

**Ensaio de Proficiência em  
Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada**



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

Xerém, 01 de Junho de 2007

## Ensaio de Proficiência



Thiago de Oliveira Araujo

**Pesquisador – Labin - Dquim**

## Sumário

- **Introdução**
- **A ISO Guia 43**
- **Preparo das amostras**
- **Análise dos dados**
- **Conclusões**



## Introdução

- **Conceitos**
- **Documentos importantes**
- **Por quê participar em ensaios de proficiência?**
- **Tipos de ensaios de proficiência**

---

---

---

---

---

## **Introdução (1)**

### **Conceitos**

- **Comparação interlaboratorial:**
  - **Determinar o desempenho de laboratórios individuais para ensaios ou medições específicas**
  - **Monitorar o desempenho contínuo de laboratórios e os métodos estabelecidos**
  - **Identificar problemas em laboratórios e iniciar ações corretivas**
  - **Estabelecer a eficácia e a comparação de um novo ensaio ou de uma medição**

---

---

---

---

---

## **Introdução (2)**

### **Conceitos**

A faint, light-colored illustration in the background shows a building with a gabled roof and a bridge with a central arch, set against a light sky with a few clouds.

- **Comparação interlaboratorial:**
  - **Fornecer garantia adicional aos clientes**
  - **Identificar diferenças interlaboratoriais**
  - **Determinar as características de desempenho de um método**
  - **Atribuir valores aos materiais de referência (MR) e avaliar sua adequação para utilização em ensaios específicos ou procedimentos de medição**

---

---

---

---

---

## Introdução

### Conceitos

A faint, light-colored illustration in the background of the 'Conceitos' section shows a modern building with a glass facade and a bridge with a curved arch, set against a light sky.

- **Ensaio de proficiência:**
  - **Consiste no uso de ensaios de comparação interlaboratorial para verificação do desempenho global de laboratórios de ensaios**
  - **Esta comparação interlaboratorial será conduzida por um órgão de competência técnica reconhecido oficialmente**
  - **Deve ser utilizado como uma informação da competência técnica do laboratório de ensaio em um determinado período de tempo e em condições específicas de ensaio**

---

---

---


---

---

## Introdução

### Conceitos

A faint, light-colored illustration of a circuit board is visible in the background behind the 'Conceitos' section header. It shows various components and traces on a rectangular board.

- **Ensaio de proficiência:**
    - **Desempenhar os ensaios de forma competente**
    - **Auto avaliação dos laboratórios**
    - **Avaliação dos laboratórios pelos clientes ou por organismos acreditadores ou reguladores**
- 
- A faint, light-colored illustration of a circuit board is visible in the background at the bottom of the slide. It shows several curved traces and a small component.

## **Introdução**

### **Documentos importantes**

- **ABNT ISO/IEC Guia 43 Parte 1: 1999 Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**
  - **Define os princípios e descreve os fatores, os quais convém que sejam levados em consideração na organização e condução de programas de EP**

## **Introdução**

### **Documentos importantes**

- **ABNT ISO/IEC Guia 43 Parte 2: 1999 Seleção e uso de programas de ensaio de proficiência por organismos de acreditação de laboratórios**
  - **Descreve como convém que organismos de acreditação de laboratórios, que avaliam a competência técnica desses, selecionem e utilizem ensaios de proficiência**

## **Introdução**

### **Documentos importantes**

- **NIT-DICLA-026: Requisitos sobre a participação dos laboratórios de ensaios em atividades de ensaio de proficiência**
  - **Determina a participação em ensaios de proficiência dos laboratórios acreditados ou se preparando para acreditação**
  - **Determina frequência, tipos de ensaios e documentação de resultados entre outros**

## **Introdução**

### **Documentos importantes**

- **Protocolo internacional harmonizado para ensaio de proficiência em laboratórios analíticos (químicos)**
  - **Esse protocolo harmonizado apresenta requisitos mínimos para as entidades (laboratórios ou outras organizações) que queiram desenvolver e operar programas de ensaios de proficiência, e recomendar tratamento estatístico dos dados relatados**

## **Introdução**

### **Por quê participar em ensaios de proficiência?**

- **Verificar a consistência das análises desenvolvidas**
- **Evidenciar qualidade das análises e competência do laboratório**
- **Troca de informações com laboratórios participantes e laboratório organizador**
- **Avaliação dos métodos analíticos utilizados**
- **Validação de métodos analíticos**
- **Ferramenta para acreditação do laboratório**

