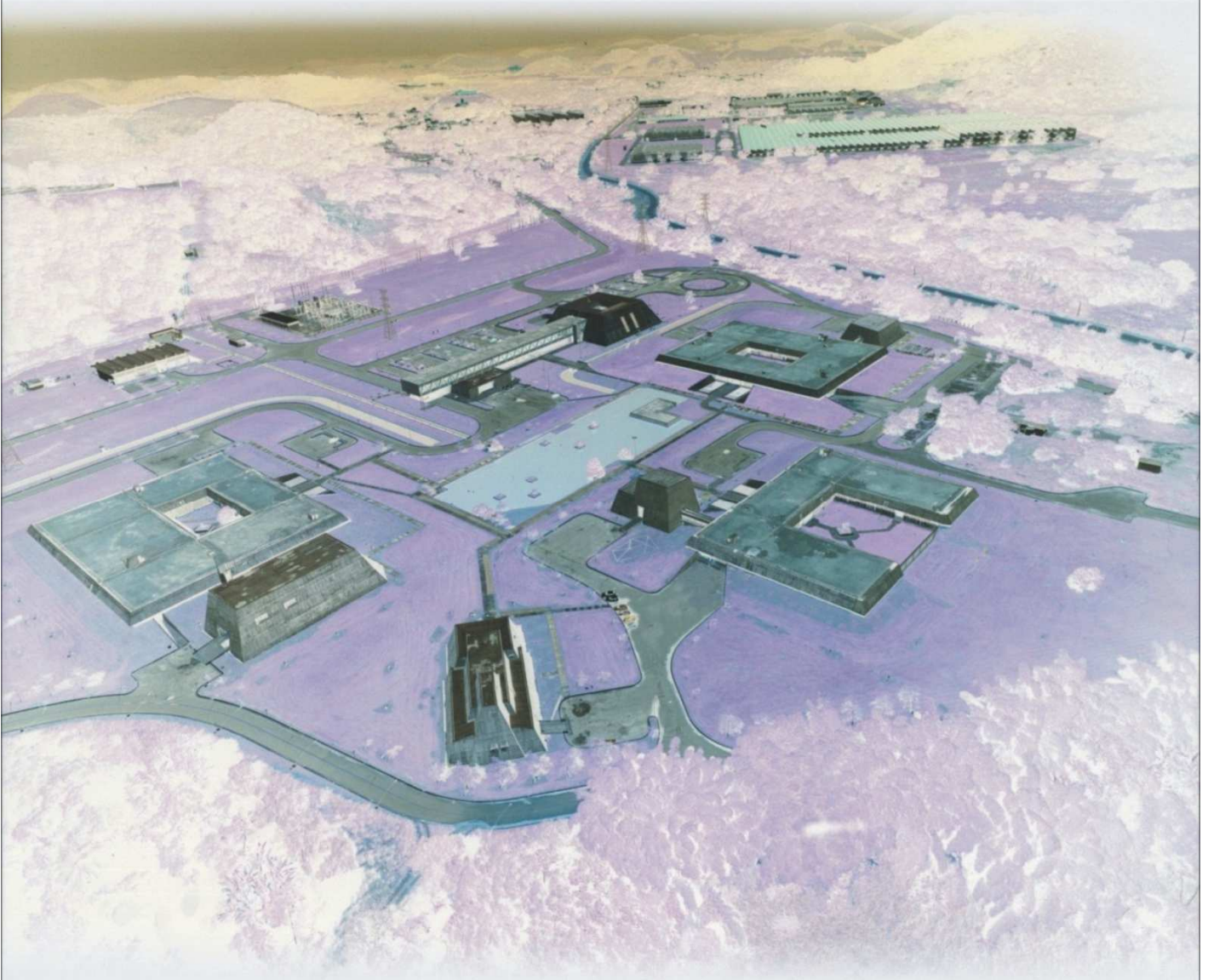


Relatório Final da Comparação Interlaboratorial de Medição de Turbidez



Inmetro
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

PEP-Inmetro

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DE MEDIÇÃO DE TURBIDEZ

Período de realização: 25/03/19 a 13/08/19

RELATÓRIO FINAL Nº 007/2019

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 – Telefone: (21) 2145-3002

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

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)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dimqt)

COMITÊ TÉCNICO

Elô de Oliveira Rodrigues (Inmetro/PPGBiotec)

Elizeu Calegari (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Janaína Marques Rodrigues Caixeiro (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Suelen Aparecida Gomes dos Santos (Inmetro/Dimci/Dimqt) – Sob supervisão

Werickson Fortunato de Carvalho Rocha (Inmetro/Dimci/Dimqt)

SUMÁRIO

1. Introdução	3
2. Materiais e Métodos	3
2.1. Preparação dos Itens da Comparação	3
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item da Comparação	4
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes	4
2.3.1 Índice z	5
2.3.2 Índice Zeta (ζ)	5
2.3.3 Valor Designado	6
2.3.4 Desvio-Padrão para Avaliação de Proficiência (DPAP)	7
3. Resultados e Discussão	8
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item da CI	8
3.2. Resultados dos Participantes	12
3.2.1 Índice z	16
3.2.2 Índice zeta	18
4. Confidencialidade	19
5. Conclusões	19
6. Participantes	20
7. Referências Bibliográficas	21

1. Introdução

A turbidez é um parâmetro importante para avaliação da potabilidade da água, e pode ser definida como uma medida do grau de interferência à passagem da luz através do líquido. A alteração à penetração da luz na água decorre da presença de material em suspensão, sendo expressa por meio de unidades de turbidez (também denominadas unidades de Jackson ou nefelométrica). Em sistemas de tratamento, relacionado às características da água, a presença de material em suspensão, referenciada pelos teores de turbidez, reduz a eficiência da desinfecção na inativação dos microorganismos patogênicos (MS, 2006) [1].

