

# Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água - 9ª Rodada Medição de Ânion Fluoreto em Água Mineral



**PEP-Inmetro**

PROGRAMA DE ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA DO INMETRO



**INMETRO**

## **ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ÁGUA -9ª RODADA MEDIÇÃO ÂNION FLUORETO EM ÁGUA MINERAL**

Período de realização: 30/08/19 a 27/04/20

### **RELATÓRIO FINAL Nº 004/2020**

#### **ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO 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](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br) – Telefone: (21) 2145-3002

#### **COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO**

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/GT-PEP)

Bruno Carius Garrido (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Carla Thereza Coelho (Inmetro/Dimci/GT-PEP)

Jose 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)

#### **COMITÊ TÉCNICO**

Elô de Oliveira Rodrigues (Inmetro/PPGBiotec)

Emily Silva Dutra (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Janaína Marques Rodrigues Caixeiro (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dimqt)

**27/04/2020**

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	4
2. Materiais e Métodos.....	4
2.1. Preparação dos Itens de Comparação .....	4
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade da amostra A .....	5
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes .....	6
2.3.1 Índice z .....	6
2.3.2 Índice zeta ( $\zeta$ ).....	7
3. Resultados e Discussão .....	7
3.2. Resultados dos Participantes .....	11
3.2.1. Resultados Reportados pelos Participantes .....	11
3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes .....	15
3.2.3.1. Índice z .....	15
3.2.3.2. Índice zeta.....	16
4. Confidencialidade.....	18
5. Conclusões .....	18
6. Participantes .....	21
7. Referências Bibliográficas .....	23
ANEXO A – AVALIAÇÃO DE TENDÊNCIA UTILIZANDO A AMOSTRA B .....	25

## **1. Introdução**

O presente relatório apresenta os resultados da 9ª rodada de Ensaio de Proficiência em água mineral organizado pelo Inmetro e teve como objetivo geral propiciar aos Laboratórios da Rede Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental do Ministério da Saúde [1], e a outros laboratórios participantes, o Ensaio de Proficiência (EP) para avaliar o desempenho dos laboratórios na medição da fração mássica do ânion fluoreto. 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 atender a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [2].

As medições da concentração de fluoreto em água de consumo humano são rotineiramente executadas pelos laboratórios centrais dos estados (LACEN), laboratórios regionais, microrregionais e de fronteira que compõem a rede pública do Ministério da Saúde. O fluoreto faz parte do grupo de parâmetros básicos estabelecidos para monitoramento devido ao seu impacto na saúde pública. No Brasil, o flúor é um elemento de incorporação obrigatória à água de consumo humano. Devido a sua influência na saúde e efeitos indesejados, seja por deficiência ou por excesso, é um dos indicadores de qualidade da água pela Vigilância [3]. Outros laboratórios que executam análises de fluoreto em água puderam participar do Ensaio de Proficiência, principalmente laboratórios acreditados pela Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre) do Inmetro.

A água mineral foi utilizada como matriz neste EP considerando as características similares ao da água de consumo humano e as rodadas anteriores organizadas pelo Inmetro para medição de ânions.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Preparação dos Itens de Comparação**

O Setor de Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) da Divisão de Metrologia Química e Térmica (Dimqt) do Inmetro foi o responsável pela preparação, envase e estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização (conforme ABNT ISO GUIDE 35:2017) [4] das amostras que foram fornecidas como itens de ensaio do EP.

O item de ensaio A do EP foi preparado a partir da água mineral fortificada com o sal fluoreto de sódio, material de referência produzido pelo Inmetro (Lote: NaF Labin-01). Cada frasco foi devidamente identificado, contendo no rótulo o nome e o número da rodada do EP.

O item de ensaio A do EP foi elaborado para obtenção de um valor alvo de fração mássica do ânion fluoreto compreendido entre 0,8 a 1 mg kg<sup>-1</sup>.

O item de ensaio chamado de amostra B é um candidato a material de referência produzido pelo Inmetro em fase final de certificação. Os resultados do item de ensaio B (amostra B) fornecidos pelos participantes não foram utilizados para avaliação da proficiência, mas para demonstrar experimentalmente aos participantes uma das aplicabilidades de um material de referência certificado em medições de rotina, além do uso para preparo da curva de calibração. O anexo A deste relatório contém as informações técnicas da amostra B e mais detalhes sobre sua utilização neste EP para análise crítica dos participantes.

## **2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade da amostra A**

### **2.2.1. Caracterização**

O valor de propriedade designado para a fração mássica do ânion fluoreto foi baseado na combinação dos resultados obtidos no preparo gravimétrico do lote da amostra A do EP e nas medições por cromatografia iônica com detecção condutivimétrica. A matriz escolhida nesta rodada do EP já continha naturalmente o ânion fluoreto e por conta disto, a caracterização foi realizada pela combinação dos resultados de medições obtidos em dias diferentes.

Para as medições foram escolhidos aleatoriamente 3 frascos e medida a fração mássica do parâmetro 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 do item 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 (certificado DIMCI 1278/2018), e PT048 (Certificado DIMCI 1477/2019), e aos padrões certificados listados na tabela 1.

Tabela 1 -Rastreabilidade dos padrões utilizados

<b>Ânion</b>	<b>MRC</b>	<b>Produtor</b>	<b>Lote</b>
F <sup>-</sup>	SRM® 3183	NIST	140203
F <sup>-</sup>	MR	Inmetro	NaF Labin-01

Fonte: Dimci/Dimqt/Labin

### **2.2.2. Homogeneidade**

Para este estudo foram selecionados aleatoriamente 11 frascos da amostra A. A fração mássica do ânion fluoreto em cada frasco foi medida 5 vezes, aleatoriamente, totalizando 55 resultados para avaliação da homogeneidade do lote. 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**

As incertezas associadas à estabilidade de longa e curta duração foram estimadas com base nos estudos realizados para a atribuição dos valores de referência dos itens utilizados na 4ª rodada do EP para ânions em água (2011) [6] e os dados disponíveis de materiais de referência certificados produzidos em condições similares no Labin.

## **2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes**

A avaliação de desempenho foi realizada por meio do índice z para todos os participantes. O índice z' não foi utilizado porque a incerteza-padrão combinada do valor de referência não foi superior a 30 % do valor do desvio-padrão estimado para este EP (ISO 13528:2015) [7].

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 ( $\zeta$ ) em conjunto com o índice z para os participantes que reportaram a incerteza de medição e o fator de abrangência ( $k$ ) (ver item 9.6.3, ISO 13528:2015) [7].

