

Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Água - 8ª 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 – 8ª RODADA

MEDIÇÃO DE METAIS EM ÁGUA

Período de realização: 30/07/18 a 18/01/19

RELATÓRIO FINAL Nº 001/19

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)
Carla Thereza Coelho (Inmetro/Dimci/GT-PEP)
José Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci/GT-PEP) - Coordenador PEP-Inmetro
Lucas Dias Barros (Inmetro/Dimci/GT-PEP) – Sob supervisão
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)
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Suelen Aparecida Gomes dos Santos (Inmetro/Dimci/Dimqt) – Sob supervisão

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
2.2.2. Homogeneidade	4
2.2.3. Estabilidade	4
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes	5
2.3.1. Índice z	5
2.3.2. Índice z'	6
2.3.3. Índice zeta (ζ)	6
3. Resultados e Discussão	7
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	7
3.1.1. Homogeneidade	7
3.1.2. Estabilidade de Curta e Longa Duração	8
3.1.3. Valores de Referência e Incerteza Expandida	9
3.2. Resultados dos Participantes	11
3.2.1. Métodos Utilizados pelos Participantes	11
3.2.2. Resultados Reportados pelos Participantes	11
3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes	31
3.2.4. Considerações sobre os resultados reportados pelos participantes do EP	46
4. Confidencialidade	51
5. Conclusões	52
6. Participantes	54
7. Referências Bibliográficas	56
8. Histórico da Revisão	57

1. Introdução

O presente relatório apresenta os resultados do Ensaio de Proficiência em Água – 8ª 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

Frasco contendo aproximadamente 200 mL de água mineral fortificada com os elementos arsênio, cádmio, chumbo, níquel, sódio e zinco. Cada frasco foi devidamente identificado, contendo no rótulo o nome do EP, o número da rodada e a validade do item de ensaio.

A faixa de fração mássica esperada para cada parâmetro encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 - Faixa de fração mássica esperada para cada parâmetro.

Parâmetro	Faixa de Fração Mássica ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
As (Arsênio)	10 – 100
Cd (Cádmio)	1 – 20
Na (Sódio)	100 – 4000
Ni (Níquel)	10 – 400
Pb (Chumbo)	5 – 50
Zn (Zinco)	10 - 400

2.1. Preparação do Item de Ensaio

O Setor de Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química e Térmica do Inmetro foi o responsável pela preparação, envase e estudos homogeneidade, estabilidade e caracterização (conforme ISO Guide 35:2017 [2]) das amostras que foram fornecidas como item de ensaio.

O item de ensaio foi preparado a partir de água mineral fortificada, quando necessário, com materiais de referência certificados. A solução foi acidificada com ácido nítrico de alta pureza e sua concentração final foi de aproximadamente 1,5% (v/v).

2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Os estudos do item de ensaio do EP foram realizados de acordo com a ISO Guide 35:2017 [2] e a norma técnica NIT-Dimqt-004 [3].

2.2.1. Caracterização

O valor de propriedade designado para as frações mássicas dos parâmetros As, Cd, Ni, Pb e Zn foi baseado na combinação dos resultados obtidos no preparo gravimétrico do lote do EP e nas medições por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A matriz escolhida nesta rodada do EP já continha naturalmente o elemento Na, e por conta disto, a caracterização foi realizada pela combinação dos resultados de medições obtidos por dois técnicos, em dias diferentes e usando dois equipamentos de ICP OES.

Para as medições foram escolhidos aleatoriamente 05 frascos e medida a fração mássica dos parâmetros de interesse. A incerteza de medição foi estimada de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza da Medição [4], na qual foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização dos itens de ensaio, que incluem os padrões de calibração, a curva de calibração e a repetibilidade [5].

2.2.1.1. Rastreabilidade

Todas as medições realizadas neste EP são rastreáveis aos certificados de balanças PT002 (Dimci 1309/2016), e PT048 (Certificado DIMCI 1342/2017), e aos padrões certificados listados na tabela 2.

Tabela 2 – Rastreabilidade dos padrões utilizados.

Analito	MRC	Produtor	Lote
As	SRM 3103a	NIST	100818
Cd	SRM 3108	NIST	130116
Na	SRM 3132	NIST	50429
Na	MRC 8825	INMETRO	8825.0001
Ni	SRM 3136	NIST	120619
Pb	SRM 3128	NIST	101026
Zn	SRM 3168a	NIST	120629

2.2.2. Homogeneidade

Para este estudo foram selecionados aleatoriamente 11 frascos e analisados em quadruplicada (total de 44 resultados para cada parâmetro). A análise da variância (ANOVA) com fator único foi utilizada para estimar a contribuição da incerteza-padrão 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 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 e os dados disponíveis de materiais de referência certificados produzidos no Labin.

2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes

Para avaliar o desempenho dos participantes foi utilizado o índice z ou z' . O índice z' foi utilizado apenas nos casos em que a incerteza-padrão combinada do valor de referência foi superior a 30 % do valor do desvio-padrão definido para avaliar o desempenho dos participantes.

Como uma forma de ajudar os laboratórios a melhorarem os seus procedimentos da estimativa de incerteza da medição, em caráter apenas informativo, também foi avaliado o índice zeta (ζ) em conjunto com o índice z ou z' para os participantes que reportarem a incerteza de medição e o fator de abrangência (k) (ver item 9.6.3, ISO 13528:2015).

2.3.1 Índice z

O índice (z) representa uma medida da distância do resultado apresentado por um participante 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 1.

$$Z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (1)$$

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.

2.3.2 Índice z'

O índice (z'), assim como o índice (z), representa uma medida da distância do resultado apresentado por um participante 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.

$$z' = \frac{\sqrt{x_i - X}}{\hat{\sigma}'} \quad (2)$$

Onde,

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

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

$\hat{\sigma}'$ é o desvio-padrão recalculado de acordo com a equação 3.

$$\hat{\sigma}' = \sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2} \quad (3)$$

Onde,

$\hat{\sigma}'$ é o desvio-padrão recalculado para avaliação de proficiência dos participantes do EP;

$\hat{\sigma}$ é o desvio-padrão originalmente escolhido para avaliação de proficiência dos participantes do EP;

u_x é a incerteza-padrão combinada do valor de referência do EP.

A interpretação do valor do z'-score é similar ao z-score e está descrita abaixo:

$|z'| \leq 2,0$ - indica desempenho “satisfatório”;

$2,0 < |z'| < 3,0$ - indica desempenho “questionável”;

$|z'| \geq 3,0$ - indica desempenho “insatisfatório”.

2.3.3 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 [7]. O índice zeta é calculado de acordo com a equação 4:

$$\zeta_i = \frac{X_i - X}{\sqrt{u^2(X_i) + u^2(X)}} \quad (4)$$

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”.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

3.1.1. Homogeneidade

As medições 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-padrão 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 5 e 6 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:

$$s_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (5)$$

$$s_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{gl_{dentro}}} \quad (6)$$

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 7).

$$\%_{homog} = \left(\frac{U_{homog}}{MédiaGeral} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

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 8, 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.

$$U_{est} = s(b1) \cdot t \quad (8)$$

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 8ª rodada do EP para metais em água. Adicionalmente foram utilizados os dados disponíveis para materiais de referência certificados produzidos em condições similares no Labin.

3.1.3. Valores de Referência e Incerteza Expandida

A incerteza expandida é expressa como o produto da incerteza-padrão combinada (u_{comb}) multiplicada pelo fator de abrangência, que neste estudo foi considerado igual a 2. Assim, a incerteza expandida é expressa como na equação 9:

$$U = u_{comb} \cdot k \quad (9)$$

Onde:

U = incerteza expandida;

u_{comb} = incerteza-padrão combinada;

$k = 2$ = fator de abrangência.

A incerteza-padrão combinada para cada parâmetro foi calculada como a raiz quadrada da soma quadrática das incertezas-padrão da caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração. Assim, temos na equação 10:

$$u_{comb} = \sqrt{(u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2)} \quad (10)$$

Onde:

u_{comb} = 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 parâmetros As, Cd, Na, Ni, Pb e Zn 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 o parâmetro As com as respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Resultados dos Estudos	Incerteza-padrão ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Caracterização	3,10
Homogeneidade	0,24
Estabilidade de curta duração	0,58
Estabilidade de longa duração	3,22

	As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Valor de referência	108,9	4,5
Incerteza Expandida	9,0	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Caracterização		0,11
Homogeneidade		0,062
Estabilidade de curta duração		0,031
Estabilidade de longa duração		0,37
	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Valor de referência	9,10	0,39
Incerteza Expandida	0,78	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Caracterização		50,5
Homogeneidade		6,0
Estabilidade de curta duração		10,5
Estabilidade de longa duração		4,0
	Na ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Valor de referência	1989	52
Incerteza Expandida	104	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Caracterização		1,2
Homogeneidade		0,22
Estabilidade de curta duração		0,86
Estabilidade de longa duração		0,93
	Ni ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Valor de referência	110,0	1,8
Incerteza Expandida	3,6	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Caracterização		1,43
Homogeneidade		0,19
Estabilidade de curta duração		0,28
Estabilidade de longa duração		0,96

	Pb ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Valor de referência	46,6	1,8
Incerteza Expandida	3,6	$k = 2; 95 \%$

Tabela 8 - Estudos de certificação - Valor de referência para o parâmetro Zn e suas respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Caracterização		1,37
Homogeneidade		0,33
Estabilidade de curta duração		1,56
Estabilidade de longa duração		1,67
	Zn ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Valor de referência	197,0	2,7
Incerteza Expandida	5,4	$k = 2; 95\%$

Cabe ressaltar que conforme descrito no item 2.3, o índice z' foi utilizado nos casos em que a incerteza-padrão combinada do valor de referência foi superior a 30 % do valor do desvio-padrão definido para avaliar o desempenho dos participantes. Isso ocorreu para os parâmetros As, Cd e Pb. Neste caso o desvio-padrão para proficiência foi calculado a partir da combinação do desvio-padrão (10%) estabelecido no protocolo, com a incerteza-padrão combinada do valor de referência. O aumento no desvio padrão para avaliação da proficiência nesses casos, previne que os participantes sejam prejudicados pela maior dificuldade de análise intrínseca desses elementos.

3.2. Resultados dos Participantes

3.2.1. Métodos Utilizados pelos Participantes

Neste EP cada participante utilizou o método de análise de sua escolha. Nas Tabelas 9, 10, 11, 12, 13 e 14 são apresentados os resultados e o método utilizado por cada participante para realizar as medições, na coluna “Técnica”. **Cada laboratório está identificado apenas pelos cinco últimos caracteres do seu código de identificação.**

3.2.2. Resultados Reportados pelos Participantes

Nas tabelas 9, 10, 11, 12, 13 e 14 são apresentados os resultados das três alíquotas independentes analisadas pelos participantes do EP, o resultado final, o fator de abrangência e a incerteza expandida de medição.

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

Tabela 9 – Resultados reportados pelos participantes para Arsênio.

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
As001	1	59,6	59,6	2,2	1,3	HVG-ICP OES
	2	59,6				
	3	59,6				
As003	1	92,4	92	---	---	ICP OES
	2	91,6				
	3	91,9				
As026	1	103,6	104,60	2	1,3	HGAAS
	2	103,6				
	3	106,6				
As033	1	94,4	94,8	---	---	ICP OES
	2	95,2				
	3	94,7				
As047	1	70,12	72,96	2	3,48	GFAAS
	2	72,65				
	3	76,12				
As052	1	105	105	2	15	ICP-MS
	2	106				
	3	105				
As097	1	108	106	2	10	ICP-MS
	2	104				
	3	106				
As106	1	---	---	---	---	---
	2	---				
	3	---				
As124	1	102,67	107,05	4,53	11	ICP-MS
	2	107,44				
	3	111,04				
As162	1	23,7	22,8	2	2,03	HVG-ICP OES
	2	23				
	3	21,7				
As184	1	97,1	95,3	2	8,5	ICP OES
	2	98,6				
	3	90,3				
As189	1	30,3	31,36	1,96	1,14	HGAAS
	2	32,3				
	3	31,5				
As195	1	89	90	2,00	13	GFAAS
	2	91				
	3	90				
As199	1	102,1	103,0	2	0,5	ICP-MS
	2	103,2				
	3	103,8				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
As209	1	102	103	2,12	19	GFAAS
	2	98				
	3	109				
As223	1	90,92	92,04	2	1	HVG-ICP OES
	2	98,97				
	3	86,25				
AS239	1	124,53	123,26	2	2,20	HGAAS
	2	124,48				
	3	120,77				
As259	1	82,02	81,83	2,65	2,9	ICP OES
	2	81,61				
	3	81,85				
As277	1	< 5	< 5	2	0,95	HVG-ICP OES
	2	< 5				
	3	< 5				
As280	1	100,2237	100,5368	2	0,0039	ICP-MS
	2	101,0945				
	3	100,2924				
As291	1	102,65	104,29	2	20,13	ICP OES
	2	103,05				
	3	107,18				
As295	1	27,92	26,86	---	---	ICP OES
	2	26,63				
	3	26,03				
As296	1	108,1	107,1	2,52	1,4	ICP-MS
	2	106,9				
	3	106,3				
As305	1	22,4	23,3	2,08	1,6	HGAAS
	2	23,2				
	3	24,4				
As316	1	104,11	103,7	2	0,61	ICP-MS
	2	103,32				
	3	103,66				
As337	1	98,7763	97,1438	2,09	0,14	ICP-MS
	2	96,7672				
	3	95,888				
As341	1	98,18	98,34	2,07	4,18	ICP OES
	2	97,96				
	3	98,89				
As344	1	75,9	84,12	2	3	GFAAS
	2	89,09				
	3	87,37				
As380	1	23,3	23,5	2	2,5	HGAAS
	2	23,3				
	3	24				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
As386	1	86,04061	89,8247	2	0,3	FAAS
	2	88,07107				
	3	94,16244				
As399	1	104,4581	104,391	---	---	ICP OES
	2	100,0302				
	3	108,6847				
As419	1	61,26	58,97	2	6,56	ICP OES
	2	56,39				
	3	59,27				
As434	1	102,35	102,02	2	0,99	ICP OES
	2	103,34				
	3	100,36				
As446	1	102,14	96,85	2,12	0,014	ICP-MS
	2	94,96				
	3	91,49				
As464	1	76,2	75,72	2,78	22,05	HGAAS
	2	74,79				
	3	76,16				
As476	1	108	107,91	2	41,53	GFAAS
	2	107,79				
	3	107,95				
As494	1	109,84	109,78	---	---	ICP OES
	2	103,9				
	3	115,59				

Os participantes de códigos As006, As028, As134, As106; As314, As369 e As398 não enviaram os resultados.

Tabela 10 – Resultados reportados pelos participantes para Cádmio.