O presente relatório apresenta os resultados da Comparação Interlaboratorial do parâmetro de turbidez em água e teve como objetivo geral propiciar aos Laboratórios da Rede Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental do Ministério da Saúde [2], através do Setor de Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) da Divisão de Metrologia Química e Térmica (Dimqt) do Inmetro, uma Comparação Interlaboratorial (CI) para avaliar o desempenho dos laboratórios dessa rede na medição de turbidez. 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 [3].

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação dos Itens da 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 homogeneidade e estabilidade (conforme ABNT ISO GUIDE 35:2017[4]) das amostras que foram fornecidas como item da CI.

O item da CI foi preparado a partir da água tipo I e dos reagentes hexametilenotetramina ($C_6H_{12}N_4$) e sulfato de hidrazina ($N_2H_6SO_4$) para obtenção da solução de Formazina. Utilizou-se como referência técnica o Methodo 180.1 – EPA [5], descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd ed [6].

O item da CI foi envasado em frasco de vidro âmbar contendo 4 mL da solução de formazina para transferência quantitativa e diluição em balão volumétrico de 1L realizada pelo participante. Foram disponibilizadas 100 amostras para os participantes e adicionalmente 20 amostras foram reservadas para

os casos de perda ou danos durante o transporte. Cada frasco foi devidamente identificado, contendo no rótulo o nome da CI e o número sequencial conforme a ordem de envase do item da CI.

O item da CI foi elaborado para obtenção de um valor de turbidez compreendido entre 0 a 100 NTU.

2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item da Comparação

2.2.1. Caracterização

Os estudos do item da CI foram realizados de acordo com a ISO Guide 35:2017 [4] e a norma técnica NIT-Dimqt-004 [7]. A caracterização da solução de formazina foi estabelecida através do valor de consenso obtido através dos resultados dos participantes, devido à impossibilidade de estabelecer a cadeia de rastreabilidade metrológica para os resultados de turbidez.

2.2.2. Homogeneidade

Para este estudo foram selecionados aleatoriamente 13 frascos. 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 da CI 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 da CI e o prazo final de recebimento dos resultados pelos participantes da CI. O modelo clássico foi utilizado para os estudos de estabilidade de longa e curta duração. A incerteza associada à estabilidade de longa duração foi estimada com base nos estudos realizados durante a CI e a incerteza associada à estabilidade de curta duração com base no estudo de viabilidade realizado em 2018 para a atribuição dos valores de referência do item da CI utilizado.

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 esta CI.

Como uma forma de ajudar os participantes a melhorarem os seus procedimentos da estimativa de incerteza da medição, em caráter apenas informativo, também será avaliado o índice zeta (ζ) em conjunto

com o índice z para os participantes que reportarem a incerteza de medição e o fator de abrangência (ver item 9.6.3, ISO 13528:2015)[8].

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 da comparação interlaboratorial e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de consenso. O índice z foi calculado conforme a equação 1.

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

Onde:

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

X é o valor designado desta CI, que será o valor de consenso com base nos resultados dos participantes;

σ 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;

$2,0 < |z| \leq 3,0$ - 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 Zeta (ζ)

O índice Zeta pode ser útil quando um dos objetivos da CI é avaliar a habilidade do participante de produzir resultados próximos ao valor de referência considerando a incerteza declarada [6]. O índice Zeta será 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 seis medições independentes do i-ésimo participante;

X é o valor designado desta CI, que será o valor de consenso com base nos resultados dos participantes;

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

$u(X)$ é o valor da incerteza-padrão calculada com base nos resultados reportados pelos participantes.

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

2.3.3. Valor Designado

O valor designado será atribuído via valor de consenso entre os participantes de acordo com o item 10.4.3 da NIT-Dimqt-004 [7], o qual consiste no emprego do “algoritmo A” descrito no Anexo C da norma ISO 13528:2015 [8]. Este método produz uma estimativa de tendência central de caráter robusto e, portanto, menos influenciada por valores atípicos presentes no conjunto de dados. As etapas do algoritmo estão reproduzidas a seguir, conforme apresentada no anexo D da NIT-Dimqt-004 [7]:

Passo – 1: Inicialmente, todos os valores objetos da análise (valores válidos enviados pelos participantes) serão colocados em ordem crescente. A seguir, serão calculados os valores da mediana de x_i (x^*) e do desvio-padrão (s^*), conforme as equações 5 e 6.

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (5)$$

$$s^* = 1,483 \text{ med } |x_i - x^*| \quad (6)$$

Onde *med* é a mediana e x_i os valores de turbidez reportados pelos participantes.

Passo – 2: Em seguida, será calculado o valor de F_i , segundo a equação 7, e a partir da estimativa de F_i , será calculado o novo valor inferior (concentração inferior), e o novo valor superior (concentração superior), através das equações 8 e 9.

$$F_i = 1,5 s^* \quad (7)$$

$$\text{Novo Valor Superior} = x^* + F_i \quad (8)$$

$$\text{Novo Valor Inferior} = x^* - F_i \quad (9)$$

Passo – 3: Os novos valores, superior e inferior, serão comparados a cada um dos resultados individuais dos participantes, e os que estiverem acima do valor superior ou abaixo do valor inferior serão

considerados valores dispersos ou discrepantes e substituídos pelos valores superiores e inferiores. Todo este procedimento compreende a um ciclo, no caso o **Ciclo 0**.