### **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  $z$  é calculado conforme a Equação 1.

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

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/Dimqt/Inmetro);

$\sigma$  é o desvio-padrão para a comparação interlaboratorial, 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;

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

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

### **2.3.2. Índice zeta ( $\zeta$ )**

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 2:

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

Onde,

$x_i$  é a média das três medições independentes 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 ( $|\zeta|$ ) para avaliação do desempenho de cada participante é semelhante ao índice z tradicional e está descrita abaixo:

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

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

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

## **3. Resultados e Discussão**

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

#### **3.1.1. Repetibilidade Suficiente e Homogeneidade**

As medições do estudo de homogeneidade foram realizadas por cromatografia iônica utilizando o método de calibração externa. O método foi avaliado quanto à repetibilidade suficientemente que permita uma estimativa satisfatória da variância entre amostras. Para isso o desvio-padrão de repetibilidade ( $s_w$ ) deverá ser menor que a metade do desvio-padrão estimado do EP com base em resultados de rodadas anteriores ( $\sigma_{pt}$ ), conforme a equação 3:

$$s_w < 0,5 \sigma_{pt} \quad (3)$$

A repetibilidade do método foi avaliada considerando a média do desvio-padrão relativo das amostras ( $s_w = 0,008 \%$ ) e a metade do desvio-padrão estimado para EP de 10 % ( $0,5 \cdot \sigma_{pt} = 5 \%$ ). A condição estabelecida conforme a equação 3 ( $0,008 < 5$ ) % foi atendida e o método utilizado demonstrou repetibilidade suficientemente aceitável para estimativa da variância das amostras.

A avaliação da homogeneidade foi realizada por meio da análise de variância fator único (ANOVA). Para os valores<sup>1</sup> de F calculado ( $0,73$ ) < F crítico ( $2,05$ ), o lote preparado do item de ensaio A atendeu aos critérios estabelecidos para este parâmetro indicando a homogeneidade suficiente entre e dentro dos frascos.

O valor da incerteza-padrão da homogeneidade foi calculado em função dos valores da média quadrática entre os frascos ( $MQ_{entre}$ ), dentro dos frascos ( $MQ_{dentro}$ ) e graus de liberdade dentro dos frascos ( $gl_{dentro}$ ), que são fornecidos pelo ANOVA. Para o cálculo, foram utilizadas as equações 4 e 5.

$$u_{homogeneidade} = S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (4)$$

$$u_{homogeneidade} = u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{MQ\ dentro}}} \quad (5)$$

Onde:

$S_{bb} = u_{bb}$ : contribuição da incerteza da homogeneidade entre as unidades;

$MQ_{entre}$ : variação entre as unidades;

$MQ_{dentro}$ : variação dentro das unidades;

n: número de replicatas;

<sup>1</sup> Distribuição de Fisher-Snedecor utilizada na inferência estatística para análise da variância.



$gl_{dentro}$ : graus de liberdade.

Além disso, a contribuição percentual ( $\%_{homo}$ ) da incerteza da homogeneidade também foi calculada (equação 6).

$$\%_{homo} = \left( \frac{u_{homo}}{méd\acute{e}ia\ geral} \right) \times 100 \quad (6)$$

A contribuição percentual ( $\%_{homo}$ ) da incerteza da homogeneidade foi calculada e corresponde a 0,16 %.

### **3.1.2. Estabilidade de Curta e Longa Duração**

A avaliação da estabilidade das amostras foi realizada para o parâmetro analisado 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 9, 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.

$$u_{estabilidade} = s(b_1) \times t \quad (9)$$

Onde:

$s(b_1)$  = desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta ou longa duração;

$t$  é tempo de estudo (dias).

As incertezas associadas à estabilidade de longa e curta duração foram estimadas com base nos estudos realizados em 2011 para a atribuição dos valores de referência dos itens utilizados na 4ª rodada do EP para ânions em água [6] e estão presentes na tabela 2 deste relatório. 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 foi 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 10:

$$U = u_{comb} \times k \tag{10}$$

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 11:

$$u_{comb} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2} \tag{11}$$

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.

Na tabela 2 são apresentados os componentes das incertezas-padrão relativas estimados com base nos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de longa e curta duração e a incerteza-padrão combinada relativa (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade). O valor de referência da fração mássica do ânion fluoreto e a incerteza expandida (para  $k = 2$ , com um nível de confiança de aproximadamente 95 %) são apresentadas na tabela 3.

Tabela 2 - Valores da incerteza-padrão relativa dos estudos de homogeneidade, estabilidade de longa e curta duração, caracterização e valor de referência, e a incerteza-padrão combinada relativa (%).

<b>Estudos</b>	<b>Incerteza-padrão relativa (%)</b>
Homogeneidade ( $u_{bb}$ )	0,16
Estabilidade de longa duração a 20°C ( $u_{sl}$ )	1,8
Estabilidade de curta duração a 50°C ( $u_{sc}$ )	1,3
Caracterização ( $u_{char}$ )	1,4
<b>Incerteza-padrão combinada</b>	<b>2,6</b>

Fonte: Dimci/Dimqt/Labin

Tabela 3 - Valor de referência da fração mássica do ânion fluoreto e a incerteza expandida.

Resultado	mg kg <sup>-1</sup>
Incerteza-padrão combinada $u_{comb}$	0,023
Valor de referência ± Incerteza Expandida ( $k = 2,00$ ; 95 %)	0,876 ± 0,046

Fonte: Dimci/Dimqt/Labin

A incerteza-padrão combinada considerando os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foi de 2,6 %. Abaixo do valor do critério de aceitação, que é de 3,0 % (30 % do desvio-padrão de 10 % para avaliar a proficiência dos participantes do EP). Desta forma o índice z foi utilizado para avaliar o desempenho dos participantes, conforme a recomendação da ISO 13528:2015[7].

### 3.2. Resultados dos Participantes

#### 3.2.1. Resultados Reportados pelos Participantes

Na tabela 4 são apresentados os resultados em triplicata das três alíquotas independentes analisadas pelos participantes do EP, o resultado final, o fator de abrangência, a incerteza expandida de medição e a técnica utilizada. Conforme estabelecido no protocolo do EP, os resultados (fração mássica do ânion fluoreto) foram reportados (medição e incerteza) pelo participante em mg/kg. **Os participantes são identificados nos gráficos, tabelas e textos deste relatório pelos três últimos caracteres do seu código de identificação.**

Tabela 4 - Resultados reportados pelos participantes para a fração mássica do ânion fluoreto

Código do Participante	Alíquota	Fração Mássica (mg/kg)			Resultado Final (mg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg/kg)	Técnica
009	1	0,79	0,79	0,79	0,79	---	---	Espectrofotometria
	2	0,76	0,75	0,75				
	3	0,82	0,84	0,81				
016	1	0,982	0,982	0,982	1,018	2	0,029	Eletrodo Seletivo
	2	1,022	1,022	1,022				
	3	1,062	1,052	1,052				
020	1	0,85	0,85	0,85	0,85	2	0,06	Spadns
	2	0,86	0,86	0,85				
	3	0,83	0,85	0,86				
028	1	0,83	0,83	0,82	0,84	2	0,05	Eletrodo Seletivo
	2	0,85	0,85	0,85				
	3	0,84	0,85	0,85				
035	1	0,84	0,84	0,87	0,85	---	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,84	0,86	0,87				
	3	0,86	0,85	0,86				