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Cd012	1	17,76	17,04	2	0,7	GFAAS
	2	16,76				
	3	16,60				
Cd063	1	4,732	4,755	2,01	0,080	ICP OES
	2	4,795				
	3	4,739				
Cd081	1	10,15	10,18	2	1,94	ICP OES
	2	10,38				
	3	10				
Cd085	1	10,34	10,32	2	0,83	GFAAS
	2	10,23				
	3	10,38				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Cd093	1	11,1	11,2	1,97	1,7	GFAAS
	2	11,3				
	3	11,2				
Cd109	1	0,89	1,02	1,96	0,179	ICP OES
	2	0,99				
	3	1,2				
Cd110	1	9,15	8,98	---	---	ICP OES
	2	9,05				
	3	8,75				
Cd120	1	9,9	9,8	2	0,9	ICP-MS
	2	9,9				
	3	9,5				
Cd125	1	9,4	9,5	2	0,6	ICP OES
	2	9,6				
	3	9,4				
Cd138	1	6,6	6,7	2	2,3	GFAAS
	2	7				
	3	6,4				
Cd145	1	0,0040	0,0040	2,11	0,06	FAAS
	2	0,0040				
	3	0,0040				
Cd150	1	8,36	8,41	2,14	0,52	GFAAS
	2	8,42				
	3	8,46				
Cd156	1	8,53	8,53	2,65	0,11	ICP-MS
	2	8,57				
	3	8,51				
Cd172	1	9,26	9,19	2	3,02	ICP OES
	2	9,26				
	3	9,06				
Cd183	1	8,736	8,726	2	4,490	ICP-MS
	2	8,742				
	3	8,700				
Cd204	1	8,05301	8,03893	2	0,00030	ICP-MS
	2	7,96932				
	3	8,09445				
Cd207	1	9,27	9,32	2,01	0,007	ICP-MS
	2	9,35				
	3	9,34				
Cd213	1	9,0571	9,1242	----	----	ICP OES
	2	9,1577				
	3	9,1577				
Cd227	1	8,21	8,57	---	---	ICP-MS
	2	8,88				
	3	8,62				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Cd236	1	17,81	17,8	2,0	0,72	Colorimetria / Espectrofotômetro HACH DR3900
	2	17,90				
	3	17,75				
Cd241	1	7,95	8,41	2	4	ICP OES
	2	9,14				
	3	8,14				
Cd253	1	10,0	10,0	2	0,2	ICP OES
	2	10,0				
	3	10,0				
Cd266	1	9,6873	9,7448	2,09	0,14	ICP-MS
	2	9,7022				
	3	9,8448				
Cd268	1	9,93	10,19	2,65	1,00	ICP OES
	2	10,33				
	3	10,33				
Cd287	1	10,34	10,22	2	0,42	ICP OES
	2	10,34				
	3	9,99				
Cd312	1	9,0	9,1	---	---	ICP OES
	2	9,2				
	3	9,1				
Cd322	1	11	11	---	---	FAAS
	2	11				
	3	11				
Cd330	1	8,68	8,73	2	0,078	ICP-MS
	2	8,75				
	3	8,75				
Cd338	1	11,5759	11,9326	2	0,3	FAAS
	2	11,5435				
	3	12,6783				
Cd362	1	9,4	9,4	1,98	0,4	FAAS
	2	9,4				
	3	9,5				
Cd366	1	7	7	2,00	19	ICP OES
	2	7				
	3	6				
Cd387	1	9,3	9,3	2	1,3	ICP OES
	2	9,4				
	3	9,3				
Cd389	1	8,87	8,88	2,16	0,26	ICP OES
	2	8,79				
	3	8,99				
Cd394	1	9,34	9,17	---	---	ICP OES
	2	9,24				
	3	8,94				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Cd396	1	8,740	8,759	1,96	0,20	GFAAS
	2	8,811				
	3	8,726				
Cd403	1	2,32	2,54	2,00	0,27	GFAAS
	2	2,78				
	3	2,53				
Cd407	1	9,35	8,84	4,53	1,2	ICP-MS
	2	8,68				
	3	8,5				
Cd467	1	9,05	9,05	2	1,2	ICP OES
	2	9,05				
	3	9,05				
Cd478	1	9,50	9,35	2	0,10	ICP OES
	2	9,12				
	3	9,43				

Os participantes de códigos Cd163, Cd170, Cd175, Cd328, Cd375, Cd392, Cd469 e Cd474 não enviaram os resultados.

Tabela 11 – Resultados reportados pelos participantes para Sódio.

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Na020	1	1972,43	1943,34	2,78	393,72	FAAS
	2	1915,37				
	3	1942,24				
Na049	1	2760,25	2773,31	2	100,05	ICP OES
	2	2783,12				
	3	2776,56				
Na054	1	1231,61	1181,95	2	110	ICP OES
	2	1102,49				
	3	1211,75				
Na055	1	1918	1907,33	2	24,15	ICP OES
	2	1924				
	3	1880				
Na058	1	2047,02	2017,21	4,53	94	FAAS
	2	1977,46				
	3	2027,15				
Na090	1	1796,60	1806,99	1,96	96	ICP OES
	2	1839,84				
	3	1784,53				
Na108	1	1497,9	1504	---	---	ICP OES
	2	1510,6				
	3	1504,3				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Na111	1	1921	1931	2	99	ICP OES
	2	1951				
	3	1922				
Na113	1	1744,9926	1728,9198	2,09	0,14	ICP-MS
	2	1738,4161				
	3	1703,3506				
Na119	1	1369	3176	2,00	1145	ICP OES
	2	1352				
	3	1366				
Na130	1	2247	2244	2	180	FAAS
	2	2242				
	3	2244				
Na143	1	2111,7	2111,7	2	740	ICP OES
	2	2111,7				
	3	2111,7				
Na147	1	1,705	1,7091	2	0,4	FAAS
	2	1,7091				
	3	1,7121				
Na155	1	1607,0	1612,4	---	---	ICP OES
	2	1599,4				
	3	1630,9				
Na167	1	1806,098	1816,230	2	0,041	ICP OES
	2	1839,339				
	3	1803,252				
Na168	1	1286,4	1260,8	2	106,6	ICP OES
	2	1278				
	3	1218				
Na229	1	95,99	96,49	---	---	ICP OES
	2	96,88				
	3	96,59				
Na231	1	1940,9	1935,4	2	11,5	ICP-MS
	2	1931,2				
	3	1934,1				
Na237	1	2385	2331	2	94,9	Espectrômetro de emissão atômica com plasma por microondas
	2	2296				
	3	2312				
Na245	1	2524	2450	2,01	498	ICP OES
	2	2419				
	3	2407				
Na263	1	1744,99	1746,90	2	291,84	ICP OES
	2	1752,84				
	3	1742,88				
Na284	1	1810,0	1810,0	2	80	ICP OES
	2	1828,0				
	3	1792,0				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Na301	1	2088	1983	2	79	ICP OES
	2	1950				
	3	1911				
Na311	1	1527	1515	2,65	100	ICP-MS
	2	1482				
	3	1536				
Na317	1	2010	1993	2	99	ICP-MS
	2	1984				
	3	1985				
Na325	1	< 2000	< 2000	---	---	FAAS
	2	< 2000				
	3	< 2000				
Na327	1	1886	1910	2,2	60	ICP OES
	2	1905				
	3	1939				
Na334	1	2227	2215,33	---	---	FAAS
	2	2212				
	3	2207				
Na335	1	1771	1752,75	2	26,70	FAAS
	2	1726,75				
	3	1760,50				
Na349	1	1520	1530	1,96	11,31	ICP OES
	2	1540				
	3	1530				
Na355	1	2050	2053	2,01	36	ICP OES
	2	2046				
	3	2063				
Na364	1	1868,03	1864,52	2	49,22	FAAS
	2	1861,01				
	3	1864,52				
Na365	1	1999	1979	---	---	FAAS
	2	1982				
	3	1955				
Na376	1	2332	2383	2	401	FAAS
	2	2378				
	3	2438				
Na383	1	1963	1970	2	480	ICP OES
	2	1973				
	3	1973				
Na385	1	1557	1555	2	23	ICP OES
	2	1556				
	3	1552				
Na397	1	1842	1860	1,96	258	FAAS
	2	1855				
	3	1885				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Na421	1	1997,34	1994,03	2	387,54	ICP OES
	2	1987,4				
	3	1997,34				

Os participantes de códigos Na004, Na060, Na135, Na154, Na273, Na367 e Na401 não enviaram os resultados.

Tabela 12 – Resultados reportados pelos participantes para Níquel.

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Ni010	1	268,37	263,69	3	10,97	Espectrofotômetro
	2	263,35				
	3	259,34				
Ni065	1	96,43	93,68	2,12	3,60	FAAS
	2	94,22				
	3	90,4				
Ni070	1	96,9	98,7	2	7,58	Colorimetria / Espectrofotômetro HACH DR3900
	2	98,1				
	3	101,3				
Ni086	1	105,9	106,3	2	4,670	ICP-MS
	2	106,3				
	3	106,7				
Ni092	1	104	105	2	10	ICP-MS
	2	105				
	3	107				
Ni114	1	130,7	130,7	2	12	ICP OES
	2	130,7				
	3	130,7				
Ni122	1	72	70	2	60	ICP OES
	2	68				
	3	70				
Ni140	1	105,3	106,9	2	4,2	ICP OES
	2	106,4				
	3	109,0				
Ni148	1	105,33	104,67	2	2,29	ICP OES
	2	104,34				
	3	104,34				
Ni173	1	130	127,9	2	24,3	ICP OES
	2	123,6				
	3	130,1				
Ni177	1	101,31	101,54	2,08	5,53	ICP OES
	2	101,11				
	3	102,20				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Ni186	1	99,15	100,37	xxxxx	xxxxx	ICP OES
	2	102,25				
	3	99,70				
Ni211	1	113,65	113,05	2	0,99	ICP OES
	2	112,24				
	3	113,26				
Ni225	1	98,28	98,35	---	---	ICP OES
	2	98,28				
	3	98,48				
Ni248	1	101,30	97,00	2	4	ICP OES
	2	89,39				
	3	100,31				
Ni261	1	115	114	2	21	ICP OES
	2	115				
	3	114				
Ni264	1	10,54	11,00	2	1,14	ICP OES
	2	10,84				
	3	11,63				
Ni275	1	101,56	101,67	1,96	2,7	ICP OES
	2	101,90				
	3	101,56				
Ni279	1	104,39363	105,22403	2	0,00085	ICP OES
	2	106,65682				
	3	104,62163				
Ni285	1	108	108	2	13	FAAS
	2	107				
	3	108				
Ni289	1	95,36	94,87	NA	NA	ICP-MS
	2	94,44				
	3	94,82				
Ni298	1	127	120	4,3	22	GFAAS
	2	123				
	3	111				
Ni306	1	105	104,67	-	-	FAAS
	2	104				
	3	105				
Ni343	1	0,1177	0,1174	2,11	0,06	FAAS
	2	0,1167				
	3	0,1177				
Ni346	1	109,0	109,4	2,52	12,9	ICP-MS
	2	108,9				
	3	110,3				
Ni371	1	107,00	105,68	4,53	5,4	ICP-MS
	2	106,72				
	3	103,32				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Ni382	1	165,7986	168,6921	2	0,3	FAAS
	2	169,2708				
	3	171,0069				
Ni402	1	9	9	2,00	15	ICP OES
	2	9				
	3	9				
Ni405	1	36,23	34,94	2	1,49	---
	2	33,65				
	3	34,95				
Ni408	1	113,7	113,7	2,2	10,5	ICP OES
	2	113,7				
	3	113,6				
Ni415	1	94,38	93,2	2	2,2	FAAS
	2	94,38				
	3	90,84				
Ni426	1	105,0	105,3	2	4,5	ICP OES
	2	106,0				
	3	105,0				
Ni437	1	101	102	2,09	3	FAAS
	2	101				
	3	103				
Ni439	1	118,4433	117,5514	2,09	0,14	ICP-MS
	2	117,3173				
	3	116,893				
Ni448	1	112	108	---	---	FAAS
	2	105				
	3	109				
Ni454	1	105,6	103,2	---	---	ICP OES
	2	99,6				
	3	104,6				
Ni455	1	117,2	117,2	---	---	ICP OES
	2	118,0				
	3	116,4				
Ni458	1	101,9422	101,6068	----	----	ICP OES
	2	100,9359				
	3	101,9422				
Ni460	1	136,22	138,66	2	9,91	GFAAS
	2	140,63				
	3	139,13				
Ni480	1	112,8	112,7	2,01	2	ICP OES
	2	113,0				
	3	112,4				
Ni490	1	112,41	111,67	2	10,06	ICP OES
	2	110,90				
	3	111,70				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Ni496	1	93,5	94,2	1,96	0,708	ICP OES
	2	94,4				
	3	94,7				

Os participantes de códigos Ni031, Ni074, Ni179; Ni232; Ni309, Ni450 e Ni488 não enviaram os resultados.

Tabela 13 – Resultados reportados pelos participantes para Chumbo.

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Pb015	1	5,52	5,47	2	0,30	Espectrofotômetro
	2	5,37				
	3	5,53				
Pb017	1	43,5	44,7	2,13	3,3	GFAAS
	2	45,7				
	3	44,8				
Pb036	1	46,5935	46,4593	---	----	ICP OES
	2	45,9897				
	3	46,7948				
Pb068	1	46	47	---	---	FAAS
	2	51				
	3	43				
Pb069	1	50,27	50,62	2	1,96	GFAAS
	2	50,98				
	3	50,6				
Pb071	1	15,5882	15,6863	2	0,3	FAAS
	2	16,0294				
	3	15,4412				
Pb077	1	40,8	41,2	---	---	ICP OES
	2	41,8				
	3	41,0				
Pb098	1	47,66	47,82	2	0,3	ICP-MS
	2	47,69				
	3	48,10				
Pb100	1	48,9	49	2,08	2	FAAS
	2	49,2				
	3	48,9				
Pb102	1	44,92	43,79	---	---	ICP OES
	2	43,52				
	3	42,93				
Pb129	1	46	47	2	9,6	ICP-MS
	2	46				
	3	47				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Pb132	1	42,0	41,0	2	5	ICP OES
	2	41,0				
	3	40,0				
Pb136	1	48	48	2	4	ICP-MS
	2	47				
	3	49				
Pb152	1	44,9	45,1	2	4,710	ICP-MS
	2	45,2				
	3	45,1				
Pb157	1	< 10	< 10	2	1,9	ICP OES
	2	< 10				
	3	< 10				
Pb164	1	42,64	42,64	2	2	FAAS
	2	42,64				
	3	42,64				
Pb188	1	42,9	41,6	2	3,4	GFAAS
	2	39,5				
	3	42,5				
Pb193	1	46,01	46,36	2	1,97	ICP OES
	2	46,04				
	3	47,04				
Pb197	1	22,36	22,84	2	0,49	GFAAS
	2	23,05				
	3	23,12				
Pb200	1	47,60	47,2	2,0	1,51	Colorimetria / Espectrofotômetro HACH DR3900
	2	45,71				
	3	48,19				
Pb220	1	50,16	51,59	1,96	2,3	GFAAS
	2	53,88				
	3	50,72				
Pb247	1	46,24	46,05	2,07	1,80	ICP OES
	2	45,22				
	3	46,70				
Pb250	1	0,0715	0,0704	2,11	0,06	FAAS
	2	0,0694				
	3	0,0704				
Pb252	1	43,16	43,05	2	1,61	ICP OES
	2	42,56				
	3	43,45				
Pb257	1	45	46	2	2	ICP OES
	2	47				
	3	47				
Pb300	1	50,65	48,2	2	9	ICP OES
	2	47,77				
	3	46,18				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Pb319	1	---	---	---	---	ICP OES
	2	---				
	3	---				
Pb320	1	48	48,67	---	---	FAAS
	2	48				
	3	50				
Pb332	1	84	93	2	9,1	Espectrômetro de emissão atômica com plasma por microondas
	2	102				
	3	95				
Pb333	1	52,3	51,9	2	0,83	GFAAS
	2	51,3				
	3	52,3				
Pb351	1	58,3	58,9	1,96	8,7	GFAAS
	2	61,1				
	3	57,3				
Pb353	1	42,07	44,65	xxxxxx	xxxxxx	ICP-MS
	2	47,07				
	3	44,81				
Pb359	1	38,4	39,8	2	1,6	ICP OES
	2	39,9				
	3	41,1				
Pb368	1	3	4	2,00	101	ICP OES
	2	8				
	3	2				
Pb373	1	43,7	43,6	2,52	0,9	ICP-MS
	2	43,7				
	3	43,4				
Pb410	1	38,63	38,49	2,00	0,008	ICP-MS
	2	38,76				
	3	38,08				
Pb412	1	45,16	45,07	2	0,89	ICP OES
	2	43,92				
	3	46,13				
Pb413	1	37,4	37,0	---	---	ICP OES
	2	37,0				
	3	36,5				
Pb424	1	49,6	49,16	1,96	0,316	ICP OES
	2	48,6				
	3	49,3				
Pb432	1	46,43	46,24	4,53	3,7	ICP OES
	2	47,54				
	3	44,76				
Pb440	1	50,92	52,56	2	20,13	ICP OES
	2	50,52				
	3	56,25				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de Medição (µg/kg)	Técnica
Pb442	1	43,43323	43,43927	2	0,00099	ICP-MS
	2	44,14195				
	3	42,74264				
Pb462	1	47,0413	47,0581	2,09	0,14	ICP-MS
	2	47,1302				
	3	47,0028				
Pb472	1	27,58	27,42	2	0,56	ICP OES
	2	27,41				
	3	27,27				
Pb483	1	34,7	34,74	2,78	12,81	GFAAS
	2	35,04				
	3	34,47				

Os participantes de códigos Pb079, Pb178, Pb319, Pb323, Pb348, Pb429, Pb451, Pb485 e Pb487 não enviaram os resultados.