## Introdução

### Como selecionar programas de ensaios de proficiência?

- A participação em ensaios de proficiência é uma *aquisição* (ISO/IEC 17025 §4.6) e afeta *diretamente* os resultados do laboratório
- Os laboratórios devem observar:
  - Matrizes e parâmetros relevantes
  - Faixas de concentração relevantes
  - **Rastreabilidade dos valores de referência**
  - Tratamento apropriado dos dados (inclusive estatístico)
  - Avaliação de desempenho consistente

## **Introdução**

### **Tipos de ensaios de proficiência**

- **Programas de comparação de medição**
  - **Mesmo item de ensaio**
- **Programas de ensaios interlaboratoriais**
  - **Subamostras enviadas para cada laboratório**
- **Programas de valor conhecido**
  - **Quantidades conhecidas do(s) mensurando(s)**

---

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**



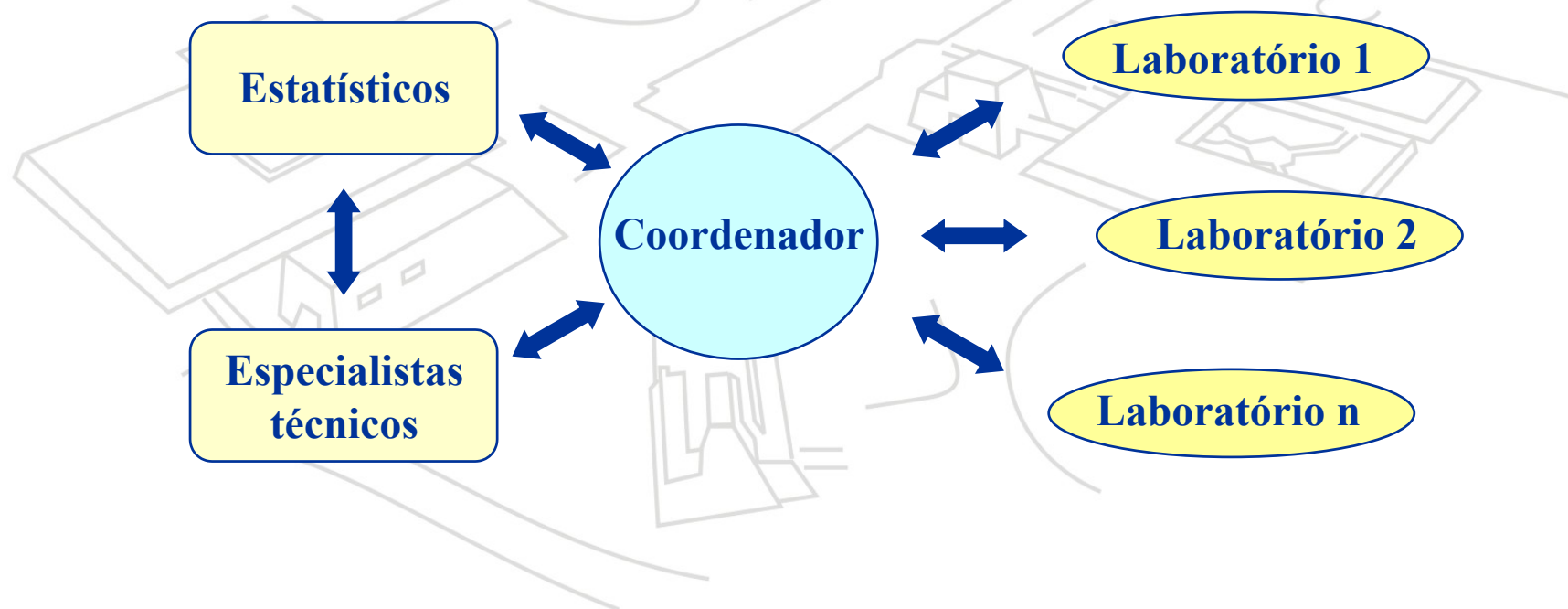
#### **Objetivo**

- **Pretende fornecer um guia para:**
  - **Distinção entre o uso de comparações interlaboratoriais para ensaios de proficiência e para outros propósitos**
  - **O desenvolvimento e a operação de comparações interlaboratoriais para uso em programas de EP**
  - **Seleção e uso de programas de EP por órgãos acreditadores de laboratórios**
  - **Subsídio estatístico para tratamento de dados obtidos em ensaios de proficiência e documentação para operação desses programas**

## A ISO Guia 43 Parte 1

### Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência

#### Estrutura



---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**

#### **Estrutura**

- **Planejamento previamente estabelecido:**
  - **Informações sobre a organização que conduz o programa (coordenador)**
  - **Natureza e propósito do programa**
  - **Informações sobre os laboratórios participantes**
  - **Natureza dos itens de ensaio selecionados**
  - **Descrição da maneira pela qual os itens de ensaio são obtidos, processados, verificados e transportados**