Código do Participante	Alíquota	Fração Mássica (mg/kg)			Resultado Final (mg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg/kg)	Técnica
039	1	1,102	1,102	1,032	1,02	2	0,021	Colorimetria
	2	0,982	1,012	0,912				
	3	1,052	1,052	0,972				
045	1	0,96	0,96	0,94	0,95	2	0,02	Cromatografia Iônica
	2	0,94	0,92	0,96				
	3	0,93	0,98	0,96				
052	1	0,83	0,84	0,83	0,83	2	0,01	Espectrofotometria de absorção molecular visível
	2	0,83	0,84	0,83				
	3	0,83	0,85	0,83				
064	1	0,85	0,85	0,84	0,84	---	---	Cromatografia Iônica
	2	0,84	0,84	0,83				
	3	0,84	0,84	0,83				
066	1	0,9882	0,9782	0,9882	1,0093	2	0,0078	Colorimétrico com o reagente Spands
	2	1,0081	0,9982	1,0181				
	3	1,0381	1,0481	1,0181				
071	1	0,778	0,728	0,728	0,762	2,13	0,078	Spadn's
	2	0,758	0,748	0,748				
	3	0,798	0,778	0,798				
084	1	0,915	0,923	0,904	0,914	---	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,915	0,919	0,908				
	3	0,919	0,923	0,904				
098	1	0,851	0,853	0,849	0,851	2	0,05	Eletrodo Seletivo
	2	0,851	0,853	0,846				
	3	0,851	0,853	0,845				
101	1	0,767	0,725	0,725	0,73	---	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,762	0,726	0,715				
	3	0,728	0,726	0,716				
110	1	0,722	0,922	0,862	0,853	2,43	0,100	Espectrofotométrico/colorimétrico
	2	0,802	0,922	0,862				
	3	0,822	0,922	0,862				
123	1	0,786	0,783	0,799	0,794	---	---	Cromatografia Iônica
	2	0,799	0,799	0,809				
	3	0,796	0,793	0,786				
135	1	0,668	0,688	0,678	0,67	2	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,678	0,688	0,678				
	3	0,668	0,668	0,668				
136	1	0,851	0,859	0,848	0,856	2	0,01	Eletrodo Seletivo
	2	0,862	0,866	0,862				
	3	0,855	0,855	0,851				
140	1	0,684	0,738	0,676	0,699	2	0,030	Colorimétrico - SPADNS
	2	0,699	0,742	0,662				
	3	0,676	0,728	0,684				

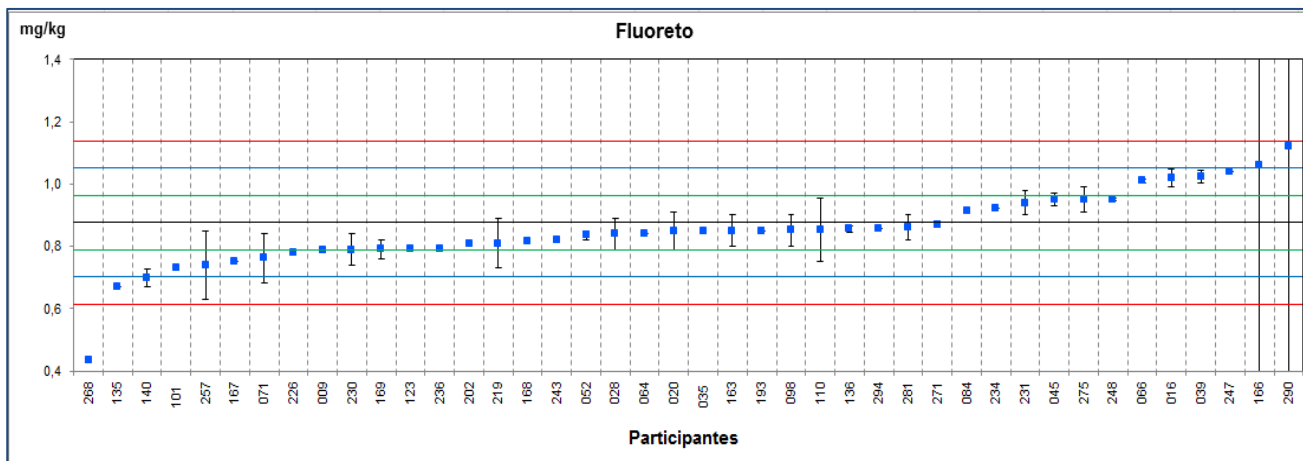
Código do Participante	Alíquota	Fração Mássica (mg/kg)			Resultado Final (mg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg/kg)	Técnica
163	1	0,85	0,85	0,85	0,85	2,06	0,05	Eletrodo Seletivo
	2	0,85	0,85	0,85				
	3	0,85	0,85	0,85				
166	1	1,07	1,07	1,07	1,06	2	3,18	Eletrodo Seletivo
	2	1,04	1,04	1,04				
	3	1,05	1,05	1,05				
167	1	0,78	0,78	0,76	0,75	2	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,75	0,75	0,75				
	3	0,75	0,72	0,74				
168	1	0,826	0,829	0,826	0,815	2	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,809	0,809	0,809				
	3	0,806	0,806	0,809				
169	1	0,77	0,81	0,78	0,79	2,06	0,03	Eletrodo Seletivo
	2	0,80	0,79	0,80				
	3	0,79	0,80	0,79				
193	1	0,852500384	0,852500384	0,852500384	0,85	2,00	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,852500384	0,852500384	0,852500384				
	3	0,852500384	0,852500384	0,852500384				
202	1	0,81	0,82	0,82	0,81	---	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,80	0,81	0,81				
	3	0,82	0,82	0,82				
219	1	0,75	0,84	0,81	0,81	2	0,08	Colorimétrico (SPANDS)
	2	0,84	0,82	0,82				
	3	0,78	0,78	0,82				
226	1	0,78229447	0,78229447	0,78229447	0,78	2,37	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,78229447	0,78229447	0,78229447				
	3	0,78229447	0,78229447	0,78229447				
230	1	0,78	0,78	0,79	0,79	2	0,05	SPADNS
	2	0,80	0,80	0,80				
	3	0,78	0,78	0,78				
231	1	0,93	0,93	0,93	0,94	2	0,04	---
	2	0,94	0,94	0,97				
	3	0,91	0,91	0,96				
234	1	0,92	0,93	0,92	0,92	---	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,93	0,91	0,92				
	3	0,93	0,92	0,92				
236	1	0,842	0,772	0,766	0,794	2	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,811	0,791	0,805				
	3	0,788	0,782	0,782				
243	1	0,805	0,821	0,842	0,821	2	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,817	0,831	0,831				
	3	0,805	0,815	0,824				

