
32	Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR - Centro de Tecnologia em Saúde e Meio Ambiente - CSA
33	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde/Fiocruz - Setor de Elementos inorgânicos- INCQS/Fiocruz
34	Johnson Controls PS do Brasil Ltda.
35	Laboratório Água e Terra Ltda. - Água e Terra Análises de Água

	Instituição
36	Laboratório Central de Saúde Pública/SC - Lacen/SC
37	Laboratório de Análises Clínicas e Toxicológicas Ltda. - TOXIMED
38	LafargeHolcim - Geocycle
39	LGQ Laboratório
40	NSF Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises
41	Operator Assessoria e Análises Ambientais Ltda.
42	Prisma Soluções Ambientais Ltda.
43	QMC Saneamento Ltda. EPP - Absorção Atômica
44	Secretaria de Estado da Saúde de Goiás - Laboratório Central de Saúde Pública Dr. Giovanni Cysneiros
45	SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem - IST AMBIENTAL
46	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI - Laboratório de Espectrometria
47	Senai - Laboratório de Traços Metálicos
48	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Laboratório de Águas e Efluentes - LANAE
49	SENAI - Laboratório de Meio Ambiente
50	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI DR/BA - Centro de Tecnologia Industrial Pedro Ribeiro
51	SGS ENVIRON - SGS CRONOLAB
52	TÜV SÜD SFDK Laboratório de Análise de Produtos Ltda.
53	Universidade Federal Fluminense - Laboratório de Espectroanalítica Aplicada - Instituto de Química/UFF
54	Vanadium Análises Químicas

Total de participantes: 54

7. 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] JCGM 100:2008 Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 1995 com pequenas correções. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 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.
- [6] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO, Geneva, 2015.
- [7] M. Thompson, A natural history of analytical methods, *Analyst*, 124, 991, 1999.

[8] M. Thompson, Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentration in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 125, 385-386, 2000.

[9] EPA 2007. "Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry," Revision 3.

8. Histórico da Revisão

Revisão	Item Revisado
00	Emissão inicial



Programa de Ensaio da 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 - E-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br