---

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**

#### **Estrutura**

- **Planejamento previamente estabelecido:**
  - **Datas previstas para envio dos dados ao coordenador e envio do relatório aos participantes**
  - **Técnicas de avaliação de desempenho**
  - **O modelo estatístico e as técnicas para análise dos dados a serem utilizados**

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**

#### **Estrutura**

- **Planejamento previamente estabelecido:**
  - **Documentação dos procedimentos para amostragem, seleção aleatória, transporte, recebimento, identificação, rotulagem, armazenamento e manuseio dos itens de ensaio**
  - **Os coordenadores, quando apropriado, devem solicitar detalhes sobre os métodos utilizados, para permitir uso dos resultados dos participantes para comparar e comentar tais métodos**

---

---

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**

#### **Avaliação de desempenho**

- **O coordenador deve ressaltar, quando necessário:**
  - **Desempenho global x expectativa prévias**
  - **Variação nos laboratórios e entre eles e comparação com programas anteriores (quando possível) ou literatura.**
  - **Variação entre métodos e/ou técnicas, se aplicável**

---

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**

#### **Relatórios dos programas**

- **Descrição clara do item de ensaio utilizado incluindo detalhes da preparação, estudos de estabilidade e homogeneidade.**
- **Procedimento para determinação do(s) valor(es) de referência**
- **Evidencia de rastreabilidade e incerteza de qualquer valor de referência**
- **Procedimento para análise estatística dos resultados**
- **Comentário sobre os resultados dos participantes**

---

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 1**

### **Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência**

#### **Confidencialidade & ética**

- **Conhecimento da identidade dos laboratórios pelo menor número de pessoas possível (coordenador)**
- **Qualquer divulgação que revele a identidade de algum laboratório deve ser definida previamente**
- **Laboratórios podem renunciar à confidencialidade para discussão e assistência**

---

---

---

## **A ISO Guia 43 Parte 2**

### **Seleção e uso de programas de ensaio de proficiência por organismos de acreditação de laboratórios**

#### **Objetivo**

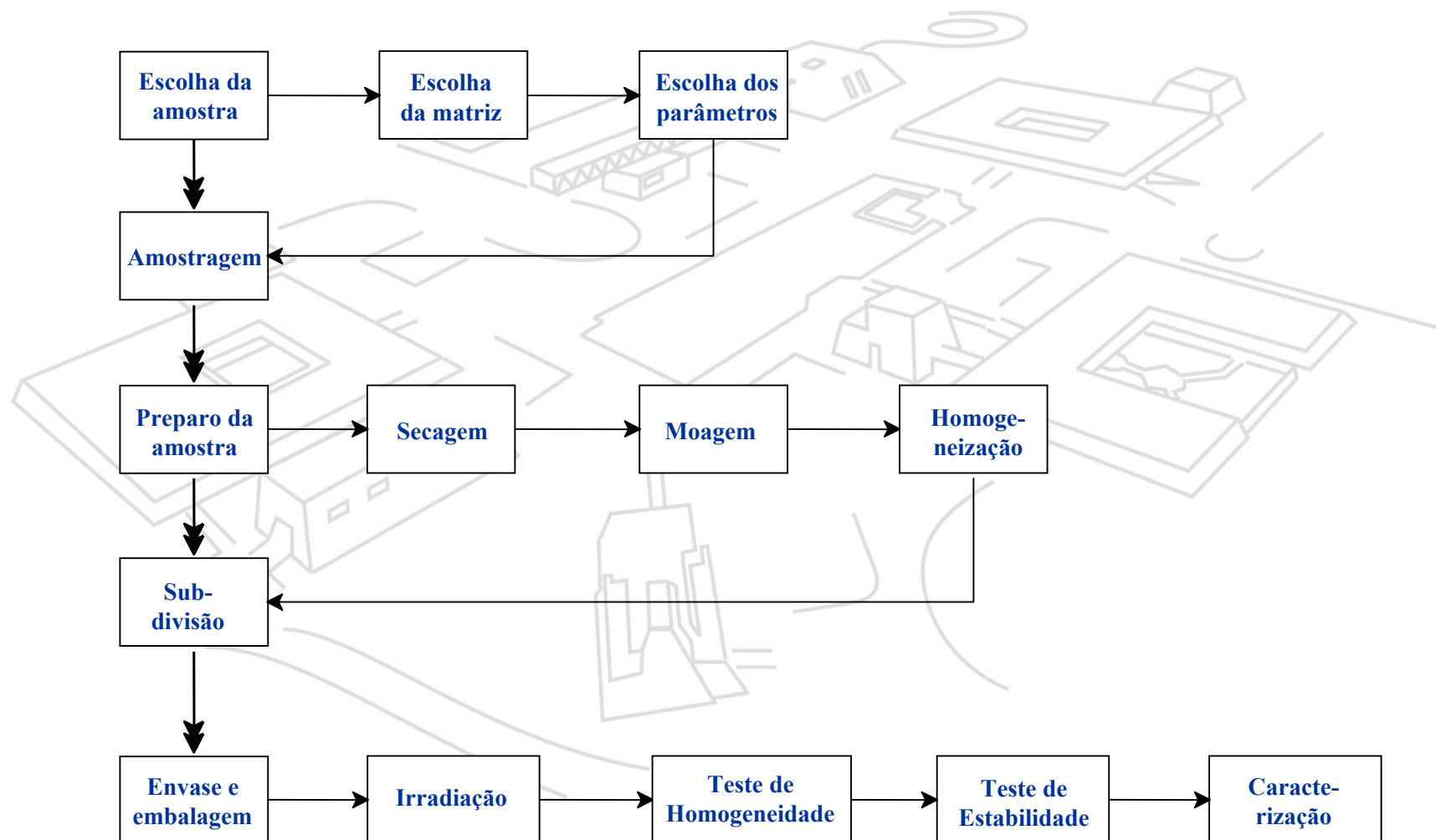
- **Estabelecer um modelo harmonizado para seleção e uso de ensaios de proficiência**
- **Harmonização nacional e internacional visando aceitação dos resultados em várias localizações**
- **Auxiliar no uso dos resultados por organismos acreditadores**

# Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

## Preparo de amostras

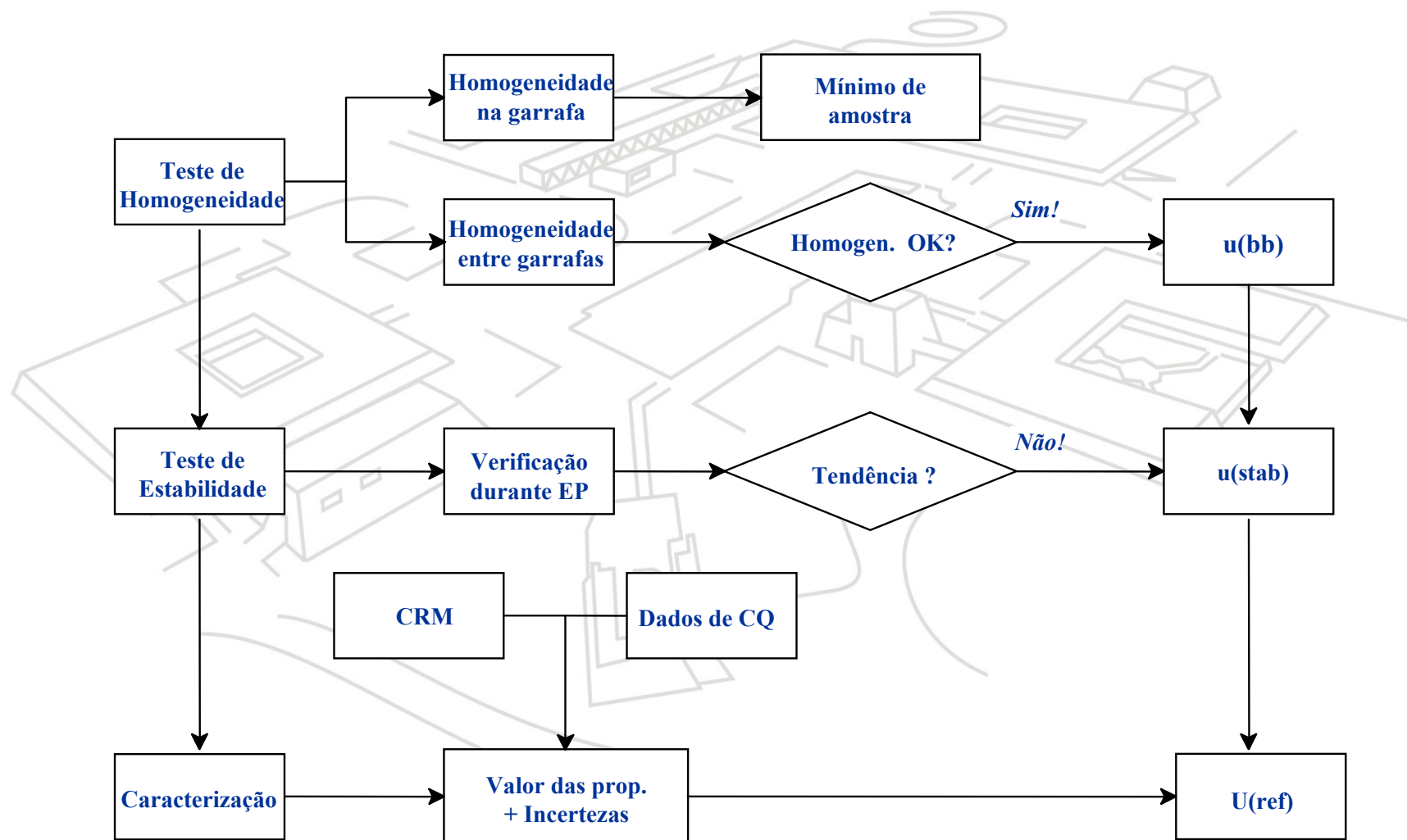


# Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

## Preparo de amostras



## **Análise dos dados**

### **Valor(es) de referência**

- **Formulação**
  - **Adição de uma quantidade conhecida do analito em uma matriz que não o contenha**
    - **Fácil de ser aplicado**
    - **Não simula dificuldades de preparação / recuperação**
    - **Possibilidade de heterogeneidade**

## **Análise dos dados**

### **Valor(es) de referência**

- **Valor atribuído por um laboratório de referência**
  - **Laboratórios de referência analisam amostras e atribuem valores aos parâmetros**
    - **Mais próximo do valor verdadeiro**
    - **Rastreabilidade dos valores ao SI**
    - **Caro**
    - **Atualmente, somente os INM atribuem esses valores**

## **Análise dos dados**

### **Valor(es) de referência**

- **Valor de consenso**