Código do Participante	Alíquota	Fração Mássica (mg/kg)			Resultado Final (mg/kg)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição (mg/kg)	Técnica
247	1	1,03	1,05	1,04	1,04	0,23	0,81 - 1,27	Eletrodo Seletivo
	2	1,04	1,03	1,03				
	3	1,03	1,04	1,05				
248	1	0,94	0,95	0,95	0,95	2,30600 4135	0,004	Eletrodo Seletivo
	2	0,94	0,95	0,95				
	3	0,95	0,95	0,95				
257	1	0,75	0,74	0,74	0,74	2	0,11	Eletrodo Seletivo
	2	0,72	0,74	0,74				
	3	0,73	0,74	0,75				
268	1	0,45865	0,418768	0,45865	0,435385	2	---	Eletrodo Seletivo
	2	0,329032	0,428738	0,498533				
	3	0,418768	0,428738	0,478592				
271	1	0,83	0,88	0,86	0,87	2	0,01	Cromatografia Iônica
	2	0,85	0,89	0,87				
	3	0,85	0,89	0,89				
275	1	0,95	1,01	1,02	0,95	2,01	0,04	Espectrofotométrico
	2	0,96	0,97	0,95				
	3	0,89	0,94	0,94				
281	1	0,86	0,86	0,86	0,86	2	0,04	Cromatografia Iônica
	2	0,85	0,86	0,86				
	3	0,85	0,85	0,85				
290	1	1,098	1,078	1,198	1,120	2	0,90	Colorimétrico
	2	1,188	1,018	1,188				
	3	1,098	1,088	1,128				
294	1	0,859	0,859	0,862	0,859	2		Eletrodo Seletivo
	2	0,855	0,855	0,862				
	3	0,862	0,862	0,859				

Fonte: Dimci/GT-PEP

Na figura 1 são apresentados os resultados finais e incertezas de medição reportadas pelos participantes para as medições da fração mássica do ânion fluoreto. 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 ( $R_{ef}$ ) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez o desvio-padrão para o EP ( $R_{ef} \pm \hat{\sigma}$ ). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes o desvio-padrão para o EP ( $R_{ef} \pm 2\hat{\sigma}$ ) 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 ( $R_{ef} \pm 3\hat{\sigma}$ ).

Figura 1- Resultados finais reportados pelos participantes das medições da fração mássica do ânion fluoreto.



Fonte: Dimci/GT-PEP

### 3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes

#### 3.2.3.1. Índice z

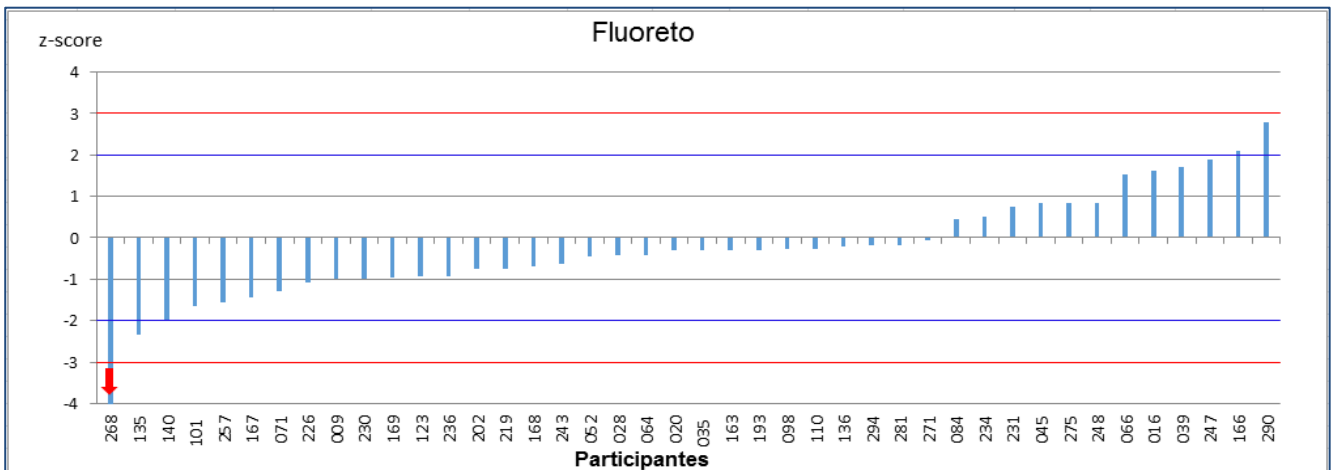
A avaliação de desempenho dos participantes foi realizada por meio do cálculo do índice z para todos os participantes. Os valores do índice z são apresentados na tabela 5 e na figura 2. A tabela 6 apresenta resumidamente os quantitativos de participantes com desempenho satisfatório, questionável e insatisfatório.

Tabela 5 - Valores do índice z dos participantes

Código	Índice z	Código	Índice z	Código	Índice z
009	-1,0	110	-0,3	230	-1,0
016	1,6	123	-0,9	231	0,7
020	-0,3	135	-2,4	234	0,5
028	-0,4	136	-0,2	236	-0,9
035	-0,3	140	-2,0	243	-0,6
039	1,7	163	-0,3	247	1,9
045	0,8	166	2,1	248	0,8
052	-0,5	167	-1,4	257	-1,6
064	-0,4	168	-0,7	268	-5,0
066	1,5	169	-1,0	271	-0,1
071	-1,3	193	-0,3	275	0,8
084	0,4	202	-0,8	281	-0,2
098	-0,3	219	-0,8	290	2,8
101	-1,7	226	-1,1	294	-0,2

Resultado satisfatório  
 Resultado questionável  
 Resultado insatisfatório  
 Fonte: Dimci/GT-PEP

Figura 2 - Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para medição da fração mássica do ânion fluoreto.



Fonte: Dimci/GT-PEP

Tabela 6 - Desempenho dos participantes – ânion fluoreto.

<b>Quantidade de resultados do índice z</b>	<b>42</b>
Quantidade de participantes com resultados <b>satisfatórios</b> .	38
Quantidade de participantes com resultados <b>questionáveis</b> .	3
Quantidade de participantes com resultados <b>insatisfatórios</b> .	1

Fonte: Dimci/GT-PEP

### 3.2.3.2. Índice zeta

Para os participantes que informaram a incerteza expandida e o fator de abrangência de suas medições, o índice zeta ( $\zeta$ ) também foi calculado (tabela 6). Os organizadores deste EP ressaltam que o índice zeta ( $\zeta$ ) foi calculado apenas como uma ferramenta adicional para os participantes avaliarem seus procedimentos para estimativa da incerteza de medição.