Passo – 4: Inicia-se um novo ciclo, a partir do cálculo da média robusta (x^*) e do desvio-padrão (s) dos novos valores, e a seguir calcula-se o novo desvio-padrão robusto (s^*). O novo valor de s^* será calculado pela equação 10:

$$s^* = 1,134s \quad (10)$$

Passo – 5: Em seguida, calcula-se novamente o valor de F_i , os novos valores superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas equações 7, 8 e 9, sendo os valores discrepantes substituídos pelos novos limites. Este procedimento corresponde a um novo ciclo.

Passo – 6: Este ciclo é reiniciado até o momento em que os valores da nova média robusta (x^*) e do novo desvio-padrão robusto (s^*) convergirem, ou seja, até que não haja nos ciclos diferença entre eles. Neste momento o ciclo é finalizado e o valor da mediana, x^* , será considerado o valor designado.

Passo – 7: Será considerado que convergiu o x^* caso os valores variem na última casa decimal definida para o valor designado, conforme definido no planejamento.

Nota: Para a análise estatística e aplicação do algoritmo A, de acordo com o item 10.4.5 da NIT-Dimqt-004 [7] deve-se primeiramente examinar a distribuição de resultados para a evidência de populações distintas e dados que possam ser identificados como inválidos. A função de densidade de Kernel poderá ser utilizada para verificar a existência de modas secundárias. Populações distintas serão consideradas como grupos de resultados distintos que podem ocorrer quando a medição em questão é dependente do método. Caso uma das modas possa ser atribuída a dados inválidos, não considerar esses valores no cálculo do valor designado.

2.3.4. Desvio-Padrão para Avaliação de Proficiência (DPAP)

O DPAP também será definido de acordo com o consenso entre os participantes, seguindo item 11.5 da NIT-Dimqt-004 [7]. Tendo em vista o número esperado de participantes nesta CI (>15), será utilizado o desvio-padrão robusto (s^*) obtido no mesmo algoritmo A utilizado para a definição do valor designado, conforme equação 10.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item da CI

O método utilizado 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 da CI com base em estudos similares realizados por outros provedores de ensaios de proficiência (σ_{pt}), conforme a equação 11:

$$s_w < 0,5 \sigma_{pt} \quad (11)$$

A repetibilidade do método foi avaliada considerando a média do desvio padrão relativo das amostras do estudo de homogeneidade ($s_w = 1,26 \%$) e a metade do desvio-padrão estimado para CI de 10 % ($0,5 \cdot \sigma_{pt} = 5 \%$). A condição estabelecida (**1,26 < 5**) % foi atendida e o método utilizado demonstrou repetibilidade suficientemente aceitável para estimativa da variância das amostras. [7][8].

O lote preparado para esta CI teve 150 unidades e a homogeneidade foi avaliada antes do envio aos participantes inscritos nessa comparação interlaboratorial. As medições de turbidez por nefelometria foram realizadas entre os dias 25/03/19 e 29/03/19. Foram selecionados aleatoriamente 13 frascos e cada amostra foi medida nove vezes (total de 117 medições).

A homogeneidade do lote foi avaliada por meio da análise de variância fator único (ANOVA). A incerteza da 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, inicialmente foram utilizadas as equações 12 e 13 que fornecem o desvio-padrão entre garrafas (S_{entre}):

$$S_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (12)$$

$$S_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{dentro}}} \quad (13)$$

Onde:

MQ_{entre} é a média quadrática entre garrafas;

MQ_{dentro} é a média quadrática dentro das garrafas;

n é o número de replicatas das amostras;

gl_{dentro} são os graus de liberdade dentro das garrafas.

Para determinação do componente da incerteza da homogeneidade, utiliza-se o desvio-padrão entre os frascos (S_{bb}), calculado pela equação (14):

$$u_{homogeneidade} = S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (14)$$

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.

Entretanto, se o método de medição não tiver repetibilidade suficiente ($MQ_{entre} < MQ_{dentro}$), o cálculo deverá ser realizado da seguinte forma (equação 15):

$$u_{homogeneidade} = u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{MQ_{dentro}}}} \quad (15)$$

Onde:

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

MQ_{dentro} : variação dentro das unidades;

gl_{dentro} : graus de liberdade;

n : número de replicatas.

A avaliação da estabilidade do material foi realizada com base nos resultados disponíveis no Labin com os dados disponíveis dos estudos de viabilidade para a produção do item da CI. A estabilidade de curta duração do material foi avaliada na temperatura de 50 °C enquanto a estabilidade de longa duração foi avaliada na temperatura de 4 °C.

O estudo de estabilidade de longa duração foi realizado no modo clássico. Para avaliação estatística da estabilidade foi utilizada a análise de tendência por meio de regressão linear. A avaliação da significância de tendência foi realizada da seguinte forma:

$$|b_1| < t_{0,95 \ n-2} \times s(b_1) \quad (16)$$

Onde:

b_1 = coeficiente angular.

$s(b_1)$ = erro padrão do coeficiente angular.