  - **Valor obtido em cada rodada baseado nos resultados dos participantes (média após exclusão de valores discordantes *outliers* ou mediana - *robusta*)**
    - **Econômico**
    - **Aplicável a matrizes naturais**
    - **Susceptibilidade a resultados tendenciosos dos participantes**

## **Análise dos dados**

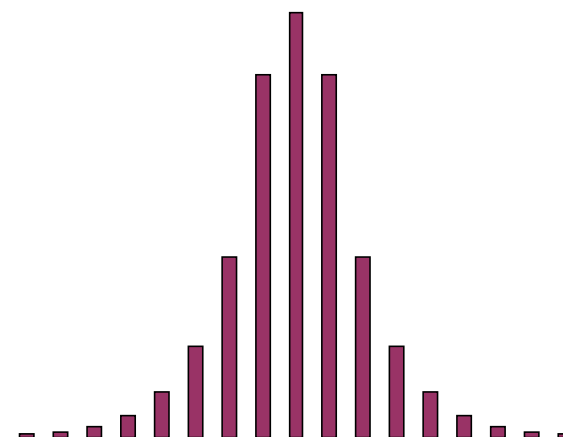
### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **Os resultados, geralmente, precisam de tratamento para melhor avaliação do desempenho dos laboratórios**
- **Objetivo é medir o desvio em relação ao valor de referência e comparar com critérios de desempenho**

## Análise dos dados

### Cálculo de estatística de desempenho

- **Estatística paramétrica**
  - **Distribuição normal**
  - **Sujeita a influências de valores discordantes**
  - **Aplicação de testes para *outliers***
  - **Média e desvio padrão**



## **Análise dos dados**

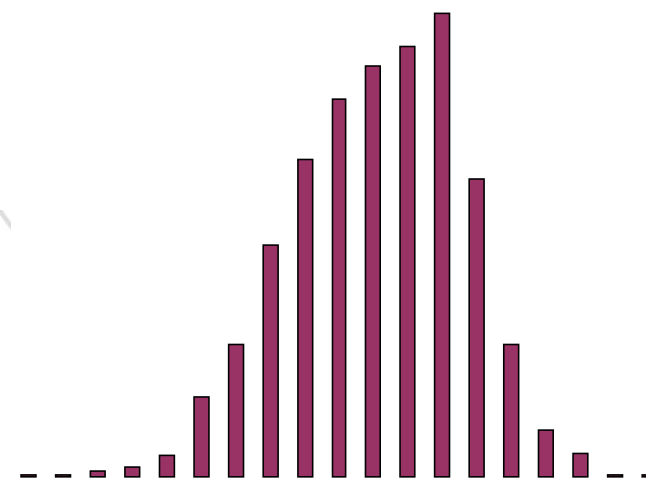
### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **Estatística não paramétrica ou robusta**