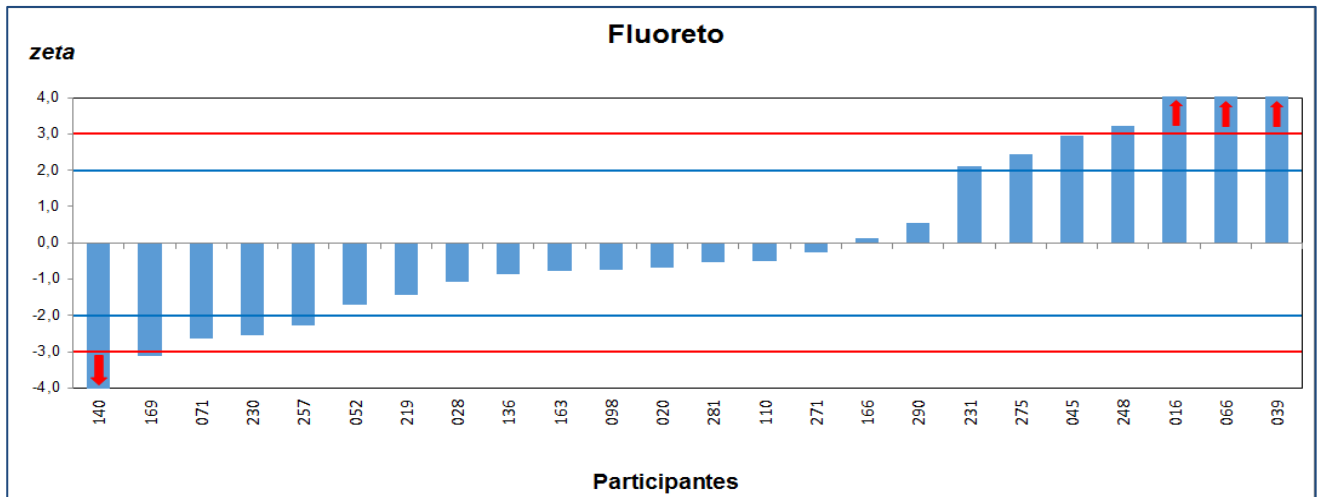
Tabela 7 - Valores do índice zeta

Código	Zeta	Código	zeta	Código	zeta
016	5,2	098	-0,7	230	-2,5
020	-0,7	110	-0,5	231	2,1
028	-1,1	136	-0,8	248	3,2
039	5,9	140	-6,5	257	-2,3
045	3,0	163	-0,8	271	-0,3
052	-1,7	166	0,1	275	2,4
066	5,7	169	-3,1	281	-0,5
071	-2,6	219	-1,4	290	0,5

Resultado satisfatório  
 Resultado questionável  
 Resultado insatisfatório  
 Fonte: Dimci/GT-PEP



Figura 3 - Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para medição da fração mássica do ânion fluoreto.



Fonte: Dimci/GT-PEP

Tabela 8 - Desempenho dos participantes – ânion fluoreto.

<b>Quantidade de resultados do índice zeta</b>	<b>24</b>
Quantidade de participantes com resultados <b>satisfatórios</b> .	12
Quantidade de participantes com resultados <b>questionáveis</b> .	6
Quantidade de participantes com resultados <b>insatisfatórios</b> .	6

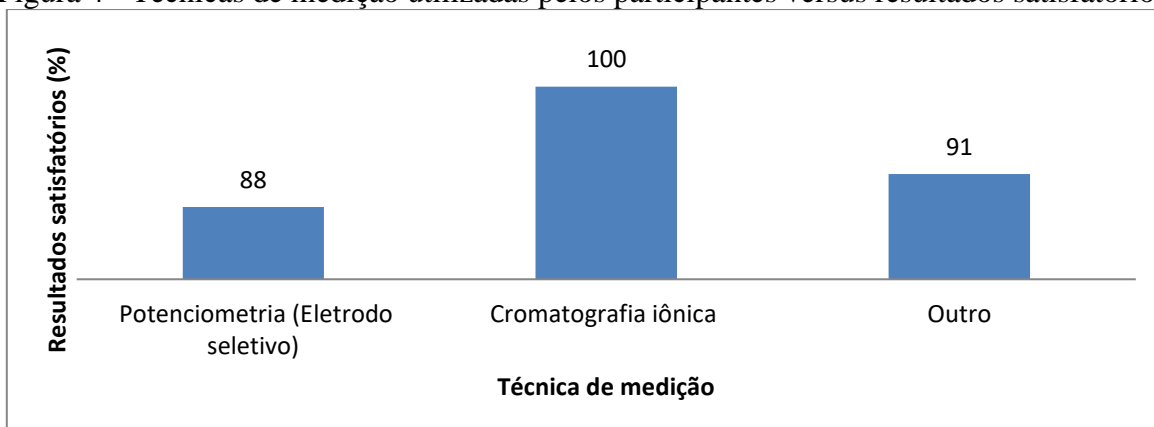
Fonte: Dimci/GT-PEP

Cabe salientar que o índice zeta e o índice z são apenas um indicativo do desempenho do participante, cabendo a cada um fazer a sua interpretação e implementação das ações corretivas, caso seja necessário.

A técnica analítica mais utilizada pelos participantes para medição da fração mássica do ânion fluoreto foi a potenciometria (eletrodo de íon seletivo) que corresponde a 57 % dos resultados do EP. A cromatografia iônica corresponde a 14 % dos resultados e técnicas espectrofotométricas (SPADNS, complexação por alizarina) descritas em “outros” correspondem a 26 %. A técnica utilizada pelo participante de código 231 não foi identificada e corresponde a 2 % dos resultados.

A figura 4 apresenta uma visão geral das técnicas utilizadas pelos participantes comparadas com o desempenho com base no índice z. Neste gráfico estão computados todos os resultados reportados pelos participantes.

Figura 4 - Técnicas de medição utilizadas pelos participantes versus resultados satisfatórios.



Fonte: Dimci/GT-PEP

Ressaltamos que os dados apresentados na figura 4 ilustra apenas uma análise das informações reportadas pelos participantes e não representa nenhuma recomendação do comitê técnico quanto aos métodos de medição para fluoreto em água.

#### 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[11], 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 (figura 1) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos participantes para o parâmetro fluoreto estão pouco dispersas em relação ao valor designado determinado pelo Inmetro.

Das técnicas utilizadas pelos participantes, 57 % utilizaram potenciometria (eletrodo de íon seletivo), 14 % cromatografia iônica e 26 % técnicas espectrofotométricas (SPADNS, complexação por alizarina) descritas em “outros”. A técnica utilizada pelo participante 231 não foi identificada (2 %).

Dos 42 resultados do ânion fluoreto avaliados pelo índice z, 90,5 % (38 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 7,1 % apresentaram resultado questionável (3 participantes) e 2,4 % (1 participante) apresentaram desempenho insatisfatório.

Dos 24 resultados do ânion fluoreto avaliados pelo índice zeta, 50,0 % (12 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 25,0 % apresentaram resultado questionável (6 participantes) e 25,0 % (6 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório.