Considera-se o valor de t-Student (t) para $n-2$ graus de liberdade e $P = 0,05$ (probabilidade de abrangência com aproximadamente 95 % de confiança). Se a condição da expressão acima for obedecida, a instabilidade observada no estudo é insignificante.

Para cálculo do componente de incerteza da estabilidade, seguinte expressão foi utilizada:

$$u_{estabilidade} = s(b_1) \times t \quad (17)$$

Onde:

t é período de dias compreendido entre a data da produção do lote e a data final do estudo de estabilidade de longa e curta duração.

Os resultados do estudo de estabilidade de curta duração obtidos no estudo de viabilidade foram utilizados para definir as condições ideais de transporte e armazenamento. O estudo foi avaliado através do teste de estabilidade suficiente, já que a análise de regressão linear não é indicada para um número pequeno de pontos. O critério da estabilidade suficiente deve atender a condição estabelecida na equação 18, realizada através da comparação entre o valor médio de turbidez no tempo zero (y_1) e valor médio de turbidez do grupo experimental que permaneceu na estufa por 11 dias a 50 °C (y_2).

$$|y_1 - y_2| < 0,3\sigma_{pt} \quad (18)$$

Onde:

y_1 é a média geral do grupo controle;

y_2 é a média geral do grupo experimental;

σ é o desvio-padrão para avaliação de proficiência.

Os itens do lote produzido serão considerados suficientemente estáveis se a incerteza-padrão dos estudos de estabilidade de curta e longa duração forem inferiores a 30 % do desvio-padrão estimado para essa CI.

As incertezas-padrão dos estudos de homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foram combinadas e seu impacto sobre a avaliação da proficiência dos participantes foi realizada com base no critério descrito a seguir: se a incerteza-padrão combinada dos estudos de homogeneidade e estabilidade forem maiores que 30 % do desvio-padrão escolhido para avaliar a proficiência dos participantes, a equação 19 deverá ser utilizada para recalculá-lo o desvio-padrão da CI.

$$\hat{\sigma}' = \sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2} \quad (19)$$

Onde,

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

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

u_x é a incerteza-padrão combinada dos estudos de homogeneidade e estabilidade.

Nota: Para esta CI, o desvio-padrão esperado $\hat{\sigma}$ é de 10 % em relação ao valor designado. O valor de $\hat{\sigma}$ foi definido com base nos relatórios dos anos de 2012, 2014 e 2016 do Programa de Ensaio de Proficiência em Análises Ambientais da Rede Metrológica do Rio Grande do Sul [9][10][11] e no relatório do ano de 2017 do *Waters Proficiency Testing Program - Proficiency Testing Australia (PTA)*[12]. Esse valor foi utilizado como parâmetro para os critérios de aceitação dos estudos de homogeneidade e estabilidade. Caso o desvio-padrão calculado do valor de referência por consenso seja menor do que o valor do desvio-padrão estimado, novos cálculos para avaliar a homogeneidade e a estabilidade deverão ser refeitos para avaliar o uso do índice z.

Na tabela 1 são apresentados os componentes de incerteza-padrão relativa estimada para o parâmetro de turbidez com base nos estudos de homogeneidade e estabilidade de longa e curta duração.

Tabela 1 - valores da Incerteza padrão relativa dos estudos de homogeneidade e estabilidade de longa e curta duração e a incerteza-padrão relativa.

Estudos	Incerteza-padrão relativa (%)
Homogeneidade (u_{bb})	0,17
Estabilidade de longa duração a 4°C (u_{stl})	0,17
Estabilidade de curta duração a 50°C (u_{stc})	3,05
Incerteza-padrão combinada	3,08

A incerteza-padrão combinada considerando os estudos de homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foi de 3,08 %. Esse valor ultrapassa ligeiramente o valor do critério de aceitação, que é de 3 % (30 % do desvio-padrão de 10 % para avaliar a proficiência dos participantes da CI). Como a diferença é mínima em relação ao critério de aceitação e o impacto no desvio-padrão para avaliar o desempenho dos participantes também é mínimo, o comitê técnico decidiu que o índice z será utilizado para avaliar o desempenho dos participantes.

3.2. Resultados dos Participantes

Os participantes apresentaram os resultados das três alíquotas independentes para cada amostra analisada, o resultado final, fator de abrangência, incerteza expandida de medição e o método utilizado. Os dados fornecidos estão descritos na tabela 2. **Os participantes são identificados nos gráficos, tabelas e textos deste relatório pelos dois últimos caracteres do seu código de identificação.** Métodos identificados com o nome do próprio participante não foram reportados para manutenção da confidencialidade.

Os participantes 18, 21, 80, 87 e 88 não enviaram seus formulários de registro de resultados.

Tabela 2 – Resultados reportados pelos participantes para o parâmetro de turbidez.