- **Distribuição não normal**

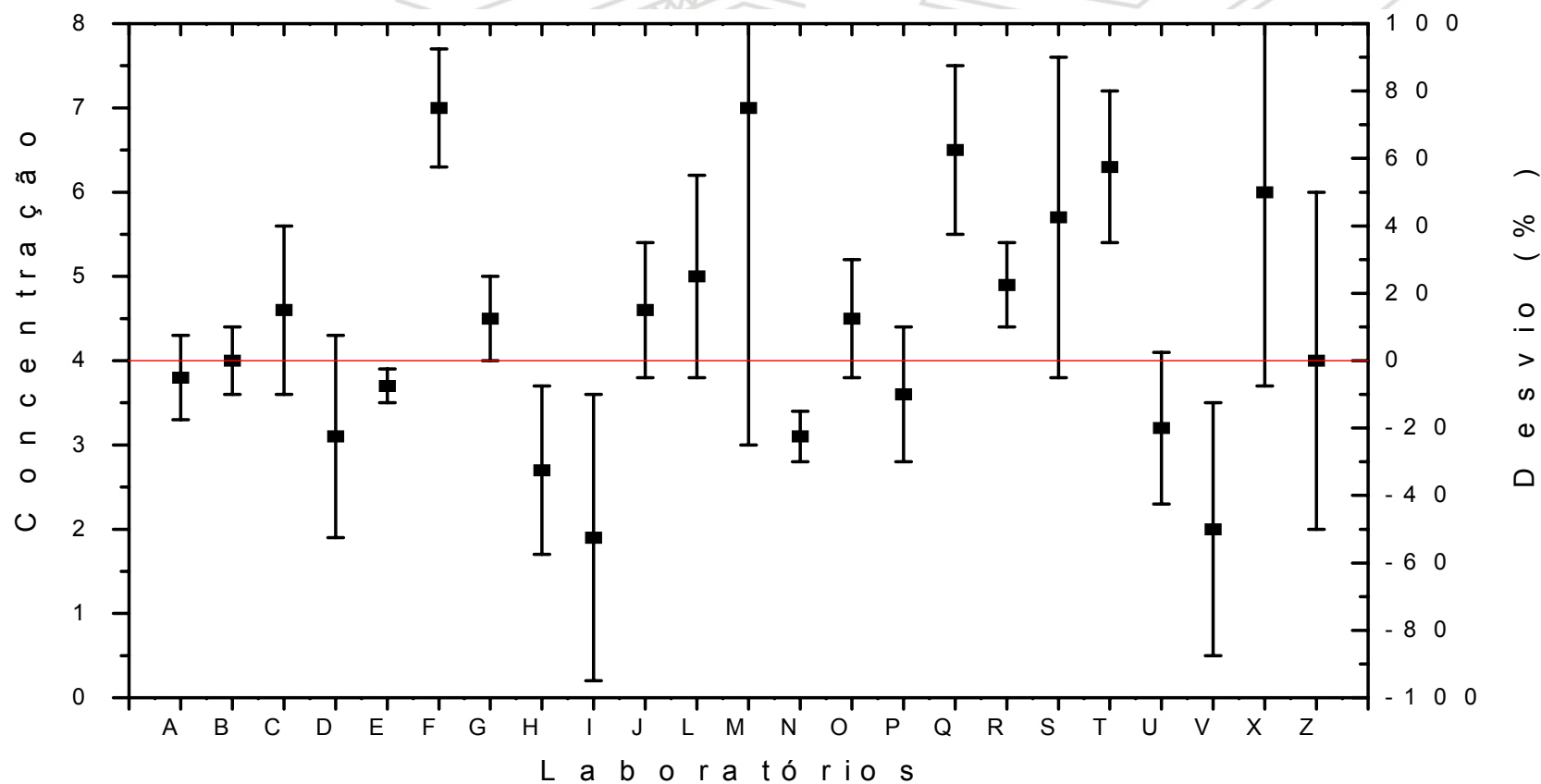
- **Não sujeita a influências de *outliers***