O percentual dos resultados com desempenho satisfatório é de 90,5 % utilizando o índice z. No entanto, quando é utilizado o índice zeta, esse percentual é menor (50,0 %). A diferença no desempenho utilizando as duas abordagens citadas se deve em grande parte a dois fatores:

- 1- A incerteza-padrão do valor de referência atribuída 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).

A análise inicial dos dados demonstra que a incerteza expandida reportada por alguns participantes variou de 0,47 a 300 % em relação ao valor de mensurando. O comitê técnico recomenda que os participantes ao estimarem a incerteza de medição avaliem se o valor estimado é razoável. Valores de incerteza muito baixos (menores que 1 %) ou exageradamente grandes (acima de 50 %) indicam que o modelo utilizado para definir o mensurando pode não ser adequado. 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 066 e 248 podem estar subestimadas. As incertezas expandidas reportadas dos participantes 166 e 290 estão superestimadas, principalmente o participante 166, que declarou o valor da incerteza maior do que o resultado da fração mássica de fluoreto. Isso pode indicar que a medição foi realizada abaixo do limite de detecção. A superestimação das incertezas dos participantes 166 e 290 também fica evidente na figura 1 (gráfico dos resultados dos participantes). Recomenda-se uma avaliação crítica dos dados e a revisão do modelo matemático adotado pelos participantes citados para estimativa das incertezas relatadas.

Esta superestimação 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.

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.

Os laboratórios 039, 098, 136 e 248 declararam incertezas e resultados com números diferentes de casas decimais. Esses valores foram compilados nesse relatório conforme enviado pelos autores. É necessário que o número de casas decimais da fração mássica esteja ajustado com o número de casas decimais da incerteza de medição. Como enfatizado no Guia Eurachem/Citac - Determinando a Incerteza na Medição Analítica:

“Os valores numéricos do resultado e sua incerteza não devem ser fornecidos com um número excessivo de dígitos. Seja a incerteza expandida U ou uma incerteza padrão u, é raramente necessário fornecer mais de dois dígitos significativos para a incerteza. Os resultados devem ser arredondados para serem consistentes com a incerteza fornecida.”

Recomenda-se que os participantes utilizem materiais de referência certificados (MRC) como controle de qualidade interno 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 semelhante ao da 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.

É importante ressaltar que a análise do ânion fluoreto 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 adesão dos participantes em exercícios de EP, por constituir uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados de suas análises, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade.

## 6. Participantes

Recebemos quarenta e seis (46) inscrições no Ensaio de Proficiência em Água – 9ª rodada – Medição de Ânion em Água Mineral. Destes, quarenta e dois (42) enviaram seus resultados. A lista dos participantes que enviaram os resultados à coordenação deste EP é apresentada na tabela 9. 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 9 – Participantes.

Organização	
1.	A.R.J. Serviços Ambientais Ltda
2.	ADAMA Brasil AS
3.	Água e Solo Soluções em Saneamento Ltda
4.	Bioágua Laboratório de Análises Ltda.
5.	CETESB-Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
6.	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
7.	Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR
8.	Companhia Estadual de Água e Esgotos
9.	Consórcio Intermunicipal de Saúde Costa Oeste do Paraná
10.	Digicrom Analítica Ltda
11.	Eurofins do Brasil Análise de Alimentos Ltda
12.	Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda

<b>Organização</b>	
13.	Freitag Laboratórios Ltda
14.	Fundação Ezequiel Dias – FUNED - Instituto Octávio Magalhães - LACEN-MG
15.	FUNSAUDE - Laboratório Regional Estadual - 8ª RS - Francisco Beltrão
16.	FUNSAUDE - Laboratório Regional Estadual - 11ª RS - Campo Mourão
17.	FUNSAUDE - Laboratório Regional Estadual - 13ª RS - Cianorte
18.	FUNSAUDE - Laboratório Regional Estadual - 18ª RS - Cornélio Procopio
19.	FUNSAUDE - Laboratório Regional Estadual - 19ª RS - Jacarezinho
20.	FUNSAUDE - Laboratório Regional Estadual - 22ª RS - Ivaiporã
21.	FUNSAUDE - Laboratório Central do Estado do Paraná - Unidade Alto da XV
22.	Instituto Adolfo Lutz Centro de Laboratório Regional - Instituto Adolfo Lutz de Marília - IV
23.	Instituto Adolfo Lutz Centro de Laboratórios Regionais - Instituto Adolfo Lutz Sorocaba XI
24.	Instituto Adolfo Lutz Centro de Laboratório Regional de Santo André VIII
25.	Instituto Adolfo Lutz Centro de Laboratório Regional XII - Taubaté
26.	Instituto Adolfo Lutz CLR Bauru
27.	Instituto Adolfo Lutz CLR Campinas III
28.	Instituto Adolfo Lutz CLR-IAL-Araçatuba I
29.	Instituto Adolfo Lutz CLR Santos
30.	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP Laboratório de Análises Química e Ambiental - LAQA
31.	Instituto de Tecnologia do Paraná - Tecpar
32.	Jéssica Teresa de Oliveira ME Inova Laboratório e Engenharia
33.	Laboratório Brasileiro de Análises Agrícolas e Ambientais Ltda - Labras
34.	Laboratório Central de Saúde Pública do Estado do Ceará
35.	Laboratório Central de Saúde Pública de Santa Catarina – Lacen/SC
36.	Prisma Soluções Ambientais Ltda
37.	QMC Saneamento

Organização	
38.	SAAE - Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Jacareí
39.	Sanágua Tecnologia em Análise Ambiental e Derivados de Petróleo Ltda
40.	Secretaria de Estado da Saúde do Espírito Santo Laboratório Central de Saúde Pública do Espírito Santo
41.	Terranalises Laboratório de Análises Ambientais
42.	Universidade Estadual de Maringá Laboratório de Qualidade da Água e Controle de Poluição - Saneamento Ambiental

Fonte: Dimci/GT-PEP

Total de participantes: 42.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] Brasil. Ministério da Saúde. Portaria nº 33, de 22 de junho de 2017, define o processo para habilitação dos Laboratórios de Referência Nacional e Regional, no âmbito da Rede Nacional de Laboratórios de Saúde Pública.
- [2] ABNT NBR 17025:2017 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 2ª Edição, 2017.
- [3] Brasil. Ministério da Saúde. Diretriz Nacional do Plano de Amostragem da Vigilância em Saúde Ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano, Brasília, 2006.
- [4] ISO/Guide 35:2017 – Reference Materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [5] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1ª Edição Luso – Brasileira.
- [6] Relatório Final do Ensaio de Proficiência de Água – 4ª Rodada Medição de Ânions em Água Mineral (nº 002). 2011.
- [7] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO, Geneva, 2015.
- [8] 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](http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/iso_gum_versao_site.pdf)
- [9] M. Thompson, A natural history of analytical methods, Analyst, 124, 991, 1999.
- [10] EPA (Method 9214) - Potentiometric Determination of Fluoride in Aqueous Samples with Ion-Selective Electrode, december 1996.