Código	Alíquota	Amostra 1 (NTU)	Amostra 2 (NTU)	Resultado Final (NTU)	Fator de Abrangência (K)	Incerteza Expandida de Medição (NTU)	Método (ensaio)
01	1	2,5	2,4	2,45	---	---	Método Nefelométrico SMEWW 23 ed. 2130B
	2	2,6	2,3				
	3	2,6	2,3				
11	1	2,62	2,64	2,67	---	---	Método nefelométrico
	2	2,69	2,63				
	3	2,75	2,68				
15	1	2,11	2,32	2.215 ± 0.109	---	---	---
	2	2,15	2,31				
	3	2,09	2,31				
17	1	0,89	0,86	0,87	---	---	Método Nefelométrico
	2	0,89	0,86				
	3	0,86	0,88				
28	1	1,65	1,64	1,63	---	---	Método Nefelométrico SMEWW, 23ª Ed. 2130B
	2	1,63	1,62				
	3	1,61	1,62				
32	1	1,03	0,99	1,02	---	---	Método Turbidimétrico
	2	1	1,02				
	3	1,03	1,02				
59	1	0,86	0,80	0,88	---	---	Análise direta em turbidímetro
	2	0,89	0,94				
	3	0,91	0,90				

Código	Alíquota	Amostra 1 (NTU)	Amostra 2 (NTU)	Resultado Final (NTU)	Fator de Abrangência (K)	Incerteza Expandida de Medição (NTU)	Método (ensaio)
63	1	2,93	3,02	2,97	2,57	0,07	Método nefelométrico
	2	3,06	2,89				
	3	2,97	2,93				
68	1	6,3	6,6	6,7	2,00	0,4	SMWW. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2130 B: Nephelometric Method. 23rd ed. Washington, 2017
	2	7,0	6,7				
	3	6,6	6,9				
69	1	0,59	0,59	0,59	---	---	Método nefelométrico/descrição do procedimento
	2	0,60	0,58				
	3	0,59	0,58				
70	1	2,33	2,32	2,34	---	--	Nefelométrico
	2	2,36	2,36				
	3	2,33	2,32				
71	1	3,32	3,21	3,265	2	0,2	Descrição do procedimento
	2	3,62	3,06				
	3	3,15	3,23				
72	1	3,5	3,3	3,4	2	0,2	SMWW 2130 B Nephelometric Method 23rd ed. Washington 2017.
	2	3,5	3,3				
	3	3,3	3,4				
73	1	0,71	0,71	0,71	---	---	Método Nefelométrico
	2	0,7	0,71				
	3	0,71	0,72				
74	1	2,6	2,6	2,55	Não aplicável	---	---
	2	2,5	2,7				
	3	2,4	2,5				
85	1	2,85	2,47	2,68	Não aplicável	Não aplicável	Método Nefelométrico SMEWW, 23ª ed. 2130 B
	2	2,81	2,57				
	3	2,86	2,51				
86	1	2,46	2,50	2,48	2,44	0,52	---
	2	2,43	2,50				
	3	2,46	2,51				
92	1	2,23	2,13	2,13	2	0,12	---
	2	2,14	2,17				
	3	2,00	2,09				
93	1	2,69	2,76	2,74	---	---	HACH HQ440d eletrodo seletivo ISEF121
	2	2,77	2,89				
	3	2,73	2,64				
99	1	2,51	2,72	2,59	---	----	---
	2	2,46	2,76				
	3	2,43	2,69				

Para avaliação inicial dos resultados reportados, foram esboçados o gráfico de caixas (*box-plot*) e o gráfico da densidade de Kernel na figura 1.

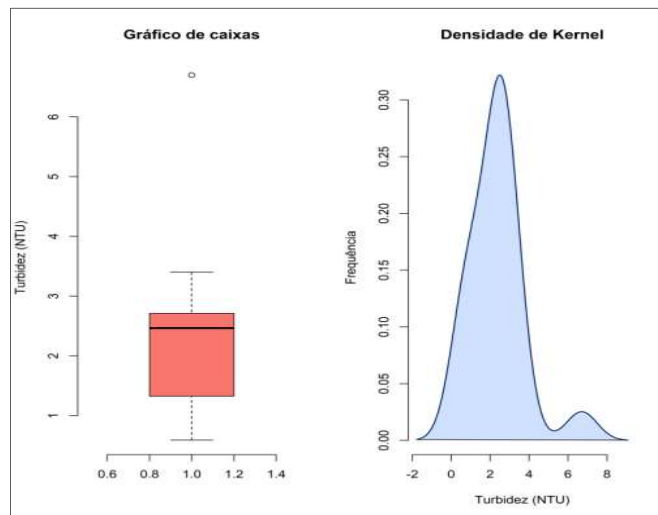


Figura 1 - (a) *Box-plot* e (b) Densidade de Kernel das medições de turbidez dos participantes.

Como observado em ambos os gráficos, uma das medições encontra-se afastada das demais, causando uma assimetria na distribuição de dados. A fim de se investigar a presença de valores discrepantes, quatro testes clássicos de *outliers* foram aplicados (ver tabela 3). Todos apontaram o participante de código 68 (medição 6,7 NTU) como estatisticamente discrepante dos demais.

Tabela 3 - Resultados dos testes de *outliers*.

Teste	Outlier Sugerido
Intervalo Interquartil (<i>Box-plot</i>)	68
Grubbs (1 <i>outlier</i>)	68
Dixon (1 <i>outlier</i>)	68
Qui-quadrado	68

O resultado do participante de código 68 foi excluído considerando os resultados dos quatro testes estatísticos. Um novo gráfico de caixas e da densidade de Kernel (figura 2) foi realizado. Após um exame preliminar do gráfico observou-se a inexistência de uma distribuição normal (Gaussiana), com a presença de dois subconjuntos distintos, mesmo após a exclusão do resultado discrepante.