Tabela 14 – Resultados reportados pelos participantes para Zinco.

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de medição (µg/kg)	Técnica
Zn022	1	189,94	191,07	2	7,66	ICP OES
	2	190,14				
	3	193,13				
Zn038	1	190,00	194,08	2,01	34,58	ICP OES
	2	195,37				
	3	196,86				
Zn042	1	207,5	208,5	2	7,95	ICP OES
	2	207,9				
	3	210,2				
Zn044	1	191,05	197,7	2	17	ICP OES
	2	201,1				
	3	201,1				
Zn084	1	161,1530	161,4977	2	0,0054	ICP OES
	2	161,8189				
	3	161,5213				
Zn087	1	203,2	204,3	2	30	FAAS
	2	205,4				
	3	204,3				
Zn095	1	161,01	160,01	2,78	36,03	FAAS
	2	160,01				
	3	159				
Zn103	1	251,183	250,00	2	0,30	FAAS
	2	248,3097				
	3	250,5071				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de medição (µg/kg)	Técnica
Zn104	1	191,78	189,46	---	---	ICP OES
	2	188,8				
	3	187,8				
Zn116	1	198,74	200,79	4,53	4,6	ICP OES
	2	201,82				
	3	201,82				
Zn118	1	171,95	171,06	1,96	7,5	ICP OES
	2	169,60				
	3	171,62				
Zn127	1	176,5	177,8	2,01	3,0	ICP OES
	2	179,5				
	3	177,3				
Zn141	1	104	103	2	72	ICP OES
	2	103				
	3	102				
Zn146	1	189,0	189,7	2	3,5	ICP OES
	2	190,0				
	3	190,0				
Zn159	1	172,4943	170,5748	2,09	0,14	ICP-MS
	2	170,4226				
	3	168,8077				
Zn161	1	0,2707	0,272	2,11	0,06	FAAS
	2	0,2727				
	3	0,2727				
Zn181	1	231,01	228,91	NA	NA	ICP-MS
	2	224,54				
	3	231,23				
Zn202	1	186,5	178,0	2	10,6	ICP OES
	2	177,4				
	3	170,1				
Zn205	1	80,5	86,1	2	10,9	ICP OES
	2	85,7				
	3	92				
Zn215	1	191	191	2	16	FAAS
	2	191				
	3	191				
Zn216	1	158,08	157,99	2,36	0,70	FAAS
	2	159,09				
	3	156,80				
Zn218	1	169,75	174,28	---	---	ICP OES
	2	176,34				
	3	176,75				
Zn221	1	198,6	198,4	2	5,060	ICP-MS
	2	197,6				
	3	199,0				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de medição (µg/kg)	Técnica
Zn224	1	200,6	199,3	---	---	ICP OES
	2	202,2				
	3	195,0				
Zn243	1	184	184	2,13	4	FAAS
	2	184				
	3	185				
Zn269	1	198	201	2	10	ICP-MS
	2	205				
	3	201				
Zn271	1	183,5	184,43	1,96	1,021	ICP OES
	2	184,5				
	3	185,3				
Zn282	1	195	178	2	35,1	Espectrômetro de emissão atômica com plasma por microondas
	2	160				
	3	180				
Zn293	1	220,9	210,0	2,65	3,0	ICP-MS
	2	208,2				
	3	201,0				
Zn303	1	195,2	194,8	---	---	ICP OES
	2	194,8				
	3	194,3				
Zn321	1	185	195,29	2	10,56	GFAAS
	2	202,5				
	3	198,36				
Zn339	1	227	233	---	---	FAAS
	2	239				
	3	231				
Zn357	1	193	193	1,96	28	FAAS
	2	194				
	3	192				
Zn360	1	190	190	2,1	20	ICP OES
	2	186				
	3	193				
Zn378	1	162,89	166,53	2	4	ICP OES
	2	168,85				
	3	167,86				
Zn381	1	190,79	191,45	2	32,49	ICP OES
	2	190,79				
	3	192,78				
Zn391	1	197	198	2	46	ICP OES
	2	198				
	3	198				
Zn418	1	0,205	0,203	2	0,05	Analisador Voltamétrico
	2	0,204				
	3	0,201				

Código	Alíquota	Fração Mássica (µg/kg)	Resultado Final (µg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza Expandida de medição (µg/kg)	Técnica
Zn423	1	93,95	92,88	1,96	80,00	Espectrometria UV-VIS - SMEWW 23ª ed. - método 3500 Zn-B PA-FQ044
	2	93,15				
	3	91,55				
Zn428	1	271,58	268,23	2	20,12	HACH, 8009. Com digestão.
	2	271,58				
	3	261,52				
Zn435	1	200,4629	199,6914	----	----	ICP OES
	2	198,6515				
	3	199,9598				
Zn444	1	186,1	181,9	2	10,3	Colorimetria/ Espectrofotômetro HACH DR3900
	2	178,0				
	3	181,7				
Zn453	1	201,6	201,7	2	22,9	ICP OES
	2	201,7				
	3	201,9				
Zn471	1	260	263,33	---	---	FAAS
	2	255				
	3	275				
Zn482	1	192,11	192,21	2	10,06	ICP OES
	2	192,31				
	3	192,21				
Zn492	1	13	13	2,00	67	ICP OES
	2	14				
	3	12				
Zn499	1	515,45	590,77	3	15,00	Espectrofotômetro
	2	732,81				
	3	524,06				

Os participantes de códigos Zn076, Zn117, Zn191, Zn234, Zn255, Zn307, e Zn456 não enviaram os resultados.

Nas figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 são apresentados os resultados finais e incertezas de medição reportados pelos participantes para as medições das frações mássicas de arsênio, cádmio, sódio, níquel, chumbo e zinco, respectivamente. As barras de erro representam a incerteza expandida dos resultados das medições reportadas pelos participantes. 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 participante está fora da área do gráfico.

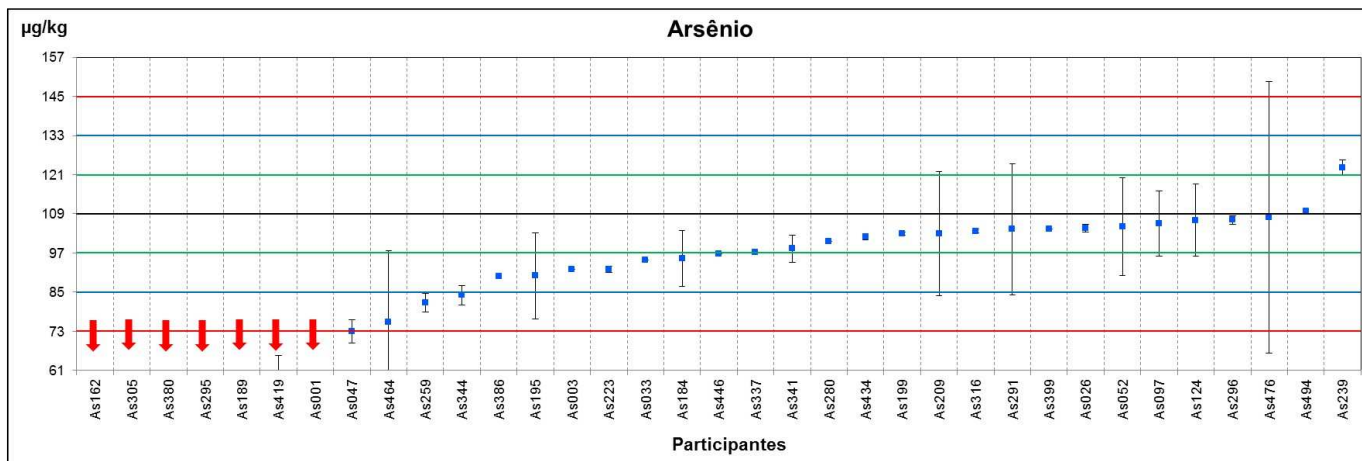


Figura 1 – Resultados finais das medições da fração mássica de arsênio reportados pelos participantes.

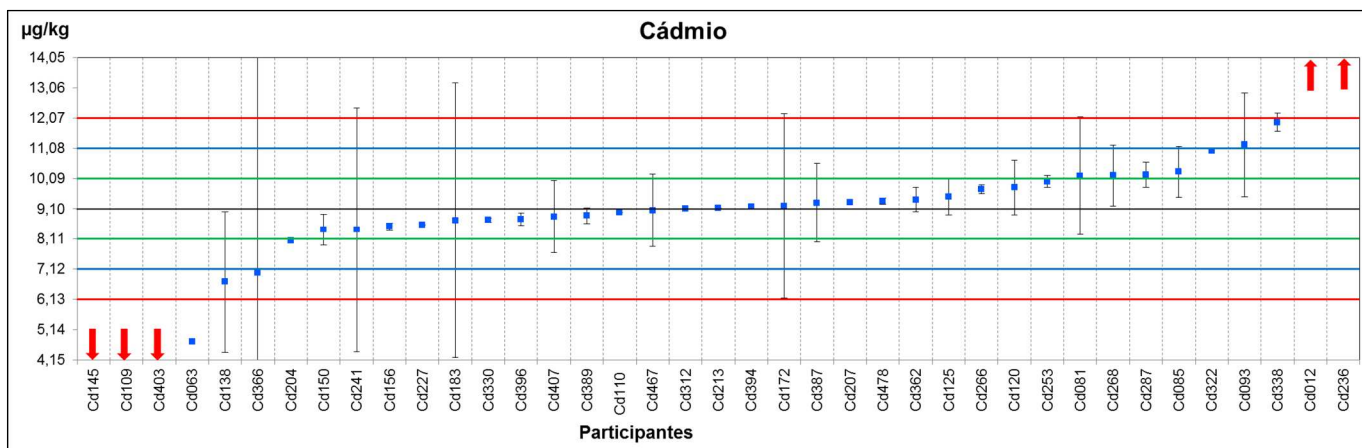


Figura 2 - Resultados finais das medições da fração mássica de cádmio reportados pelos participantes.

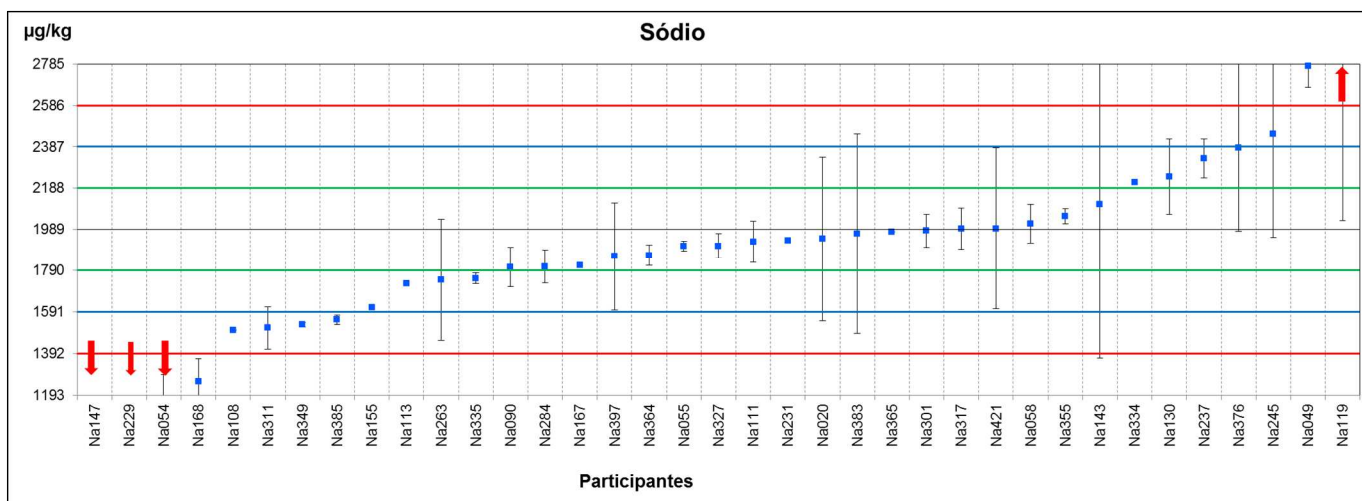


Figura 3 - Resultados finais das medições da fração mássica de sódio reportados pelos participantes.

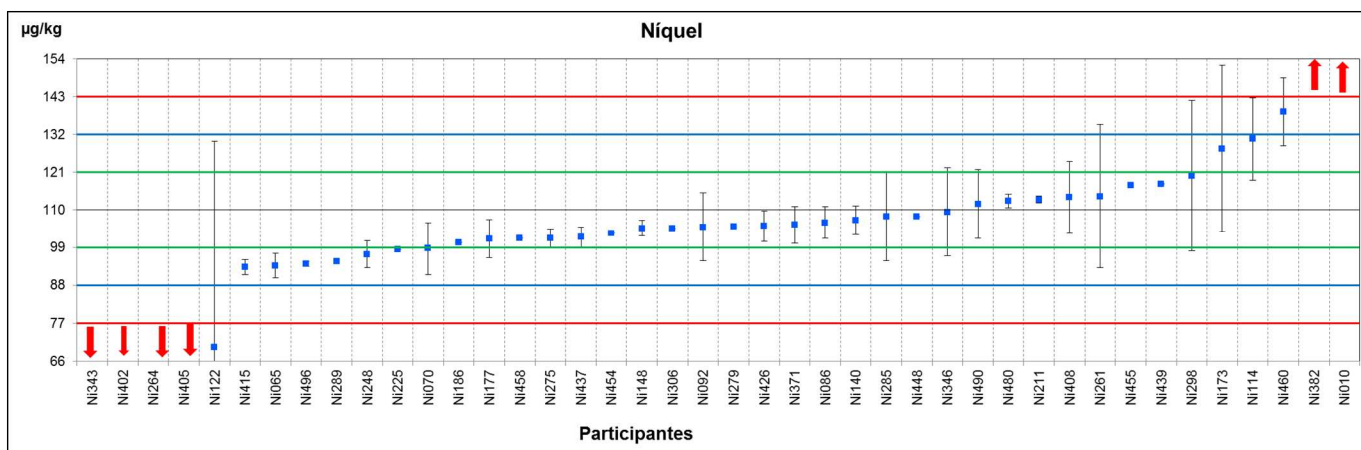


Figura 4 - Resultados finais das medições da fração mássica de níquel reportados pelos participantes.

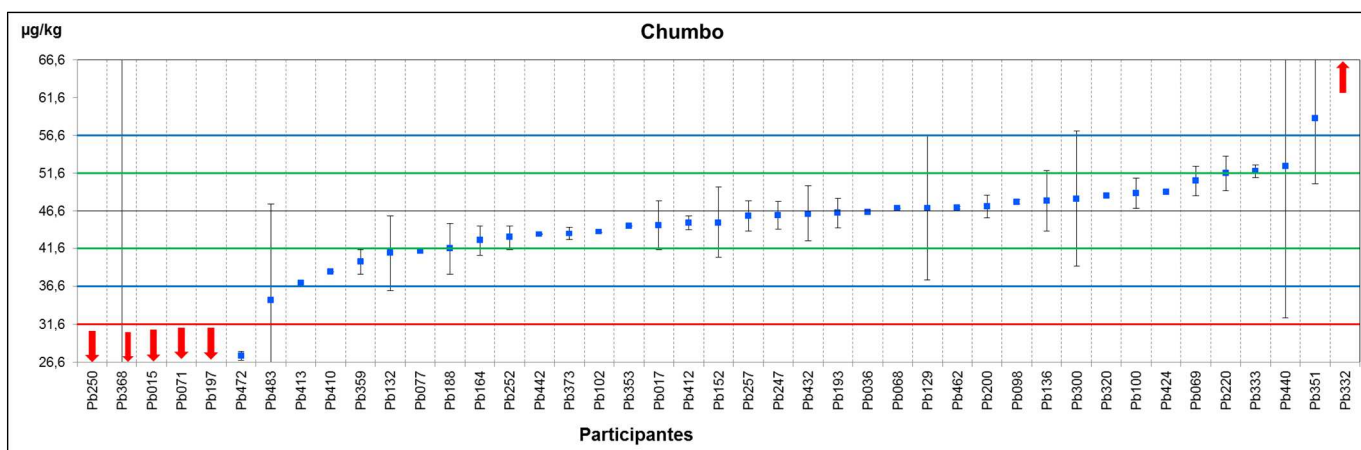


Figura 5 - Resultados finais das medições da fração mássica de chumbo reportados pelos participantes.