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

---



## **ANEXO A – AVALIAÇÃO DE TENDÊNCIA UTILIZANDO A AMOSTRA B**

### **I – Introdução**

A utilização de um MR/MRC é primordial como ferramenta na determinação de muitos aspectos da qualidade de medição. A validação de métodos, calibração, estimativa da incerteza de medição, treinamento, controle de qualidade interno e garantia da qualidade externa (ensaios de proficiência) são as principais recomendações de uso pelas normas da qualidade relacionadas a resultados analíticos [1]. Muitos laboratórios utilizam MR/MRC para validação dos métodos e preparo de curvas de calibração. Contudo o MR/MRC pode ser aplicado de várias formas em uma medição, consistindo em uma ferramenta importante de aumentar a confiabilidade dos resultados. A amostra B é um candidato a MRC que já passou pelos os ensaios de homogeneidade do lote, estabilidade de curta duração e longa duração e caracterização. Contudo, a amostra B ainda precisa cumprir trâmites burocráticos para ser chamada de MRC. Neste EP, resultados da amostra B foram utilizados para avaliação da tendência conforme a abordagem da ABNT ISO GUIA 33 - Materiais de referência - Boas práticas no uso de materiais de referência (1ª Edição-2019)[2].

De acordo com o Guia citado, a verificação da tendência é uma aplicação-chave em laboratórios, pois pode ser utilizado tanto na validação de um método quanto na garantia da qualidade das medições de rotina. Importante ressaltar que a avaliação da tendência só poderá ser realizada através de materiais que tenham valor de propriedade rastreável metrologicamente, ou seja, somente materiais de referência certificados.

### **II. Materiais e Métodos**

#### **II.I. Preparação do item de ensaio B (amostra B)**

O item de ensaio B é um candidato a material de referência certificado de fluoreto em água produzido e avaliado de acordo com os requisitos da Norma ABNT NBR ISO 17034 [3] e do ISO Guide 35[4].

O Setor de Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) da Divisão de Metrologia Química e Térmica (Dimqt) do Inmetro foi o responsável pela preparação do item. O lote foi preparado com 193 unidades e envasado em frascos de polietileno de 200 mL.

As etapas de caracterização, estabilidade de longa e curta duração e estabilidade da unidade para uso repetido foram realizadas utilizando a cromatografia iônica (método de alto desempenho - Labin).

## **II.II – Estudos de homogeneidade, estabilidade de longa e curta duração, estudo para uso repetido e caracterização**

Para o estudo de homogeneidade foram separados aleatoriamente 10 frascos do lote e analisados em triplicata por cromatografia iônica em ordem randômica. A deriva instrumental foi avaliada de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM-826:2014[5]. Os resultados do estudo de homogeneidade foram avaliados por meio da análise de variância com fator único (ANOVA), assim como a estimativa da contribuição da incerteza-padrão referente à homogeneidade do lote produzido.

A estabilidade da amostra B foi avaliada sob condições de transporte (curta duração), armazenamento (longa duração) e para uso repetido. A estabilidade de longa duração foi avaliada por um período de tempo de 6 meses na temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . O estudo de estabilidade de curta duração foi realizado com duração de 4 semanas, na temperatura de  $(50,3 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$ . Utilizou-se o modo isócrono para realizar os estudos de estabilidade de curta e longa duração de forma a permitir que todas as medições fossem realizadas sob condições de repetitividade. O estudo de estabilidade para uso repetido foi realizado no modo clássico, com duração de 6 meses. Os frascos armazenados na temperatura de referência utilizados no estudo de estabilidade de curta duração foram avaliados considerando os resultados da fração mássica obtidos no momento de abertura dos frascos e após 3 e 6 meses. Os frascos armazenados à  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , após a abertura foram armazenados à temperatura de  $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . Os resultados dos estudos de estabilidade de curta, longa duração e uso repetido foram avaliados por regressão linear. A significância da inclinação (sensibilidade) da regressão foi avaliada pelo critério: em que  $|b_1|$  é o módulo da inclinação, é o valor de *t-student* para um determinado nível de significância e graus de liberdade  $(n-2)$  e  $s_{b1}$  é o erro padrão associado à inclinação da regressão.

Para estimar a contribuição da incerteza inerente à estabilidade de curta, longa duração e uso repetido foram utilizados dados obtidos pela análise de resíduo.

Na etapa de caracterização, o valor de referência da fração mássica do ânion fluoreto foi determinado através da combinação de resultados do método de alto desempenho por cromatografia iônica e dados gravimétricos da formulação do lote.

## **II.III. Metodologia - Uso da amostra B como Material de Referência Certificado**

Os resultados da amostra B foram utilizados para determinar a tendência neste EP. A verificação da tendência foi realizada para demonstrar ao participante uma evidência objetiva da consistência entre os resultados de medição e o valor de propriedade do MRC e suas respectivas incertezas.

A tendência pode ser considerada como a diferença entre o valor médio dos resultados das medições e o **valor de referência** [5]. A verificação da tendência dos resultados da amostra B foi feita através da equação 1:

$$|X_{\text{medição}} - X_{\text{MRC}}| \leq k \sqrt{u_{\text{medição}}^2 + u_{\text{MRC}}^2} \quad (1)$$

Onde

$k = 2$  (fator de abrangência para o nível de confiança de 95,45 %).

### III. Resultados e Discussão

#### III.I. Homogeneidade, Estabilidade de curta e longa duração, Estabilidade para uso repetido e Caracterização da amostra B

A avaliação da homogeneidade foi realizada por meio da análise de variância fator único (ANOVA). Para os valores de F calculado (1,33) < F crítico (2,39), o lote preparado da amostra B atendeu aos critérios estabelecidos para este parâmetro indicando a homogeneidade suficiente entre e dentro dos frascos. A média quadrática entre frascos (MQ = 248,14) > média quadrática dentro dos frascos (MQ = 186,96) indicam repetibilidade nas medições realizadas.

Para a avaliação do estudo de estabilidade de curta duração a 50 °C, valores obtidos através da regressão linear para a condição estabelecida ( $IbII < Tan-2^*_{sb1} = 0,000063 < 0,00022$ ) indica que não há instabilidade observada.

O estudo de estabilidade de longa duração a 23 °C durante 6 meses também foi avaliado por regressão linear e como pode ser observado  $IbII < Tan-2^*_{sb1} = 0,000016 < 0,000047$ . A condição estabelecida indica que a inclinação ou sensibilidade é insignificante.

O estudo de estabilidade do frasco para uso repetido foi avaliado e a condição estabelecida indica que a inclinação ou sensibilidade é insignificante como pode ser observado ( $IbII < Tan-2^*_{sb1} = 0,00007 < 0,0004$ ). Assim não há instabilidade observada nos resultados do estudo de estabilidade do frasco para uso repetido durante 6 meses.