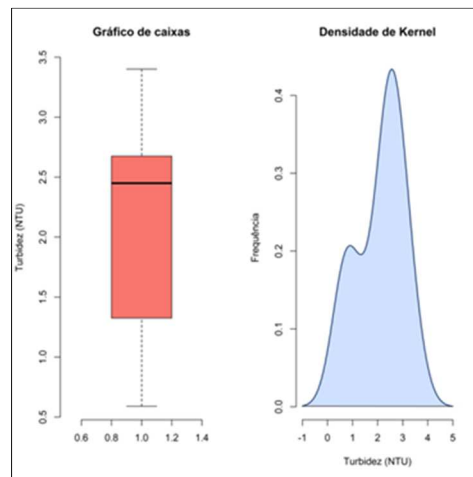


Figura 2 - (a) *Box-plot* e (b) Densidade de Kernel das medições de turbidez dos participantes após a remoção do *outlier* (participante 68).

Para determinação do valor designado a partir do valor de consenso, erros e resultados considerados tecnicamente inválidos devem ser removidos do conjunto de dados antes da aplicação do método robusto. Para remoção, consideraram-se os resultados externos a $\pm 50\%$ da mediana obtida (2,47 NTU) conforme recomendação da IUPAC Technical Report 2006 [13]. Assim, os resultados dos participantes de códigos 69, 17, 73, 59 e 32 não foram utilizados para estimativa do valor designado. Este quantitativo excluído, além do participante de código 68 corresponde a 30 % dos participantes nesta CI. A presença de valores discrepantes prejudicaria a estimativa realizada através do algoritmo A, que mesmo sendo robusto, perde a eficiência com mais de 25 % dos resultados inválidos conforme a descrição no ISO GUIDE 35: 2017 (Annex B – B.5) [4]. Com a exclusão de valores discrepantes que impactavam na distribuição normal, fez-se os gráficos de caixas e da densidade de Kernel (figura 3). Após a constatação da distribuição normal do conjunto de dados, aplicou-se o estimador de algoritmo A para determinação do valor designado, incerteza-padrão e desvio-padrão robusto (tabela 4).

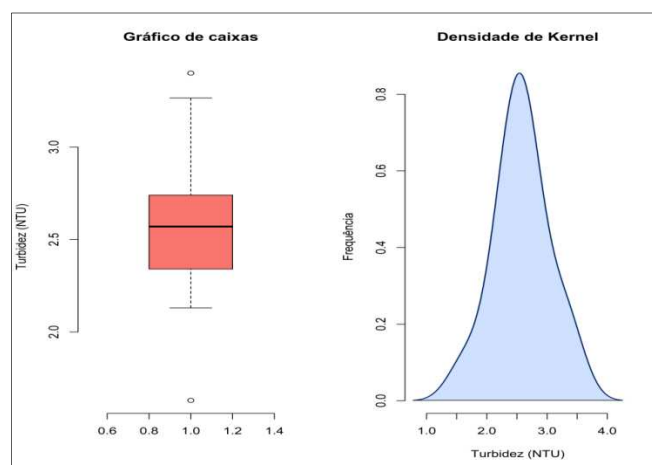


Figura 3 - (a) *Box-plot* e (b) Densidade de Kernel das medições de turbidez dos participantes após a remoção dos *outliers* (68, 69, 17, 73, 59 e 32).

Tabela 4 - Resultados do estimador Algoritmo A.

Estimador	Estimativa
Valor Designado (VD) - Algoritmo A	2,5874
Incerteza-padrão do VD	0,1440
Desvio-padrão robusto	0,4310

Na figura 4 são apresentados os resultados finais e as incertezas de medição reportadas por alguns participantes para as medições de turbidez. As barras de erro representam a incerteza expandida dos resultados das medições reportadas pelos participantes. A linha preta do gráfico representa o valor designado e a linha verde representa o valor designado com relação a uma vez o desvio-padrão para a CI ($VD \pm \sigma^{\wedge}$). A linha contínua azul representa a dispersão do valor designado com relação a duas vezes o desvio-padrão para a CI ($VD \pm 2\sigma^{\wedge}$) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes o desvio-padrão para a CI ($VD \pm 3\sigma^{\wedge}$).

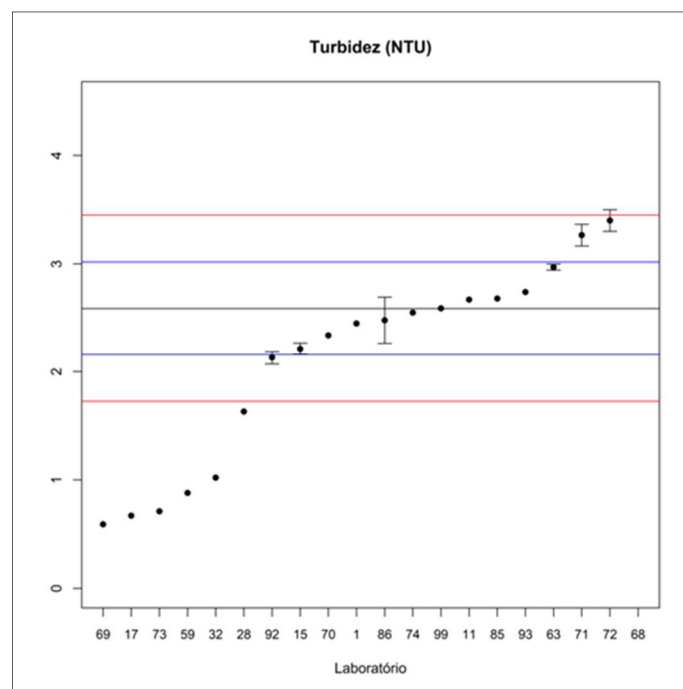


Figura 4 - Resultados finais das medições de turbidez dos participantes.