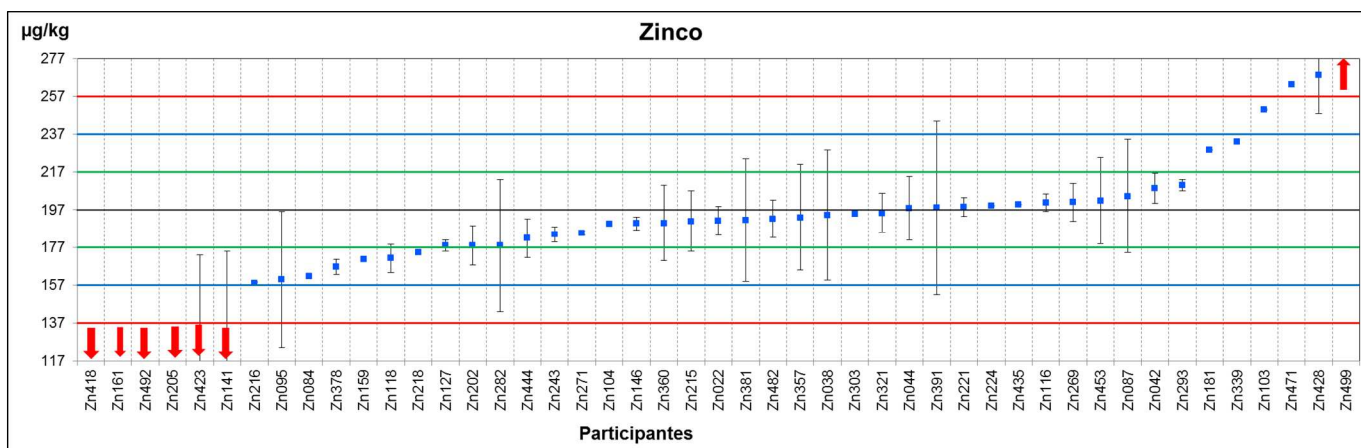


Figura 6 - Resultados finais das medições da fração mássica de zinco reportados pelos participantes.

3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes

A avaliação de desempenho foi realizada por meio do índice z ou z' para todos os participantes. O índice z' foi utilizado apenas nos casos em que a incerteza-padrão combinada do valor de referência foi superior a 30% do valor do desvio-padrão escolhido para avaliar o desempenho dos participantes.

Como uma forma de ajudar os laboratórios a melhorarem os seus procedimentos da estimativa de incerteza da medição, em caráter apenas informativo, também foi avaliado o índice zeta (ζ) em conjunto com o índice z ou z' para os participantes que reportarem a incerteza de medição e o fator de abrangência (ver item 9.6.3, ISO 13528:2015).

3.2.3.1. Índice z

A avaliação de desempenho dos participantes foi realizada através do cálculo do índice z para os parâmetros sódio (Na), níquel (Ni) e zinco (Zn).

Os valores do índice z são apresentados nas tabelas 15, 17 e 19 e nas figuras 7, 8 e 9. As tabelas 16, 18 e 20 apresentam resumidamente os quantitativos de participantes com desempenho satisfatório, questionável e insatisfatório.

Tabela 15 – Valores do índice z dos participantes – parâmetro sódio.

Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z
Na020	-0,2	Na130	1,3	Na263	-1,2	Na364	-0,6
Na049	3,9	Na143	0,6	Na284	-0,9	Na365	-0,1
Na054	-4,1	Na147	-10,0	Na301	-0,0	Na376	2,0
Na055	-0,4	Na155	-1,9	Na311	-2,4	Na383	-0,1
Na058	0,1	Na167	-0,9	Na317	0,0	Na385	-2,2
Na090	-0,9	Na168	-3,7	Na327	-0,4	Na397	-0,7
Na108	-2,4	Na229	-9,5	Na334	1,1	Na421	0,0
Na111	-0,3	Na231	-0,3	Na335	-1,2	---	---
Na113	-1,3	Na237	1,7	Na349	-2,3	---	---
Na119	6,0	Na245	2,3	Na355	0,3	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

O participante Na325 reportou os resultados das medições como menor que o limite de detecção ou quantificação do método e conforme previsto no protocolo (seção “Métodos de Medição”), o desempenho do participante não foi avaliado.

Tabela 16 - Desempenho dos participantes – parâmetro sódio.

Quant. resultados do índice z - Na	37
Quant. participantes com resultados satisfatórios	26
Quant. participantes com resultados questionáveis	5
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	6

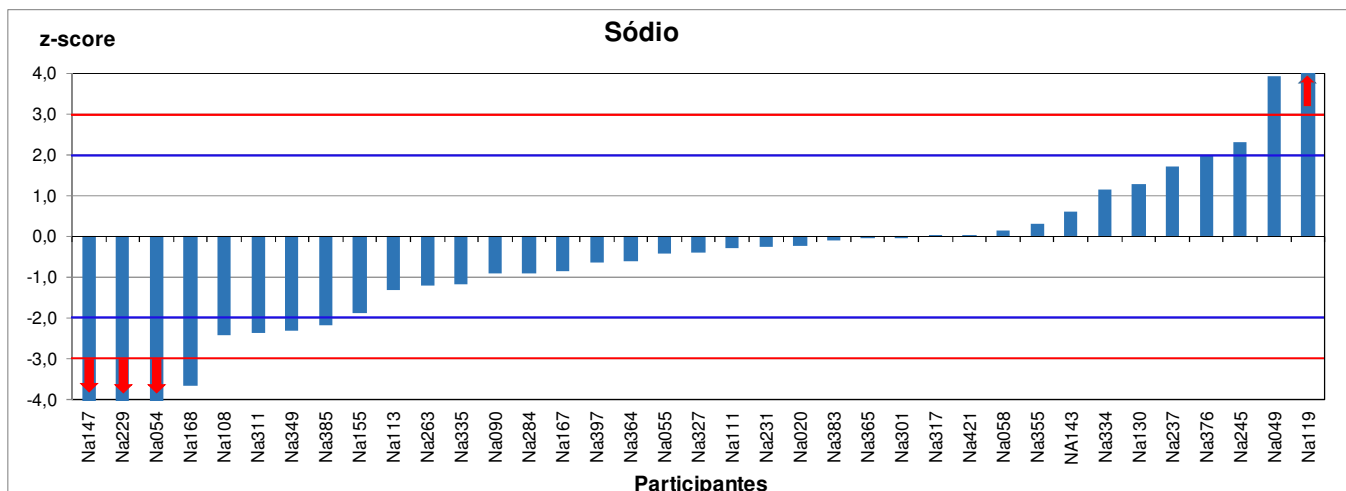


Figura 7 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para medição da fração mássica de sódio.

Tabela 17 – Valores do índice z dos participantes – parâmetro níquel.

Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z
Ni010	14,0	Ni186	-0,9	Ni306	-0,5	Ni439	0,7
Ni065	-1,5	Ni211	0,3	Ni343	-10,0	Ni448	-0,2
Ni070	-1,0	Ni225	-1,1	Ni346	-0,1	Ni454	-0,6
Ni086	-0,3	Ni248	-1,2	Ni371	-0,4	Ni455	0,7
Ni092	-0,5	Ni261	0,4	Ni382	5,3	Ni458	-0,8
Ni114	1,9	Ni264	-9,0	Ni402	-9,2	Ni460	2,6
Ni122	-3,6	Ni275	-0,8	Ni405	-6,8	Ni480	0,3
Ni140	-0,3	Ni279	-0,4	Ni408	0,3	Ni490	0,2
Ni148	-0,5	Ni285	-0,2	Ni415	-1,5	Ni496	-1,4
Ni173	1,6	Ni289	-1,4	Ni426	-0,4	---	---
Ni177	-0,8	Ni298	0,9	Ni437	-0,7	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

Tabela 18 - Desempenho dos participantes – parâmetro níquel.

Quant. resultados do índice z - Ni	42
Quant. participantes com resultados satisfatórios	34
Quant. participantes com resultados questionáveis	1
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	7

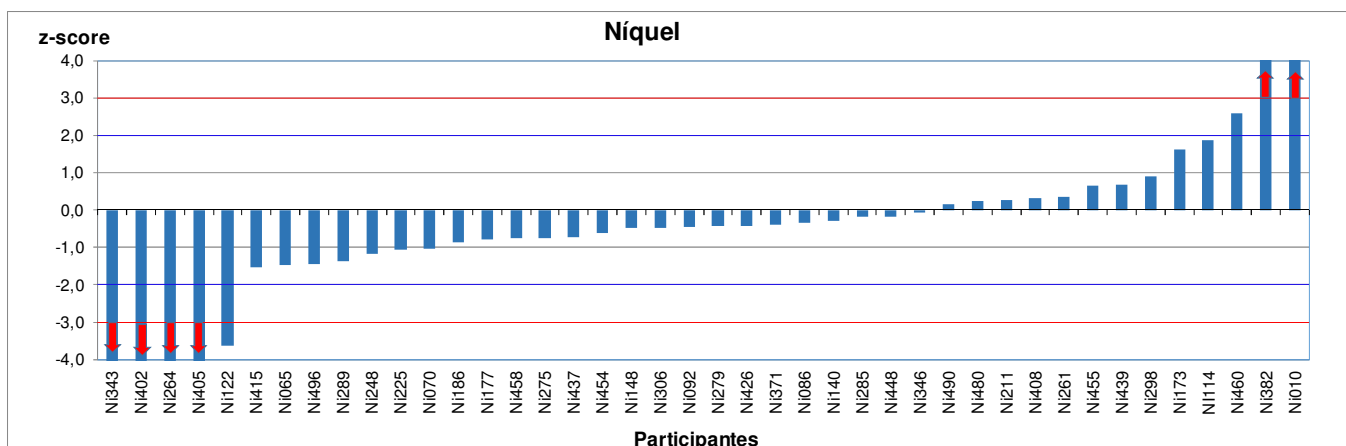


Figura 8 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para medição da fração mássica de níquel.

Tabela 19 – Valores do índice z dos participantes – parâmetro zinco.

Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z
Zn022	-0,3	Zn141	-4,7	Zn243	-0,7	Zn391	0,1
Zn038	-0,2	Zn146	-0,4	Zn269	0,2	Zn418	-9,8
Zn042	0,6	Zn159	-1,3	Zn271	-0,6	Zn423	-5,2
Zn044	0,0	Zn161	-9,8	Zn282	-1,0	Zn428	3,6
Zn084	-1,8	Zn181	1,6	Zn293	0,7	Zn435	0,1
Zn087	0,4	Zn202	-1,0	Zn303	-0,1	Zn444	-0,8
Zn095	-1,9	Zn205	-5,5	Zn321	-0,1	Zn453	0,2
Zn103	2,7	Zn215	-0,3	Zn339	1,8	Zn471	3,3
Zn104	-0,4	Zn216	-2,0	Zn357	-0,2	Zn482	-0,2
Zn116	0,2	Zn218	-1,1	Zn360	-0,4	Zn492	-9,2
Zn118	-1,3	Zn221	0,1	Zn378	-1,5	Zn499	19,7
Zn127	-1,0	Zn224	0,1	Zn381	-0,3	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

Tabela 20 - Desempenho dos participantes – parâmetro zinco.

Quant. resultados do índice z - Zn	47
Quant. participantes com resultados satisfatórios	37
Quant. participantes com resultados questionáveis	1
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	9

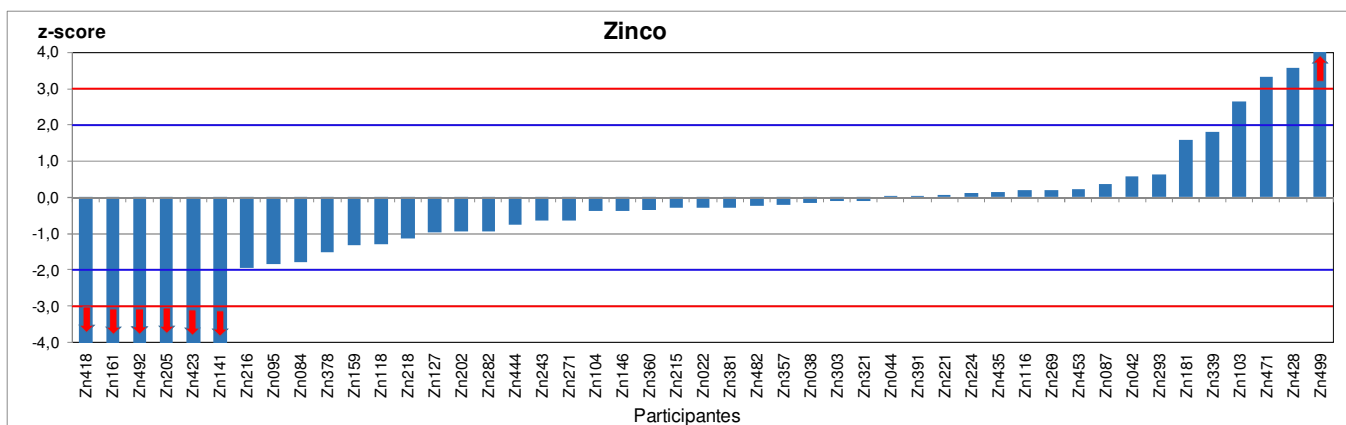


Figura 9 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para medição da fração mássica de zinco.

3.2.3.2. Índice z'

A avaliação de desempenho dos participantes foi realizada por meio do cálculo do índice z' para os parâmetros arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

Os valores do índice z' são apresentados nas tabelas 21, 23 e 25 e nas figuras 10, 11 e 12. As tabelas 22, 24 e 26 apresentam resumidamente os quantitativos de participantes com desempenho satisfatório, questionável e insatisfatório.

Tabela 21 – Valores do índice z' dos participantes – parâmetro arsênio.

Código	Índice z'	Código	Índice z'	Código	Índice z'	Código	Índice z'
As001	-3,9	As184	-1,1	As291	-0,4	As386	-1,5
As003	-1,3	As189	-6,1	As295	-6,4	As399	-0,4
As026	-0,3	As195	-1,5	As296	-0,1	As419	-3,9
As033	-1,1	As199	-0,5	As305	-6,7	As434	-0,5
As047	-2,8	As209	-0,5	As316	-0,4	As446	-0,9
As052	-0,3	As223	-1,3	As337	-0,9	As464	-2,6
As097	-0,2	As239	1,1	As341	-0,8	As476	-0,1
As124	-0,2	As259	-2,1	As344	-1,9	As494	0,1
As162	-6,7	As280	-0,7	As380	-6,7	---	---

Resultado satisfatório
 Resultado questionável
 Resultado insatisfatório

O participante As277 reportou os resultados das medições da fração mássica de As como menor que o limite de detecção ou quantificação do método e conforme previsto no protocolo (seção “Métodos de Medição”), o desempenho do participante não foi avaliado.

Tabela 22 - Desempenho dos participantes – parâmetro arsênio.