- **Mediana e desvio absoluto da mediana**



## Análise dos dados

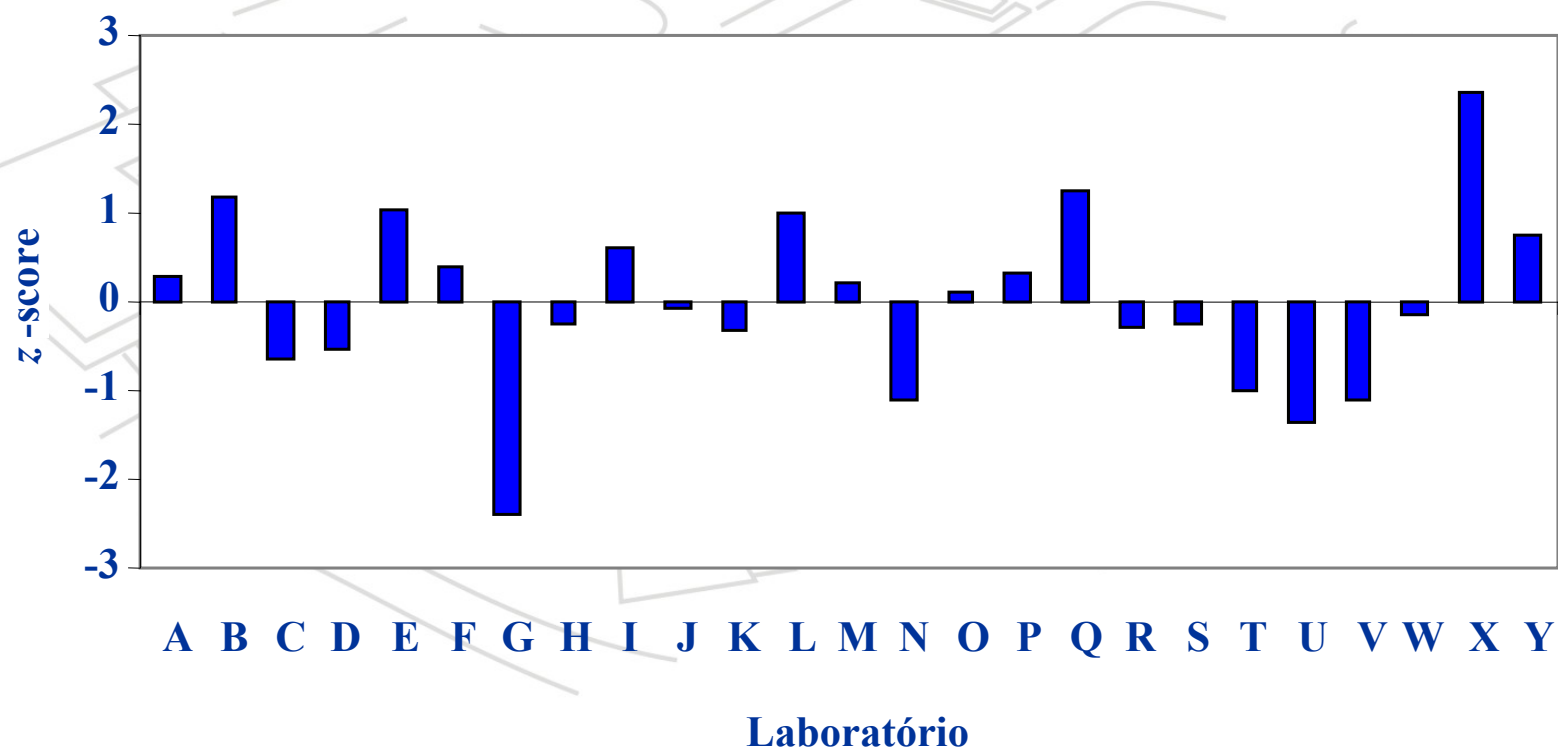
### Cálculo de estatística de desempenho



## Análise dos dados

### Cálculo de estatística de desempenho

Resultados simulados – A performance é satisfatória?



---

---

---

---

---

## **Análise dos dados**

### **Cálculo de estatística de desempenho**

A faint, light-colored illustration of an industrial facility, possibly a factory or power plant, is visible in the background. It shows various structures, pipes, and a central tower-like structure.

- **Métodos normalmente utilizados incluem:**
  - **Diferença**
  - **Diferença percentual**
  - **z-score**
  - **Erro normalizado**

## **Análise dos dados**

### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **Diferença (estimativa de tendência) e diferença percentual:**

$$D = (x - X) \quad \text{e} \quad D = \frac{(x - X)}{X} \times 100\%$$

- **Fácil compreensão**
- **Não considera incertezas de medição**
- **Não estabelece um índice de desempenho**

## **Análise dos dados**

### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **z-score:**

$$z = \frac{x - X}{s}$$

- **Critérios**

$z \leq 2$	<b>satisfatório</b>
$2 < z < 3$	<b>questionável</b>
$z \geq 3$	<b>insatisfatório</b>

## **Análise dos dados**

### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **z-score:**
  - **Indicador de desempenho**
  - **Quantifica o desempenho analítico do participante**
  - **Estimativas de variabilidade**
  - **Problemas de comparabilidade entre ensaios de proficiência**

## **Análise dos dados**

### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **Erro normalizado:**

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

- **Crítérios:**

**$E_n \leq 1$  – satisfatório**

**$E_n > 1$  - insatisfatório**

---

---

---

---

---

## **Análise dos dados**

### **Cálculo de estatística de desempenho**

- **Erro normalizado:**
  - **Indicador de desempenho**
  - **Quantifica o desempenho analítico do participante**
  - **Não apresenta comparabilidade entre ensaios de proficiência**