3.2.1. Índice z

A avaliação de desempenho foi realizada por meio do índice z para todos os participantes, conforme a descrição do item 2.3.2 Os valores do índice z são apresentados na tabela 5 e na figura 5. Na figura 5, as setas indicam no gráfico de barras os resultados dos participantes que ultrapassaram o valor do eixo ($z > 4$ ou $z < -4$). A tabela 6 apresenta resumidamente os quantitativos de participantes com desempenho satisfatório, questionável e insatisfatório.

Tabela 5 - Valores do índice z dos participantes – parâmetro turbidez.

Código	Índice z
01	-0,32
11	0,19
15	-0,86
17	-4,45
28	-2,22
32	-3,64
59	-3,96
63	0,89
68	9,54
69	-4,63
70	-0,57
71	1,57
72	1,89
73	-4,36
74	-0,09
85	0,21
86	-0,25
92	-1,06
93	0,35
99	0,01

Resultado satisfatório
 Resultado questionável
 Resultado insatisfatório

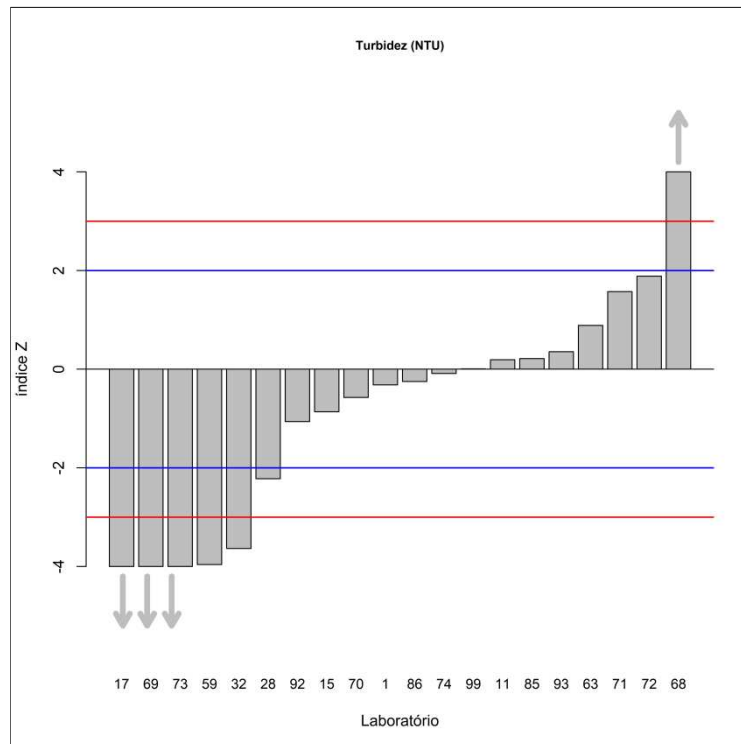


Figura 2 - Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para medição de turbidez.

Tabela 6 - Desempenho dos participantes – parâmetro turbidez.

Quantidade de resultados do índice z	20
Quantidade de participantes com resultados satisfatórios .	13
Quantidade de participantes com resultados questionáveis .	1
Quantidade de participantes com resultados insatisfatórios .	6

3.2.2. 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 desta CI 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 na tabela 7 e na figura 6.

Tabela 7 – Valores do índice zeta – parâmetro turbidez.

Código	zeta
15	-0,84
63	0,92
68	7,01
71	1,37
72	1,65
86	-0,18
92	-1,01

Resultado satisfatório
 Resultado questionável
 Resultado insatisfatório

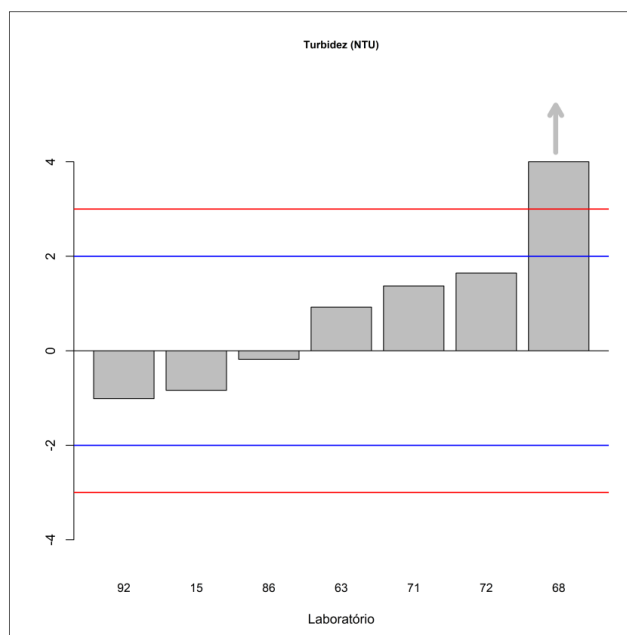


Figura 6 - Avaliação de desempenho pelo índice zeta para os resultados obtidos para medição de turbidez.