Quant. resultados do índice z' - As	35
Quant. participantes com resultados satisfatórios	26
Quant. participantes com resultados questionáveis	3
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	6

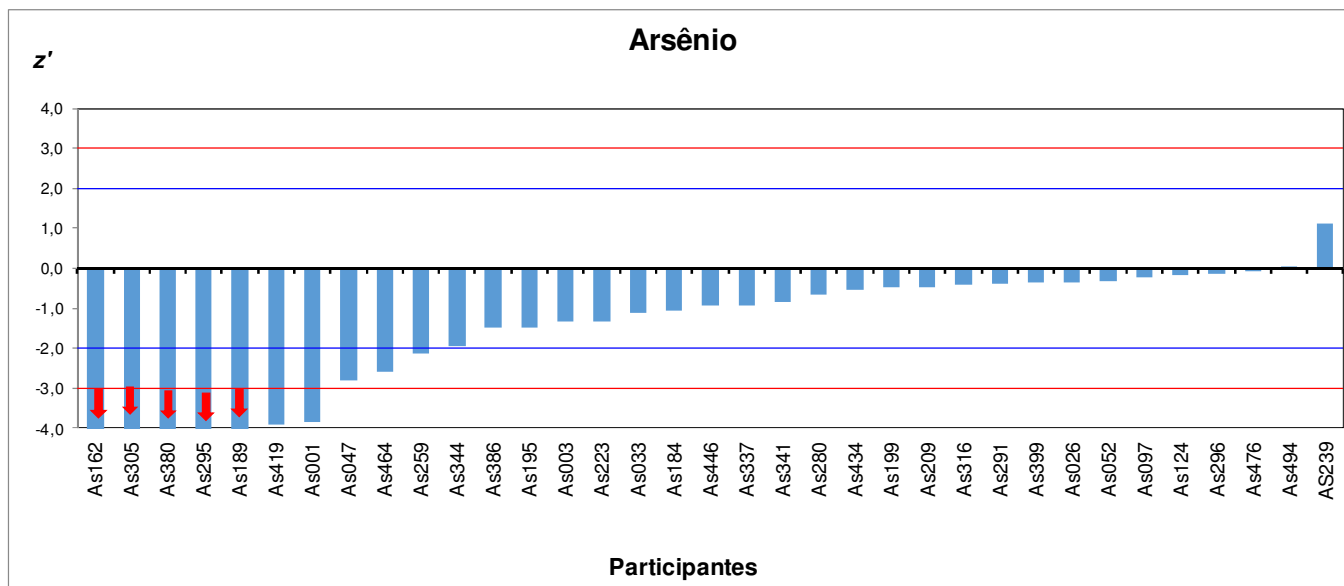


Figura 10 – Avaliação de desempenho pelo índice z' dos resultados obtidos para medição da fração mássica de arsênio.

Tabela 23 – Valores do índice z' dos participantes - parâmetro cádmio.

Código	Índice z'	Código	Índice z'	Código	Índice z'	Código	Índice z'
Cd012	7,5	Cd145	-8,5	Cd241	-0,6	Cd366	-2,0
Cd063	-4,1	Cd150	-0,6	Cd253	0,8	Cd387	0,2
Cd081	1,0	Cd156	-0,5	Cd266	0,6	Cd389	-0,2
Cd085	1,1	Cd172	0,1	Cd268	1,0	Cd394	0,1
Cd093	2,0	Cd183	-0,4	Cd287	1,1	Cd396	-0,3
Cd109	-7,6	Cd204	-1,0	Cd312	0,0	Cd403	-6,2
Cd110	-0,1	Cd207	0,2	Cd322	1,8	Cd407	-0,2
Cd120	0,7	Cd213	0,0	Cd330	-0,3	Cd467	0,0
Cd125	0,4	Cd227	-0,5	Cd338	2,7	Cd478	0,2
Cd138	-2,3	Cd236	8,2	Cd362	0,3	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

Tabela 24 - Desempenho dos participantes – parâmetro cádmio.

Quant. resultados do índice z' - Cd	39
Quant. participantes com resultados satisfatórios	31
Quant. participantes com resultados questionáveis	2
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	6

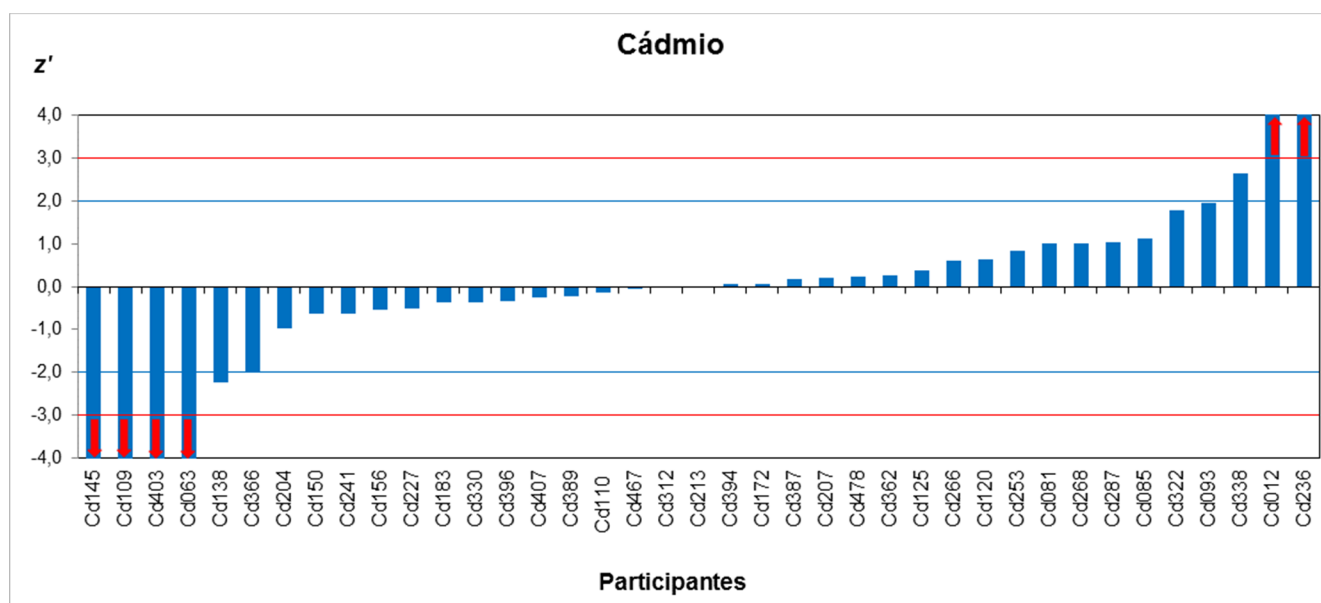


Figura 11 – Avaliação de desempenho pelo índice z' para os resultados obtidos para medição da fração mássica de cádmio.

Tabela 25 – Valores do índice z' dos laboratórios – parâmetro chumbo.

Código	Índice z'	Código	Índice z'	Código	Índice z'	Código	Índice z'
Pb015	-8,2	Pb132	-1,1	Pb252	-0,7	Pb410	-1,6
Pb017	-0,4	Pb136	0,3	Pb257	-0,1	Pb412	-0,3
Pb036	-0,0	Pb152	-0,3	Pb300	0,3	Pb413	-1,9
Pb068	0,1	Pb164	-0,8	Pb320	0,4	Pb424	0,5
Pb069	0,8	Pb188	-1,0	Pb332	9,3	Pb432	-0,1
Pb071	-6,2	Pb193	-0,1	Pb333	1,1	Pb440	1,2
Pb077	-1,1	Pb197	-4,8	Pb351	2,5	Pb442	-0,6
Pb098	0,2	Pb200	0,1	Pb353	-0,5	Pb462	0,1
Pb100	0,5	Pb220	1,0	Pb359	-1,4	Pb472	-3,8
Pb102	-0,6	Pb247	-0,1	Pb368	-8,5	Pb483	-2,4
Pb129	0,1	Pb250	-9,3	Pb373	-0,6	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

O participante Pb157 reportou os resultados das medições da fração mássica de Pb como menor que o limite de detecção ou quantificação do método e conforme previsto no protocolo (seção “Métodos de Medição”), o desempenho do participante não foi avaliado.

Tabela 26 - Desempenho dos participantes – parâmetro chumbo.

Quant. resultados do índice z' - Pb	43
Quant. participantes com resultados satisfatórios	34
Quant. participantes com resultados questionáveis	2
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	7

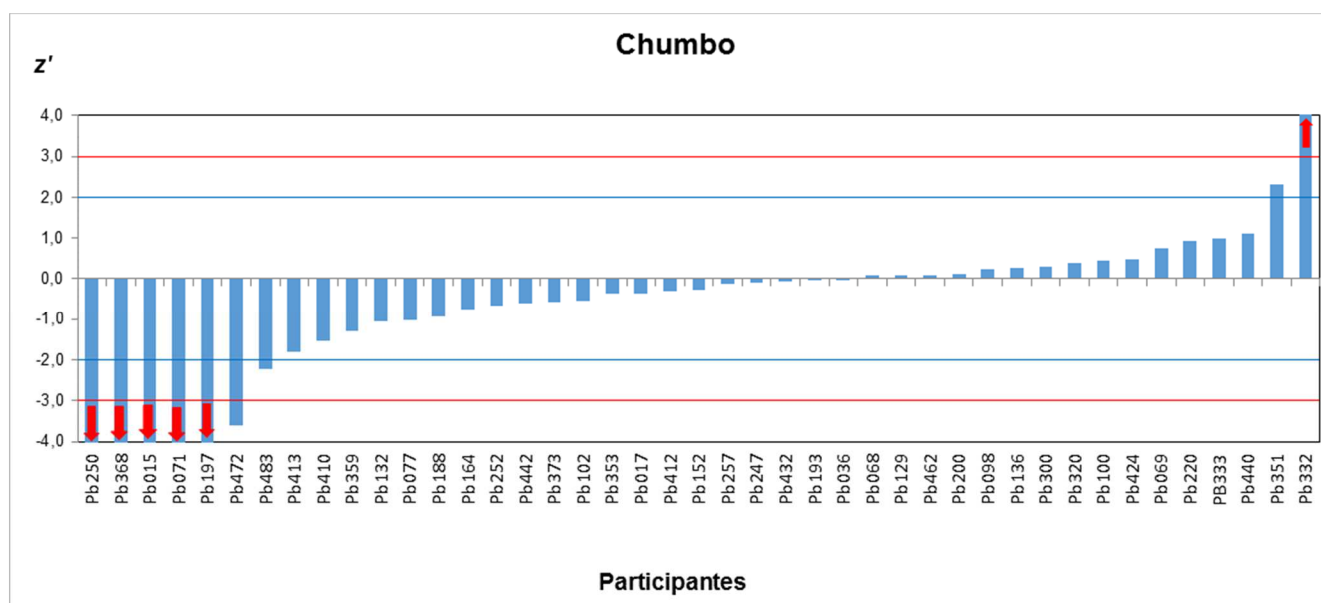


Figura 12 – Avaliação de desempenho pelo índice z' para os resultados obtidos para medição da fração mássica de chumbo.

3.2.3.1. Índice zeta

Para os participantes que informaram a incerteza expandida e o fator de abrangência de suas medições, o índice zeta (ζ) também foi calculado. Os organizadores deste EP ressaltam que o índice zeta (ζ) foi calculado apenas como uma ferramenta adicional para os participantes avaliarem seus procedimentos para estimativa da incerteza de medição.

Os valores do índice zeta (ζ) são apresentados nas tabelas 27, 29, 31, 33, 35 e 37 e nas figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18. As tabelas 28, 30, 32, 34, 36 e 38 apresentam resumidamente os quantitativos de participantes com desempenho satisfatório, questionável e insatisfatório.

Tabela 27 – Valores do índice zeta – parâmetro arsênio.

Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta
As001	-10,9	As189	-17,1	As291	-0,4	As386	-4,3
As026	-1,0	As195	-2,4	As296	-0,4	As419	-9,0
As047	-7,5	As199	-1,3	As305	-18,8	As434	-1,5
As052	-0,5	As209	-0,6	As316	-1,2	As446	-2,7
As097	-0,4	As223	-3,7	As337	-2,6	As464	-3,6
As124	-0,4	As239	3,1	As341	-2,2	As476	-0,1
As162	-18,7	As259	-5,9	As344	-5,2	---	---
As184	-2,2	As280	-1,9	As380	-18,3	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

O participante As277 reportou os resultados das medições da fração mássica de As como menor que o limite de detecção ou quantificação do método e conforme previsto no protocolo (seção “Métodos de Medição”), o índice zeta não foi calculado.

Tabela 28 - Desempenho dos participantes – parâmetro arsênio.

Quant. resultados do índice zeta - As	30
Quant. participantes com resultados satisfatórios	12
Quant. participantes com resultados questionáveis	5
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	13

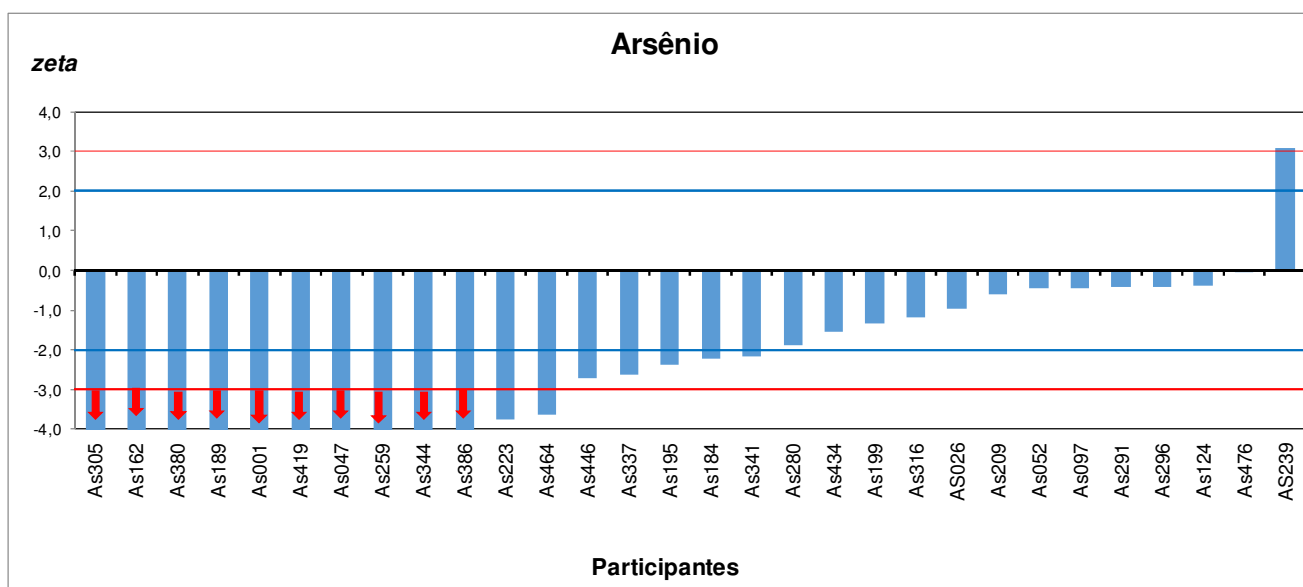


Figura 13 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Arsênio.

Tabela 29 – Valores do índice zeta para cádmio.

Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta
Cd012	15,1	Cd145	-23,2	Cd253	2,2	Cd389	-0,5
Cd063	-11,0	Cd150	-1,5	Cd266	1,6	Cd396	-0,8
Cd081	1,0	Cd156	-1,4	Cd268	2,0	Cd403	-15,8
Cd085	2,1	Cd172	0,1	Cd287	2,5	Cd407	-0,6
Cd093	2,2	Cd183	-0,2	Cd330	-0,9	Cd467	-0,1
Cd109	-20,1	Cd204	-2,7	Cd338	6,8	Cd478	0,6
Cd120	1,2	Cd207	0,6	Cd362	0,7	---	---
Cd125	0,8	Cd236	16,4	Cd366	-0,2	---	---
Cd138	-2,0	Cd241	-0,3	Cd387	0,3	---	---

Resultado satisfatório
 Resultado questionável
 Resultado insatisfatório

Os participantes Cd183, Cd241 e Cd366 reportaram incertezas de medição que aparentemente estão superestimadas. Neste caso o valor do índice zeta sofre forte influência do valor superestimado.