Os valores das fontes de incerteza dos estudos de caracterização, estabilidade de longa e curta duração, frasco de uso repetido e homogeneidade presentes na tabela 1, foram associados para a estimativa da incerteza combinada. O resumo dos valores de certificação da Amostra B encontra-se na tabela 2.

Tabela 1 - Fontes de incerteza dos estudos realizados na elaboração da Amostra B

Fontes de incerteza	Contribuição relativa (%)	Graus de liberdade	Incerteza-padrão (mg/kg)
Homogeneidade	0,26	29	2,6
Estabilidade de curta duração	0,30	48	3,00
Estabilidade - uso repetido	0,13	48	1,3
Caracterização	0,15	7	1,4
Estabilidade de longa duração	0,43	48	4,3
Incerteza-padrão combinada	0,62	131	6,1

Fonte: Dimci/Dimqt/Labin

Tabela 2– Valor de referência atribuído para a fração mássica do ânion Fluoreto na Amostra B com sua respectiva incerteza

Fração mássica de Fluoreto (mg/kg)	997
Incerteza-padrão combinada, $u_c$ (mg/kg)	6,1
Fator de abrangência	1,98
Incerteza Expandida, $U$ (mg/kg)	12

Fonte: Dimci/Dimqt/Labin

### III.II - Resultados dos participantes – Amostra B

Dos resultados fornecidos pelos participantes, somente 24 declararam os resultados das medições da amostra B com suas respectivas incertezas. Estes resultados foram utilizados para aplicar a equação 1 estabelecida para verificação da tendência [2]. Os valores obtidos para avaliação da condição estabelecida a partir dos resultados da amostra B e suas incertezas e o valor de referência da amostra B com a incerteza associada encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 - Verificação da tendência – valores obtidos a partir dos resultados da amostra B.

CÓDIGO LAB	$ X_{medição} - X_{MRC} $	$\leq$	$k \sqrt{u_{medição}^2 + u_{MRC}^2}$
023	0,024	$\geq$	0,015
025	0,017	$\leq$	0,050
032	0,012	$\leq$	0,016
050	0,17	$\geq$	0,11
055	0,033	$\leq$	0,051
056	14	$\leq$	30
075	0,033	$\leq$	0,042
082	0,077	$\leq$	0,081

CÓDIGO LAB	$ X_{medição} - X_{MRC} $	$\leq$	$k \sqrt{u_{medição}^2 + u_{MRC}^2}$
087	103	$\geq$	12
093	0,024	$\geq$	0,023
126	0,053	$\leq$	0,071
144	5,4	$\leq$	12
164	0,083	$\geq$	0,032
170	0,20	$\leq$	0,90
172	9,1	$\leq$	14
182	0,14	$\leq$	3,2
183	0,22	$\geq$	0,024
188	0,13	$\leq$	0,35
210	0,057	$\geq$	0,051
227	7,3	$\leq$	14
228	0,033	$\geq$	0,016
241	0,023	$\leq$	0,061
259	0,043	$\leq$	0,20
295	0,083	$\geq$	0,013

Fonte: Dimci/Dimqt/Labin

Dos 24 participantes, 62,5 % (15 participantes) forneceram resultados que atenderam a condição estabelecida, demonstrando que a tendência existente não é significativa, ou seja, os valores medidos e o valor de referência são consistentes entre si dentro de suas respectivas incertezas.

Para os participantes que não atenderam as condições estabelecidas ou que não declararam as incertezas e conseqüentemente a tendência não foi avaliada, ver as sugestões em **Conclusões**.

#### IV. Conclusões

Dos resultados da amostra B avaliados, 62,5 % (15 participantes) demonstraram consistência nas medições e 37,5 % (9 participantes) apresentaram uma tendência significativa em seus resultados.

Praticamente todos os participantes que apresentaram resultados da amostra B com uma tendência significativa tiveram resultados da amostra A classificados como insatisfatórios ou questionáveis na avaliação do índice zeta. Isso demonstra a importância de usar com frequência um MRC para avaliação da tendência. Correções e ajustes necessários poderiam ter sido realizados para melhorar o desempenho destes laboratórios participantes.

De acordo com o DOQ-CGCRE-008 rev7 [7], quando a tendência é avaliada e o valor obtido não estiver dentro do intervalo da região de aceitação para o valor de referência do MRC, o laboratório

deve procurar as possíveis causas e eliminá-las. Seguem algumas sugestões, cabendo ao participante avaliar e realizar o que for pertinente:

- Revisar o método aplicado para determinação da fração mássica do ânion Fluoreto;
- Caso seja um método normalizado, realizar a verificação de alguns parâmetros de validação conforme a recomendação do DOQ-CGCRE-008 rev7;
- Verificar o MR/MRC utilizado no preparo da curva de calibração;
- Revisar o cálculo para determinação da incerteza de medição. As incertezas subestimadas geralmente representam parte da dispersão nas medições e podem gerar interpretações equivocadas da condição estabelecida para avaliação da tendência. Por exemplo, os participantes 228 e 295 declararam as incertezas dos seus resultados de medição próximas a 1 %. A verificação da tendência foi impactada negativamente para ambos por causa da incerteza, não atendendo a condição estabelecida.

Aos participantes que não determinaram as incertezas de suas medições recomenda-se que procurem guias especializados para determiná-las. Seguem algumas referências bibliográficas que podem auxiliar:

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](http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/iso_gum_versao_site.pdf)

Guia Eurachem/Citac - determinando a Incerteza na Medição Analítica – segunda edição - versão brasileira. QUAM:2002.

Expressão da Incerteza de Medição na Calibração: exemplos. Suplemento 1 EA-04/02. Rio de Janeiro: Inmetro, SBM, 1999.

Para finalizar, reforça-se mais uma vez a importância da participação em EP e uso de MRC para garantia da qualidade dos resultados emitidos em análises laboratoriais de rotina. O exercício proposto neste EP demonstrou que a aplicação de amostra controle nas medições possibilita uma avaliação imediata do seu processo analítico, agregando maior confiabilidade dos resultados.

## **V. Referências Bibliográficas**

- [1] INMETRO DOQ-CGCRE-016 – Revisão 03 – jun/2019 Orientações para a seleção e uso de materiais de referência com foco em ensaios químicos.
- [2] ABNT ISO GUIA 33 - Materiais de referência - Boas práticas no uso de materiais de referência. 1ª Edição-2019.
- [3] ABNT NBR ISO 17034. Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. 2017.
- [4] ISO Guide 35. Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. 2017.
- [5] ASTM E-826 Standard Practice for Testing Homogeneity of a Metal Lot or Batch in Solid Form by Spark Atomic Emission Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [6] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1ª Edição Luso – Brasileira.
- [7] DOQ-CGCRE-008 – Rev. 07 – Jul/18 - Orientação sobre validação de métodos analíticos.
-



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.: +55 21 2679-9745 – [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br) – E-mail: [pep-inmetro@inmetro.gov.br](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br)