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

4. Confidencialidade

Cada participante foi identificado por código individual que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação da CI. Conforme estabelecido na ficha de inscrição, a identificação dos laboratórios acreditados e em fase de acreditação será enviada para conhecimento da Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre). O participante recebeu, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação na CI. Este código foi utilizado 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[14], em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados e a identificação dos participantes da CI ao provedor. Se isto ocorrer, o provedor da CI notificará esta ação aos participantes.

5. Conclusões

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão (figura 4) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos participantes para o parâmetro de turbidez estão dispersas em relação ao valor designado determinado pelo valor de consenso. Como este método é dependente da calibração, sugerimos um maior cuidado na aquisição e uso de soluções padrão, materiais de referência e materiais de referência certificados.

Dos 20 resultados de turbidez avaliados pelo índice z, 65 % (13 participantes) apresentaram desempenho satisfatório, 5% apresentou resultado questionável (1 participante) e 30 % (6 participantes) apresentaram desempenho insatisfatório.

Dos resultados avaliados pelo índice zeta, 86 % (6 participantes) apresentaram desempenho satisfatório e 14% apresentou resultado insatisfatório (1 participante).

Recomenda-se que os participantes que não apresentaram desempenho satisfatório no critério do índice z e índice zeta que analisem criticamente o seu método 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. Para medição de turbidez, a solução de formazina é recomendada pelas principais referências normativas e amplamente utilizada pelos laboratórios e comercializada por vários produtores. Ela possui algumas características desejáveis a um MRC como a reprodutibilidade, entretanto no quesito estabilidade, a solução de formazina é bastante sensível à luz e as variações de temperaturas podendo ocorrer à polimerização e degradação da solução, tornando-se imprópria ao uso. Quanto menor o valor de turbidez, maior a possibilidade de degradação. Sugerimos ao usuário que verifique as condições de armazenamento e de transporte junto ao produtor/fornecedor. Conforme citado anteriormente, o uso de mais de um MR/MRC é altamente recomendado.

O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em comparações interlaboratoriais 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 CI, 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 vinte e cinco (25) inscrições na Comparação Interlaboratorial de Medição de Turbidez. Destes apenas vinte (20) enviaram seus resultados. A lista dos participantes que enviaram os resultados à coordenação desta CI é apresentada na tabela 8. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de participantes na CI, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos participantes na apresentação dos resultados.

Tabela 8 – Participantes.

Organização	
1.	Centro de Laboratório Regional de Santos - Instituto Adolfo Lutz
2.	Centro Estadual de Vigilância Sanitária RS – Lacen – RS Laboratório Físico-Química de Águas
3.	Companhia Estadual de Água e Esgoto Controle de Qualidade

Organização	
4.	Fundação Ezequiel Dias – FUNED Instituto Octávio Magalhães - LACEN-MG
5.	Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca – ENSP Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental – DSSA
6.	Fundo Estadual de Saúde Laboratório Central do Estado do Paraná
7.	Fundo Municipal de Saúde de Blumenau Laboratório Municipal de Blumenau
8.	Instituto Adolfo - Centro de Laboratório Regional Campinas III Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas - Laboratório de Físico-Química
9.	Instituto Adolfo Lutz – CLR BAURU
10.	Instituto Adolfo Lutz Centro de Laboratório Regional – Instituto Adolfo Lutz de Marília IV
11.	Instituto Adolfo Lutz – SOROCABA XI
12.	Instituto Adolfo Lutz de Rio Claro Centro de Laboratório Regional de Rio Claro - VII de Rio Claro
13.	Laboratório Análises Clínicas - Público
14.	Laboratório Central de Saúde Pública “DR. Milton Bezerra Sobral” - LACEN PE
15.	Laboratório Central de Saúde Pública de Santa Catarina – LACEN - SC
16.	Laboratório Central de Saúde Pública do Estado do Ceará - LACEN - CE
17.	Secretaria da Saúde do Estado do Tocantins Laboratório Central de Saúde Pública
18.	Secretaria de Estado da Saúde CLR Instituto Adolfo Lutz de Presidente Prudente
19.	Secretaria de Estado de Saúde do DF Laboratório Central de Saúde Pública do DF
20.	Secretaria de Estado de Saúde Pública - SESPA Laboratório Central do Estado do Pará

Total de participantes: 20.

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] 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.

- [3] ABNT NBR ISO IEC 17025:2017 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 3ª Edição, 2017.
- [4] ISO/Guide 35:2017 – *Reference Materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability*.
- [5] EPA. Method 180.1: *Determination of Turbidity by Nephelometry*, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio. August 1993.
- [6] APHA/AWWA/WEF. EATON, A.D. et al. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd ed. Washington: American Public Health Association.2017.
- [7] Norma Inmetro Técnica– NIT-Dimqt-004 – Planejamento e execução de ensaios de proficiência na Divisão de Metrologia Química e Térmica, 2018.
- [8] ISO 13528, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*, ISO, Geneva, 2015.
- [9] Rede Metrológica RS, Programa de ensaios de proficiência em análises ambientais, 3º Relatório parcial, 2012.
- [10] Rede Metrológica RS, Programa de ensaios de proficiência em análises ambientais, 3º Relatório parcial, 2013.
- [11] Rede Metrológica RS, Programa de ensaios de proficiência em análises ambientais, 3º Relatório parcial, 2016.
- [12] PTA, *Waters proficiency testing program round n° 205- sulphate, conductivity, pH, turbidity, colour*, 2017.
- [13] IUPAC: *The International harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*. IUPAC Technical Report, 2006.
- [14] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaio de proficiência.
-