Tabela 30 - Desempenho dos participantes – analito Cádmio.

Quant. resultados do índice zeta - Cd	33
Quant. participantes com resultados satisfatórios	21
Quant. participantes com resultados questionáveis	5
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	7

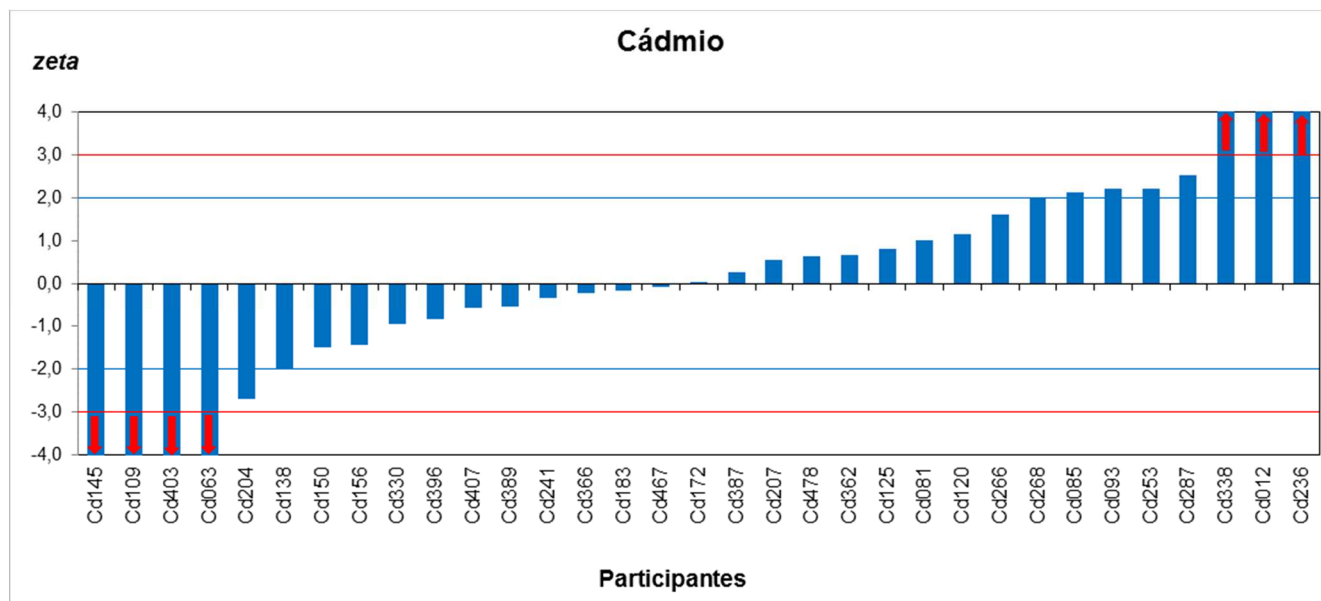


Figura 14 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para medição da fração mássica de cádmio.

Tabela 31 – Valores do índice zeta – parâmetro sódio.

Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta
Na020	-0,3	Na119	2,1	Na245	1,8	Na349	-8,8
Na049	10,9	Na130	2,5	Na263	-1,6	Na355	1,2
Na054	-10,7	Na143	0,3	Na284	-2,7	Na364	-2,2
Na055	-1,5	Na147	-38,2	Na301	-0,1	Na376	1,9
Na058	0,5	Na167	-3,3	Na311	-7,4	Na383	-0,1
Na090	-2,5	Na168	-9,8	Na317	0,1	Na385	-8,1
Na111	-0,8	Na231	-1,0	Na327	-1,3	Na397	-0,9
Na113	-5,0	Na237	4,9	Na335	-4,4	Na421	0,0

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

O participante Na325 reportou os resultados das medições como menor que o limite de detecção ou quantificação do método e conforme previsto no protocolo (seção Métodos de Medição), o índice zeta não foi calculado.

Tabela 32- Desempenho dos participantes – parâmetro sódio

Quant. resultados do índice zeta - Na	32
Quant. participantes com resultados satisfatórios	16
Quant. participantes com resultados questionáveis	5
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	11

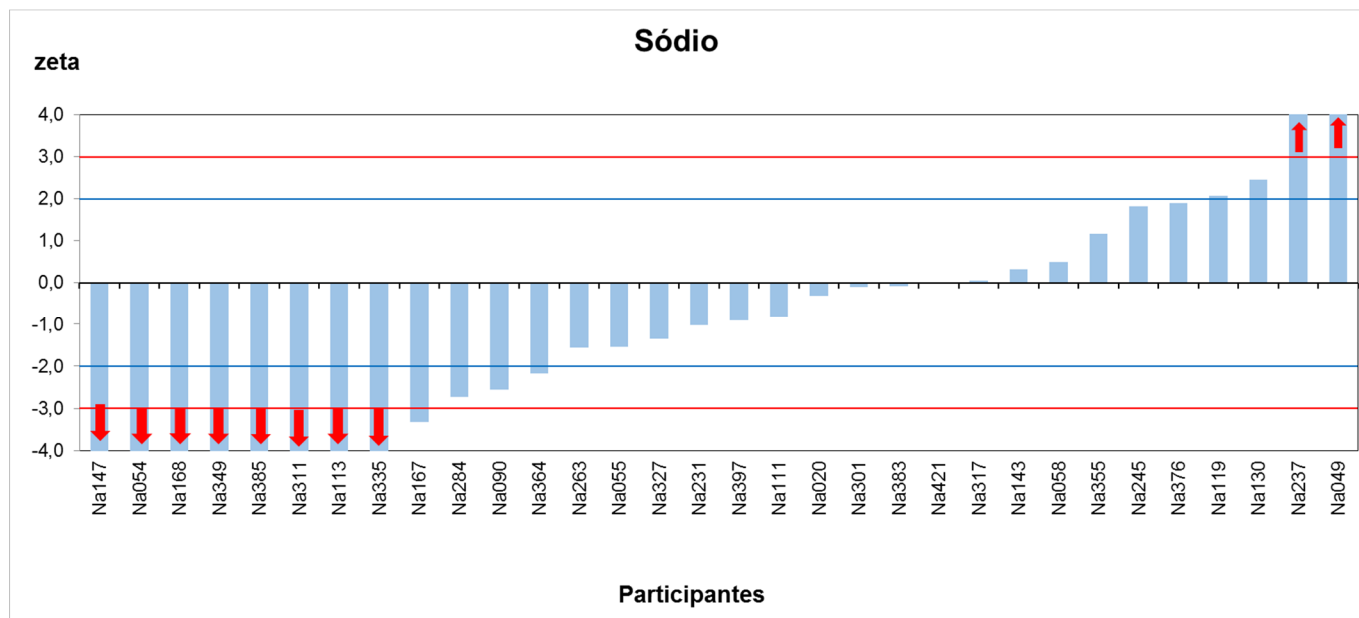


Figura 15 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para medição da fração mássica de sódio.

Tabela 33 – Valores do índice zeta – parâmetro níquel.

Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta
Ni010	37,7	Ni173	1,5	Ni298	1,8	Ni426	-1,6
Ni065	-6,6	Ni177	-2,6	Ni343	-61,0	Ni437	-3,5
Ni070	-2,7	Ni211	1,6	Ni346	-0,1	Ni439	4,2
Ni086	-1,3	Ni248	-4,8	Ni371	-2,0	Ni460	5,4
Ni092	-0,9	Ni261	0,4	Ni382	32,5	Ni480	1,3
Ni114	3,3	Ni264	-52,4	Ni402	-13,1	Ni490	0,3
Ni122	-1,3	Ni275	-3,7	Ni405	-38,5	Ni496	-8,6
Ni140	-1,1	Ni279	-2,7	Ni408	0,7	---	---
Ni148	-2,5	Ni285	-0,3	Ni415	-8,0	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

O participante Ni122 reportou incerteza de medição que aparentemente está superestimada. Neste caso o valor do índice zeta sofre forte influência do valor superestimado.

Tabela 34 - Desempenho dos participantes – parâmetro níquel

Quant. resultados do índice zeta - Ni	34
Quant. participantes com resultados satisfatórios	15
Quant. participantes com resultados questionáveis	4
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	15

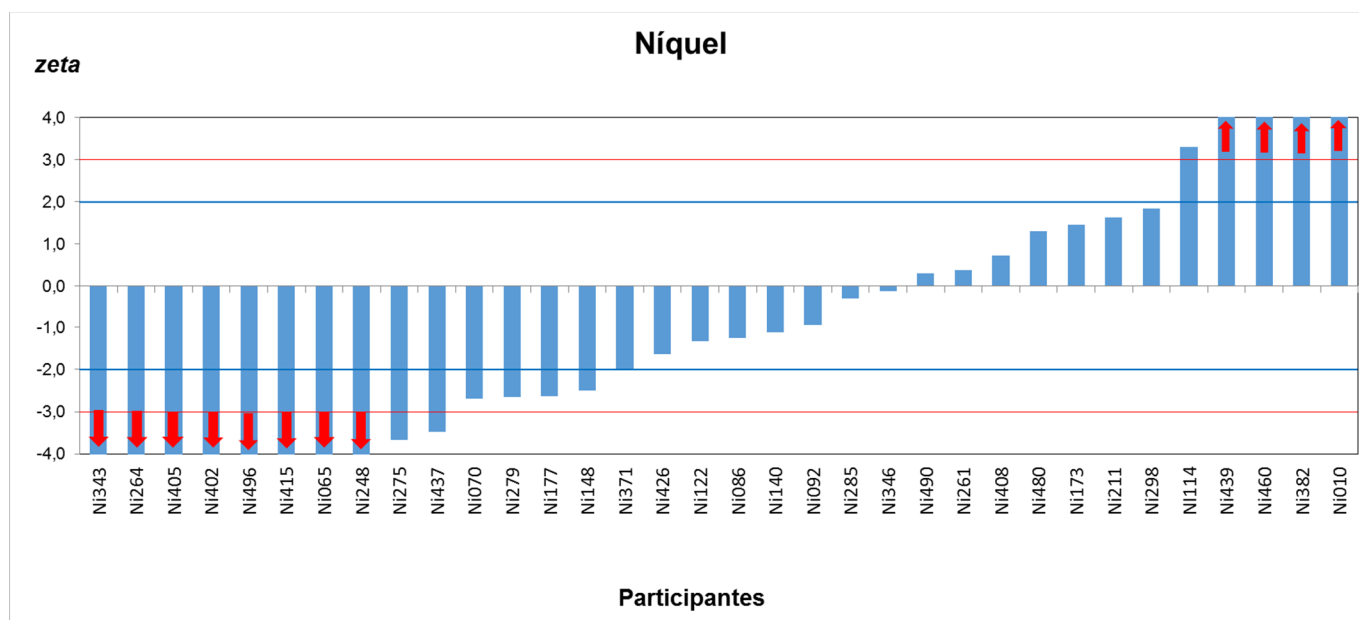


Figura 16 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para Níquel.

Tabela 35 – Valores do índice zeta – parâmetro chumbo

Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta
Pb015	-22,8	Pb164	-1,9	Pb300	0,3	Pb432	-0,2
Pb017	-0,8	Pb188	-2,0	Pb332	9,5	Pb440	0,6
Pb069	2,0	Pb193	-0,1	Pb333	2,9	Pb442	-1,8
Pb071	-17,1	Pb197	-13,1	Pb351	2,6	Pb462	0,3
Pb098	0,7	Pb200	0,3	Pb359	-3,5	Pb472	-10,5
Pb100	1,2	Pb220	2,3	Pb368	-0,8	Pb483	-2,4
Pb129	0,1	Pb247	-0,3	Pb373	-1,6	---	---
Pb132	-1,8	Pb250	-25,8	Pb410	-4,5	---	---
Pb136	0,5	Pb252	-1,8	Pb412	-0,8	---	---
Pb152	-0,5	Pb257	-0,3	Pb424	1,4	---	---

Resultado satisfatório
 Resultado questionável
 Resultado insatisfatório

O participante Pb157 reportou os resultados das medições da fração mássica de Pb como menor que o limite de detecção ou quantificação do método e conforme previsto no protocolo (seção “Métodos de Medição”), o índice zeta não foi calculado.

O participante Pb368 reportou incerteza de medição que equivale a 2525% do valor da fração mássica de Pb. Neste caso o valor do índice zeta sofre forte influência do valor superestimado.

Tabela 36 - Desempenho dos participantes – parâmetro chumbo.

Quant. resultados do índice zeta - Pb	36
Quant. participantes com resultados satisfatórios	24
Quant. participantes com resultados questionáveis	4
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	8

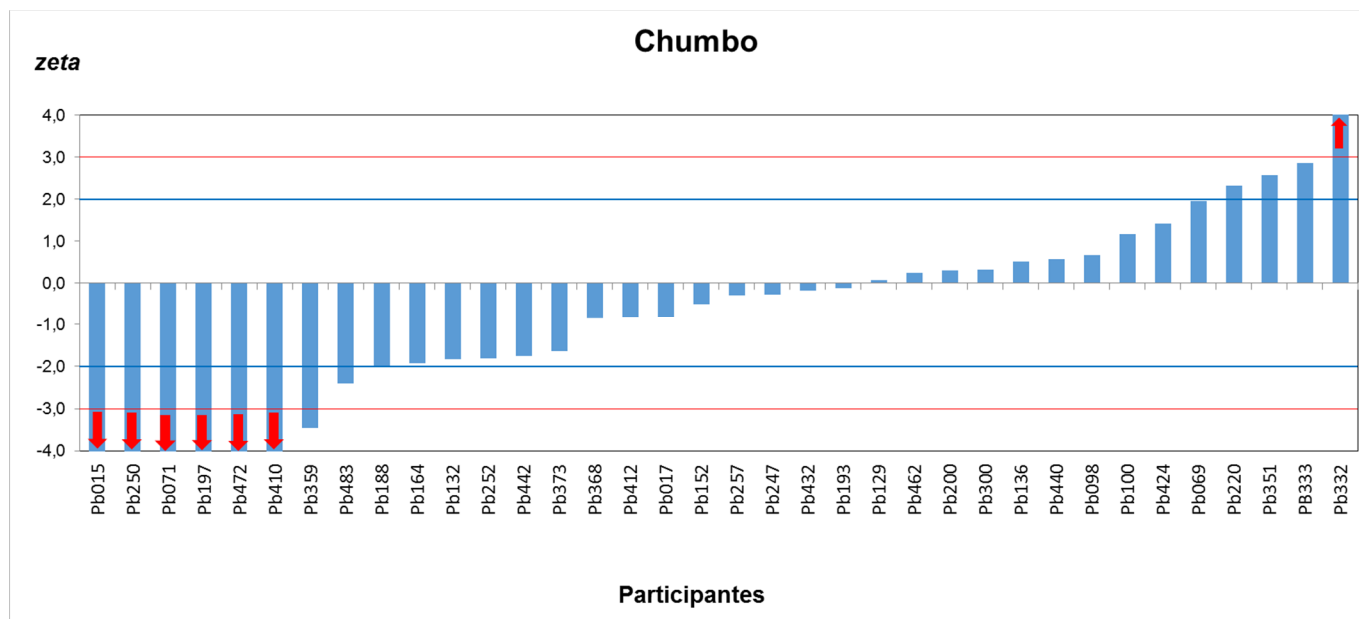


Figura 17 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para medição da fração mássica de chumbo.

Tabela 37 – Valores do índice zeta – parâmetro zinco.

Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta	Código	Índice zeta
Zn022	-1,3	Zn127	-6,2	Zn269	0,7	Zn418	-72,9
Zn038	-0,2	Zn141	-2,6	Zn271	-4,6	Zn423	-2,5
Zn042	2,4	Zn146	-2,3	Zn282	-1,1	Zn428	6,8
Zn044	0,1	Zn159	-9,8	Zn293	4,4	Zn444	-2,6
Zn084	-13,1	Zn161	-72,9	Zn321	-0,3	Zn453	0,4
Zn087	0,5	Zn202	-3,2	Zn357	-0,3	Zn482	-0,8
Zn095	-2,8	Zn205	-18,2	Zn360	-0,7	Zn492	-5,5
Zn103	19,6	Zn215	-0,7	Zn378	-9,1	Zn499	69,3
Zn116	1,3	Zn216	-14,4	Zn381	-0,3	---	---
Zn118	-5,5	Zn243	-4,0	Zn391	0,0	---	---

Resultado satisfatório

Resultado questionável

Resultado insatisfatório

Tabela 38 - Desempenho dos participantes – parâmetro Zinco

Quant. resultados do índice zeta - Zn	38
Quant. participantes com resultados satisfatórios	15
Quant. participantes com resultados questionáveis	6
Quant. participantes com resultados insatisfatórios	17

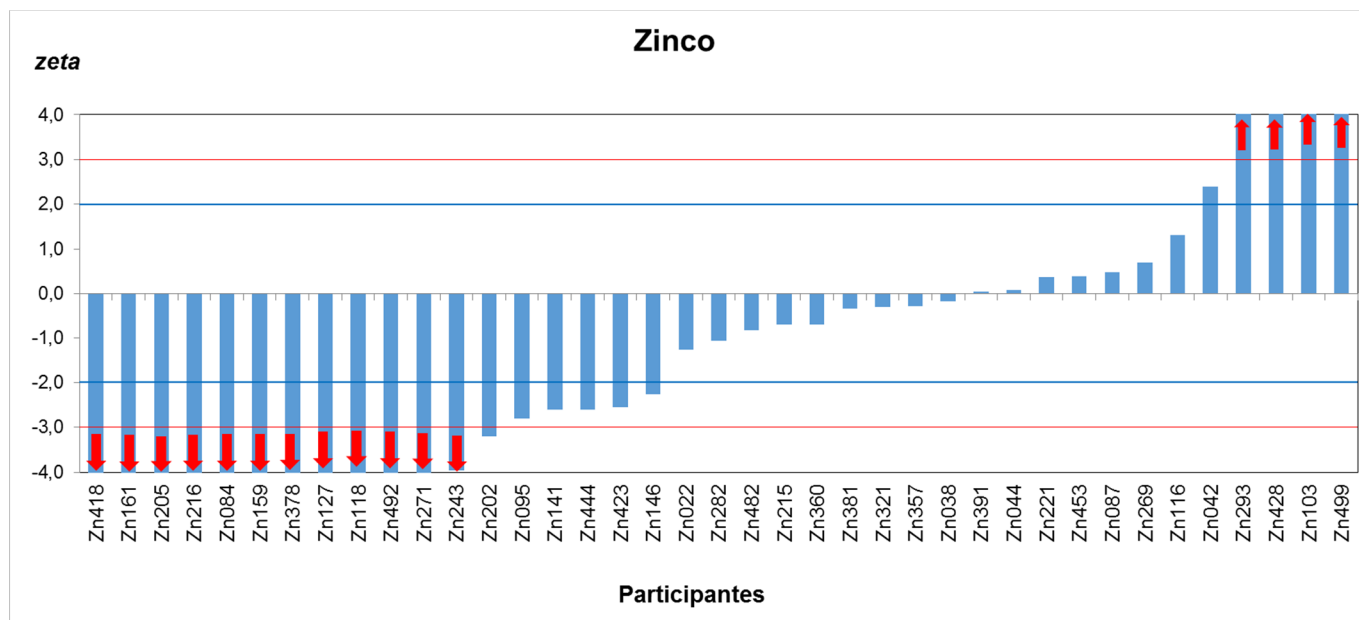


Figura 18 – Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para medição da fração mássica de zinco.

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

A figura 19 apresenta uma visão geral das técnicas utilizadas pelos participantes comparadas com o desempenho com base no índice z ou z' . Neste gráfico estão computados todos os resultados reportados pelos participantes para os parâmetros As, Cd, Ni, Na, Pb e Zn. Para fins estatísticos, foram considerados apenas as técnicas que apresentaram pelo menos 3 resultados.

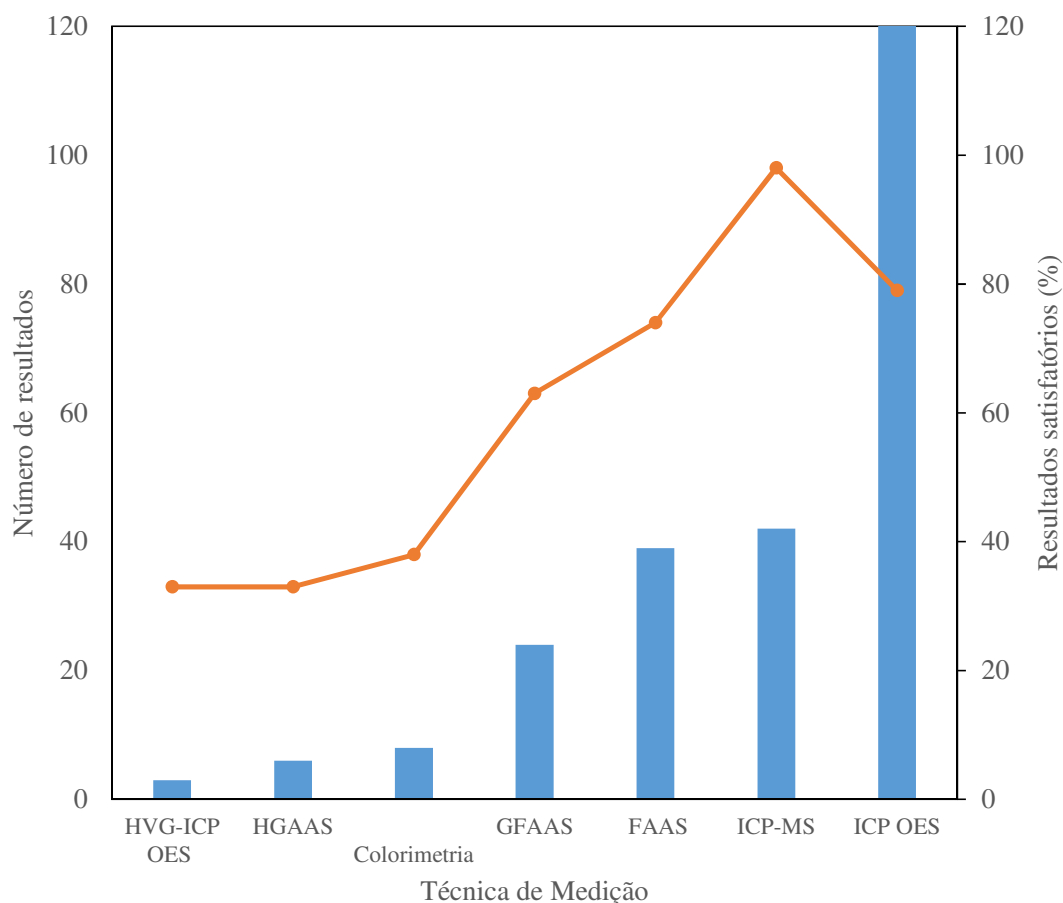


Figura 19: Desempenho dos participantes do EP em função da técnica de medição (barras – número de resultados, linha – resultados satisfatórios (%)).

As medições por ICP OES representaram 50% dos resultados reportados pelos participantes, dos quais 79% foram considerados resultados satisfatórios. Noventa e oito por cento (98%) dos participantes que reportaram os resultados com medição por ICP-MS obtiveram resultados considerados satisfatórios. Apenas as medições por HVG-ICP OES, HG-AAS e colorimetria apresentaram menos de 50% dos resultados satisfatórios. Ressaltamos que os dados apresentados na figura 19 é apenas uma análise das informações reportadas pelos participantes e não representa nenhuma recomendação do comitê técnico quanto aos métodos de medição para elementos tóxicos e essenciais em água.

Na figura 20 são comparados o percentual de resultados satisfatórios dos participantes considerando-se os índices z e z' em relação ao índice zeta.

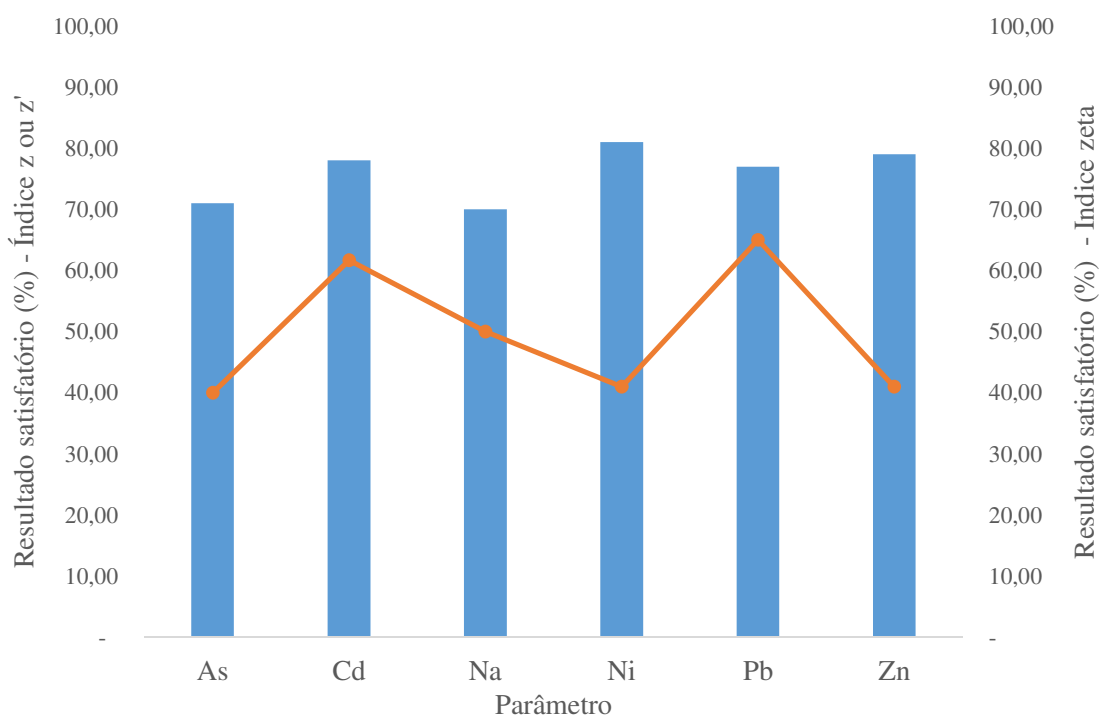


Figura 20 – Comparação do percentual de resultados satisfatórios dos participantes deste EP considerando-se os índices z ou z' (barras) em relação ao índice zeta (linha).

Os resultados de desempenho demonstram que quando o índice z ou z' são utilizados, o percentual de desempenho satisfatório é maior ou igual a 70% para todos os parâmetros avaliados. No entanto, quando é utilizado o índice zeta, esse percentual é menor e em alguns casos chega a 40%. A diferença no desempenho utilizando as duas abordagens citadas se deve em grande parte a dois fatores:

- 1- a incerteza-padrão dos valores de referência atribuídas pelo laboratório de referência (que neste caso é o Labin do Inmetro) ser pequena quando comparada ao desvio-padrão definido para avaliar a proficiência dos participantes;
- 2- a incerteza subestimada reportada pelos participantes do EP (neste caso o modelo utilizado para descrever o mensurando provavelmente pode estar incompleto e deixando de considerar fontes importantes de incerteza).

3.2.4. Considerações sobre os resultados reportados pelos participantes do EP

De acordo com o parágrafo 0.1 do JCGM 100: 2008 [4]: “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 participantes que reportaram 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 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 10 e 11.

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

$$\sigma_H = 0,02 \cdot c^{0,8495}, \text{ se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \quad (11)$$

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

A tabela 39 apresenta os valores estimados do desvio-padrão de Horwitz para os analitos As, Cd, Ni e Pb (calculados de acordo com a equação 10) e Na e Zn (calculado de acordo com a equação 11).

Tabela 39: Desvios-padrão esperados de Horwitz

Analito	(σ_H) (%)*
As	22,0
Cd	22,0
Na	14,0
Ni	20,0
Pb	22
Zn	22,0

*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, Na, Ni, Pb e Zn são respectivamente: 35; 2,3; 19; 10, 28 e 1,2 $\mu\text{g/L}$ [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 expandida 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 0,0008 a 2525% em relação ao valor de mensurando. O comitê técnico recomenda que os laboratórios ao estimarem a incerteza de medição avaliem se o valor estimado é razoável. Valores de incerteza muito baixo (menores que 1%) ou exageradamente grandes (acima de 50%) indicam que o modelo utilizado para definir o mensurando pode não se adequar.

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 Cd145, Cd183, Cd241, Cd366, Ni122, Ni343, Ni402, Pb250, Pb368, Zn141, Zn423, Zn492 podem estar superestimadas. Esta superestimação em alguns casos pode resultar em uma avaliação satisfatória desses participantes pelo critério do índice zeta. Tal fato indica que este critério não é adequado para avaliar o desempenho dos participantes que superestimam a incerteza de medição.

Para efeito de ilustração, na figura 20 é apresentado graficamente os resultados das medições da fração mássica de cádmio reportadas por um dos participantes do EP. Na figura 20 observa-se que incerteza expandida reportada pelo participante equivale a 368% do valor de mensurando e é cerca de 40 vezes maior de que a repetibilidade das medições reportadas pelo participante. Vale apenas ressaltar que a repetibilidade é uma das principais fontes de incerteza em medições para elementos tóxicos em água.

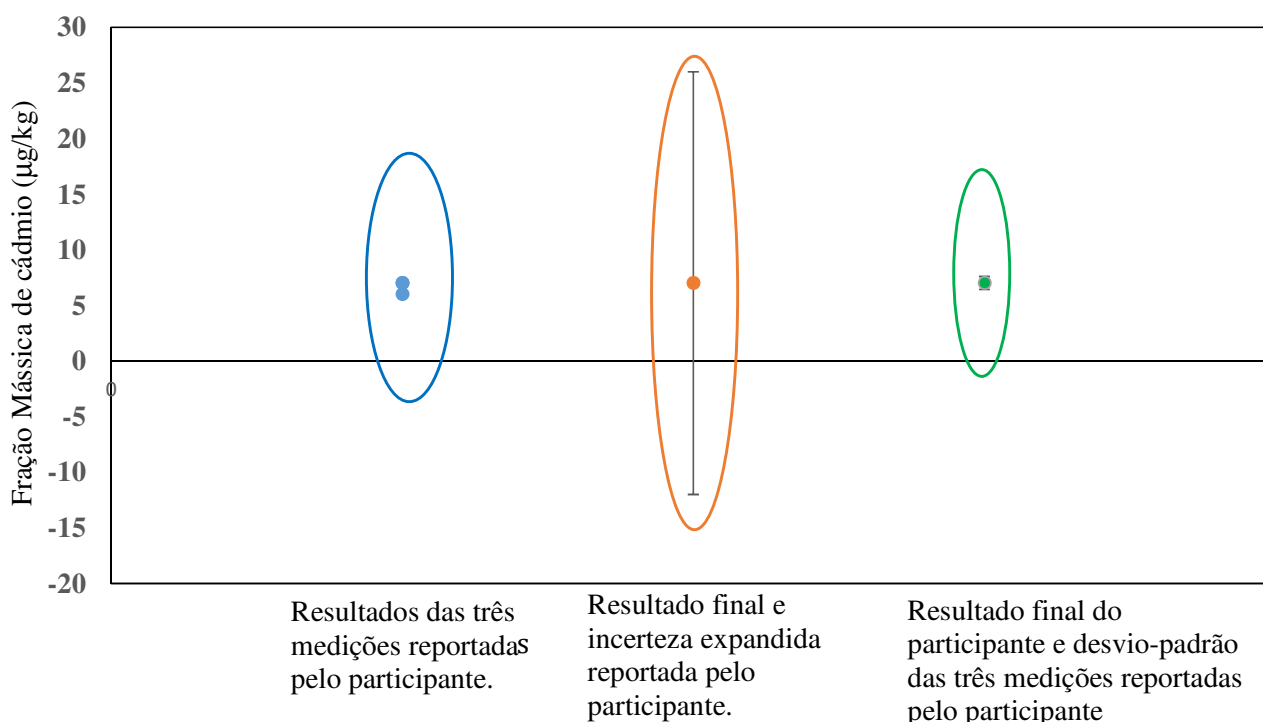


Figura 20 – Exemplo de resultado com incerteza expandida superestimada na medição da fração mássica de cádmio.

Para os participantes que reportaram incerteza-padrão combinada menor que o desvio-padrão das três medições, as incertezas de medição podem estar sendo subestimadas (As026, As047, As124, As184, As189, As199, As223, As239, As280, As296, As305, As316, As337, As344, As386, As434, As446, Cd012, Cd109, Cd204, Cd207, Cd266, Cd330, Cd338, Cd403, Cd407, Cd478, Ni010, Ni065, Ni211, Ni248, Ni279, Ni285, Ni298, Ni371, Ni382, Ni405, Ni415, Ni426, Ni439, Ni496, Pb071, Pb098, Pb188, Pb197, Pb200, Pb220, Pb257, Pb332, Pb333, Pb359, Pb410, Pb412, Pb424, Pb432, Pb442, Na054, Na055, Na058, Na113, Na167, Na301, Na335, Na349, Zn084, Zn103, Zn116, Zn127, Zn159, Zn202, Zn205, Zn216, Zn271, Zn282, Zn293, Zn321, Zn378, Zn499), com impacto no desempenho do participante na avaliação pelo critério do índice zeta.

Como exemplo, o participante Cd204 apresentou resultado satisfatório pelo índice z' (-1,0), porém seu desempenho pelo índice zeta (-2,7) foi considerado suspeito. Essa diferença entre os índices se deve a incerteza subestimada reportada pelo participante, que neste caso equivale a 0,0037% do valor do mensurando.

A figura 21 ilustra um caso onde a incerteza expandida pelo participante não está coerente com o desvio-padrão das medições.

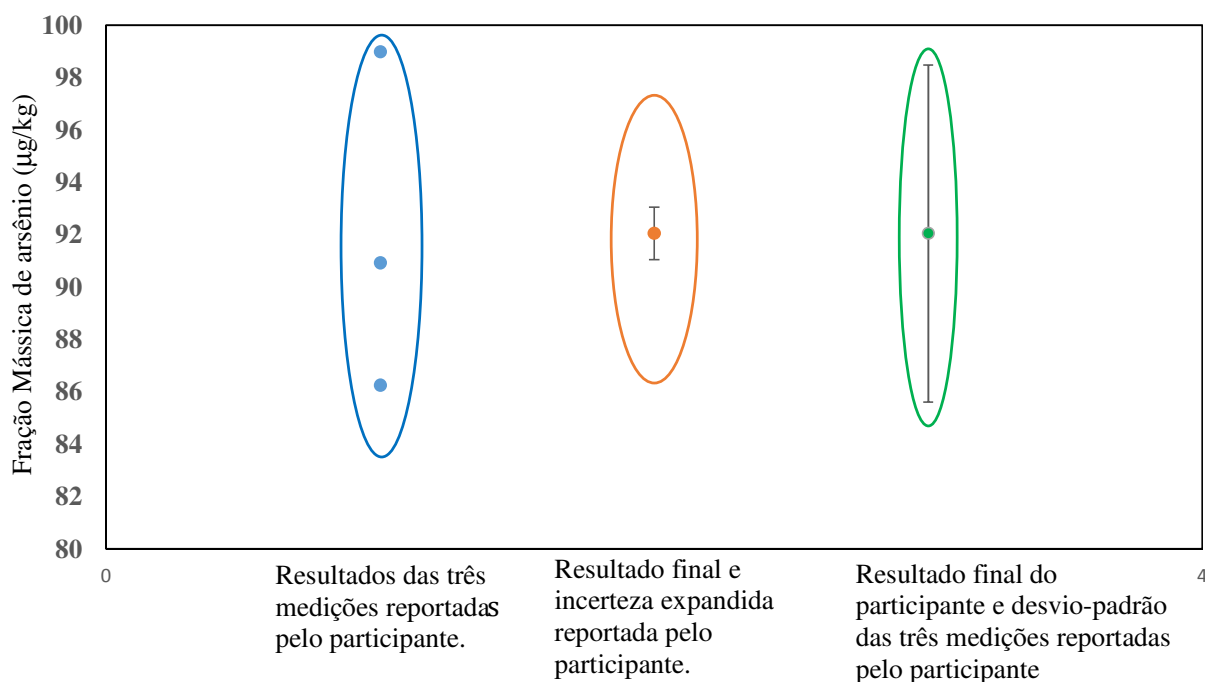


Figura 21 – Exemplo de resultado com incerteza expandida subestimada na medição da fração mássica de cádmio.

Em ambos os casos, o comitê técnico recomenda que estes participantes revejam e identifiquem a(s) fonte(s) de erro(s). Como exemplo, para o método EPA 6010C (2000) o desvio-padrão relativo descrito no método para os parâmetros As, Cd, Ni, Pb e Zn são 17, 16, 14, 14 e 9,4%, respectivamente. E a recuperação reportada no método varia de 86 a 125%. Considerando-se apenas esses dados, é possível concluir que, nos casos em que os laboratórios utilizaram esse método com desempenho semelhante ao reportado no escopo, a incerteza expandida de medição teria valores superiores a 10%.

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 a repetibilidade da medição, é evidente que a incerteza-padrão combinada precisa ser maior que a repetibilidade das medições.

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 participantes 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.

O comitê técnico recomenda que os participantes deste EP utilizem o Guia para a expressão de incerteza de medição JCGM 100: 2008 [4], bem como o DOQ-CGCRE-019 (Exemplos de estimativa de incerteza de medição – ensaios químicos) [11] como referências para a estimativa de incerteza de medição.

Durante a análise dos resultados reportados foi verificado que alguns participantes, possivelmente, declararam valores em desacordo com a unidade de fração mássica solicitada no 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.

O comitê técnico ressalta a importância de se evitar reportar resultados de medições com um número excessivo de algarismos, conforme descrito na subcláusula 7.2.6 do JCGM 100: 2008 [3]. Além disso, é importante que o número de algarismos significativos da incerteza de medição seja coerente com o resultado da medição. Na Tabela 40 são apresentadas algumas recomendações para expressão dos resultados de medição.

Tabela 40: Recomendações para expressão dos resultados de medição.

Resultado reportado pelos participantes do EP	Recomendação para expressão do resultado
(97,1438 ± 0,14) µg/kg	(97,14 ± 0,14) µg/kg
(104,29 ± 20,13) µg/kg	(104 ± 20) µg/kg
(89,8247 ± 0,3) µg/kg	(89,82 ± 0,30) µg/kg
(1943,34 ± 393,72) µg/kg	(1943 ± 394) µg/kg

Cerca de 85% dos laboratórios participantes do EP reportaram resultados com incerteza de medição. Esse percentual não está diferenciando os laboratórios acreditados dos não acreditados e indica que os laboratórios nacionais estão internalizando os conceitos metrológicos nos seus procedimentos. Nota-se também que todos os participantes reportaram o uso de soluções-padrão certificadas produzidas por produtores acreditados. Por outro lado, um percentual muito baixo reportou o uso de materiais de referência certificados como controle de qualidade 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, 5 e 6) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos participantes para os parâmetros arsênio, cádmio, sódio, níquel, chumbo e zinco, respectivamente, estão dispersas em relação ao valor designado determinado pelo Inmetro. Os resultados reportados evidenciam a carência da utilização de materiais de referência certificados para este tipo de análise. Seu uso com certeza, implicaria numa maior confiabilidade e exatidão das medições.

Dos 35 resultados de arsênio avaliados pelo índice z' , 74 % (26 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 9 % apresentaram resultado questionável (3 participantes) e 17 % (6 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 40 resultados de cádmio avaliados pelo índice z' , 78 % (31 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 5 % apresentaram resultado questionável (2 participantes) e 18 % (7 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 37 resultados de sódio avaliados pelo índice z , 70 % (26 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 14 % apresentaram resultado questionável (5 participantes) e 16 % (6 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 42 resultados de níquel avaliados pelo índice z , 81 % (34 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 2 % apresentaram resultado questionável (1 participantes) e 17 % (7 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 44 resultados de chumbo avaliados pelo índice z' , 77 % (34 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 5 % apresentaram resultado questionável (2 participantes) e 18 % (8 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório.

Dos 47 resultados de zinco avaliados pelo índice z , 79 % (37 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 2 % apresentaram resultado questionável (1 participantes) e 19 % (9 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório.

Dos 30 resultados de arsênio avaliados pelo índice zeta, 40 % (12 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 17 % apresentaram resultado questionável (5 participantes) e 43 % (13 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 34 resultados de cádmio avaliados pelo índice zeta, 65 % (22 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 15 % apresentaram resultado

questionável (5 participantes) e 21 % (7 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 32 resultados de sódio avaliados pelo índice zeta, 50 % (16 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 16 % apresentaram resultado questionável (5 participantes) e 34 % (11 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 34 resultados de níquel avaliados pelo índice zeta, 44 % (15 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 12 % apresentaram resultado questionável (4 participantes) e 44 % (15 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 37 resultados de chumbo avaliados pelo índice zeta, 68 % (25 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 11 % apresentaram resultado questionável (4 participantes) e 22 % (8 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório. Dos 38 resultados de zinco avaliados pelo índice zeta, 39 % (15 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 16 % apresentaram resultado questionável (6 participantes) e 45 % (17 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório.

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

O comitê técnico recomenda que os laboratórios utilizem materiais de referência certificados (MRC) como controle de qualidade das medições. Ressaltamos que o MRC utilizado para o controle de qualidade não pode ser o mesmo utilizado para preparar as soluções-padrão de calibração. O ideal é que o MRC seja uma matriz tão complexa quanto a amostra analisada.

Recomenda-se que os participantes 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 Cd204 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 0,0037 % (relativo ao valor reportado). Já o participante Pb368 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 2525% (relativo ao valor reportado).

Os participantes As277, Na325 e Pb157 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 Cd145, Na147, Ni343 e Pb250 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 participantes 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 participantes.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos participantes 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 participantes, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade.

6. Participantes

Recebemos 58 (cinquenta e oito) inscrições neste EP e 51 (cinquenta e um) laboratórios participaram, pois dois apresentaram problemas no equipamento e informaram desistência à coordenação e 5 (cinco) não enviaram resultados. No ato da inscrição os participantes informaram o(s) analito(s) que iriam analisar. Dos que enviaram resultados 35 analisaram arsênio (As), 40 analisaram cádmio (Cd), 37 analisaram sódio (Na), 42 analisaram níquel (Ni), 44 analisaram chumbo (Pb) e 47 analisaram zinco (Zn). Dos participantes envolvidos, apenas 29 analisaram os 6 analitos, e 2 não apresentaram os resultados dos analitos sódio e chumbo (Na273 e Pb319) e 2 participantes não apresentaram resultados válidos para os analitos arsênio, sódio e chumbo (As277, Na325, Pb157).

Ainda tivemos participantes que, apesar de terem feito sua inscrição para um determinado analito, não enviaram estes resultados, sendo eles identificados pelos seguintes códigos: As006, As028, As134, As314, As369, As398, Cd163, Cd170, Cd328, Cd375, Cd392, Cd469, Cd474, Na004, Na060, Na135, Na154, Na273, Na367, Na401, Ni031, Ni074, Ni179; Ni232; Ni309, Ni450 e Ni488, Pb079; Pb319; Pb323; Pb348, Pb429, Pb451, Pb485 e Pb487, Zn076; Zn117; Zn191; Zn234, Zn255, Zn307 e Zn456.

A lista dos participantes que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na tabela 41. 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 41 - Participantes

	Instituição
1	A3Q Laboratórios Ltda.
2	Acqualab Laboratório e Consultoria Ambiental SS L
3	Acquaveras Análise de Águas e Consultoria Ambiental Ltda.
4	Água e Terra Análise Ambiental
5	AMPRO Laboratório e Engenharia Ltda. EPP
6	Araxá Ambiental Ltda.
7	Bioagri Ambiental Ltda.
8	Bioágua Laboratório de Análises Ltda.
9	BROMANGOL S.A.
10	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Laboratório de Análises Minerais RJ
11	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Lamin-MA
12	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP - Laboratório da Divisão de Controle Sanitário e Ambiental - RGOC
13	Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA - Laboratório Central - DVQA
14	Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR - Gerência de Avaliação de Conformidade - Curitiba -Área de Metais
15	Consórcio Intermunicipal de Saneamento do Paraná - CISPAR
16	Corplab Serviços Analíticos Ambientais Ltda. - Laboratório de Metais
17	DIGIMED - Digicrom Analítica Ltda. EPP
18	Ehlo Ambiental
19	Fundação da Universidade Federal do Paraná - Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos - LACAUT
20	Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa – Laboratório de Ensaios de Combustíveis da UFMG - LEC-UFMG
21	Fundação Ezequiel Dias – FUNED - Instituto Octávio Magalhães - LACEN-MG
22	Fundação Paulista de Tecnologia e Educação - CETEC/LACI
23	Fundação Universidade de Caxias do Sul - Lab. Análises e Pesquisas Ambientais-LAPAM
24	Fundação Vale do Taquari de Educ. e Desenv. Social - FUVATES - Unianálises
25	GMO – Centro de Pesquisas e Controle de Qualidade Ltda.
26	Green Lab Análises Químicas e Toxicológicas Ltda.
27	Instituto Adolfo Lutz - Núcleo de Contaminantes Inorgânicos
28	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Ipen/CNEN-SP - Laboratório de Análises Química e Ambiental - LAQA
29	Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Embalagens
30	Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR – Centro de Tecnologia em Saúde e Meio Ambiente
31	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde/Fiocruz - Setor de Elementos Inorgânicos
32	Johnson Controls PS do Brasil Ltda. - Laboratório Físico-Químico
33	Laboratório Brasileiro de Análise Agrícolas e Ambientais LT - LABRAS Ambientais e Agrícolas
34	Laboratório Central de Saúde Pública de Santa Catarina - LACEN - Físico Química de Água

	Instituição
35	Laboratório Prado S.A.
36	LABSAM Laboratório Ambiental
37	LACEN –GO - Laboratório Central de Saúde Pública Dr. Giovanni Cysneiros
38	LGQ Laboratorio Ltda. - LGQ Laboratorio para Garantia da Qualidade
39	Lógica Ambiental Ltda. - Laboratório Otacílio Cantarelli
40	Manaos Serviços em Tecnologia da Informação Eireli - Centro de Laboratórios FUCAPI
41	Novo Lab Serviços de Pesquisas e Ensaio Ltda.
42	NSF Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda.
43	Prisma Soluções Ambientais Ltda.
44	QMC Saneamento Ltda. - EPP
45	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI - Laboratório de Espectroscopia
46	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI - Laboratório de Traços Metálicos
47	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Instituto de Tecnologia Ambiental - FIRJAN SENAI
48	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná - Instituto Senai de Tecnologia e Meio Ambiente
49	Toximed Laboratório de Análises Clínicas e Toxicológicas Ltda.
50	Unniroyal Química Ltda. - EPP
51	Vanadium Analises Químicas Ambientais Ltda.

Total de participantes: 51

7. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR 17025:2005 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 2ª Edição, 2005.
- [2] ISO/Guide 35:2017 – Reference Materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [3] Norma Inmetro Técnica– NIT-Dimqt-004 – Planejamento e execução de ensaios de proficiência na Divisão de Metrologia Química e Térmica, 2018.
- [4] 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. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/iso_gum_versao_site.pdf
- [5] 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.

- [7] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO, Geneva, 2015.
- [8] M. Thompson, A natural history of analytical methods, Analyst, 124, 991, 1999.
- [9] 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.
- [10] EPA 2007. "Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry," Revision 3.
- [11] DOQ-CGCRE-019, Exemplos de Estimativa de Incerteza de Medição – Ensaio Químicos. Documento de Caráter Orientativo. Revisão 03. Agosto de 2013. Acessado em 05/12/2018. Disponível em:http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=CalibEnsaio

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