---

---

---

---

---

---

## **Análise dos dados**

### **Avaliação dos resultados**

- **Avaliação do resultado de uma participação**
  - **Aceita a avaliação do provedor**
  - **Recalcula o indicador de desempenho**
    - **Usa a média e desvio padrão dos participantes que usaram o mesmo método**

---

---

---

---

---

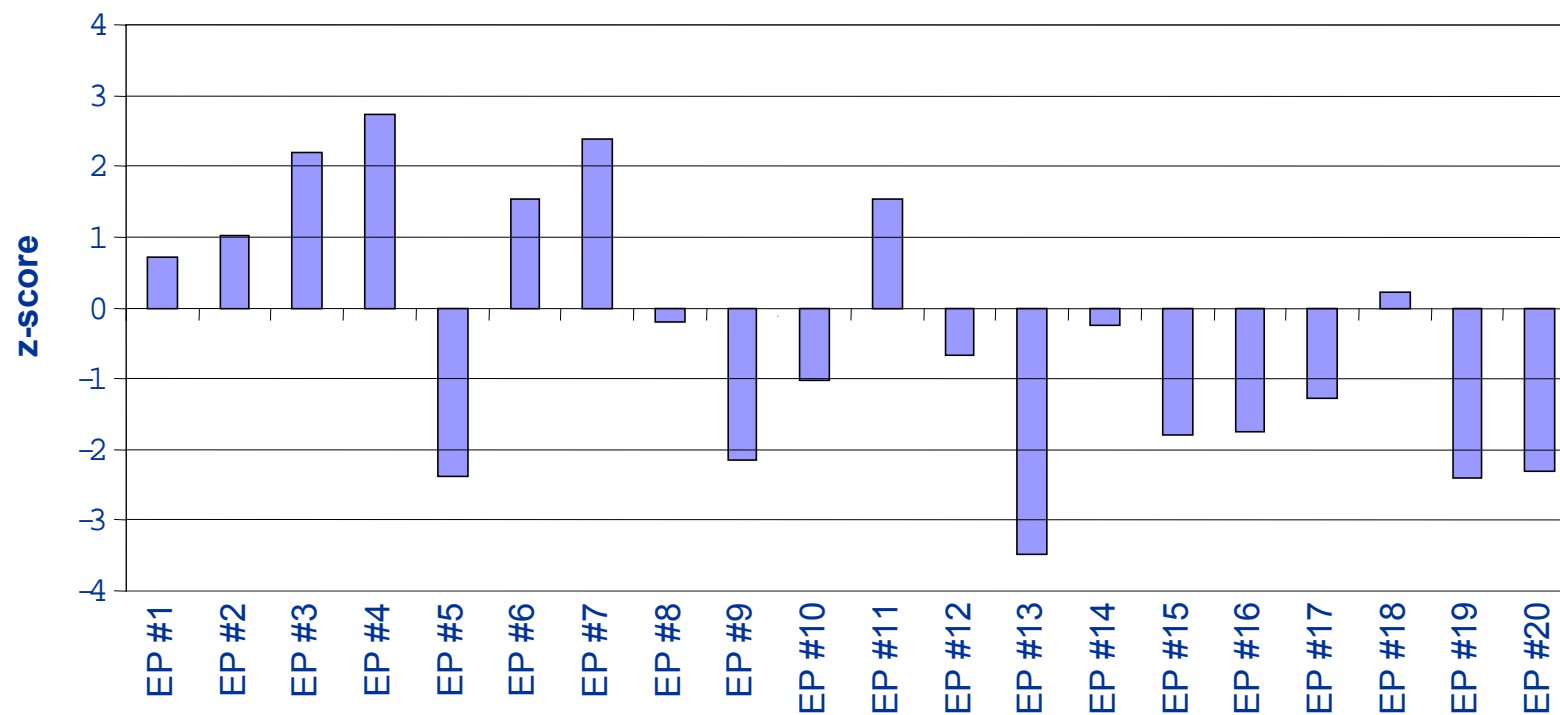
## **Análise dos dados**

### **Avaliação dos resultados**

- **Avaliar histórico das participações**
  - **Laboratório está melhorando ou piorando ?**
  - **Comparar desempenho do laboratório ao longo de várias participações**
    - **z-score depende do desvio padrão da rodada**
    - **Rodadas diferentes não comparáveis**
    - **Provedor utiliza desvio padrão alvo**
    - **Laboratório calcula desvio padrão alvo**

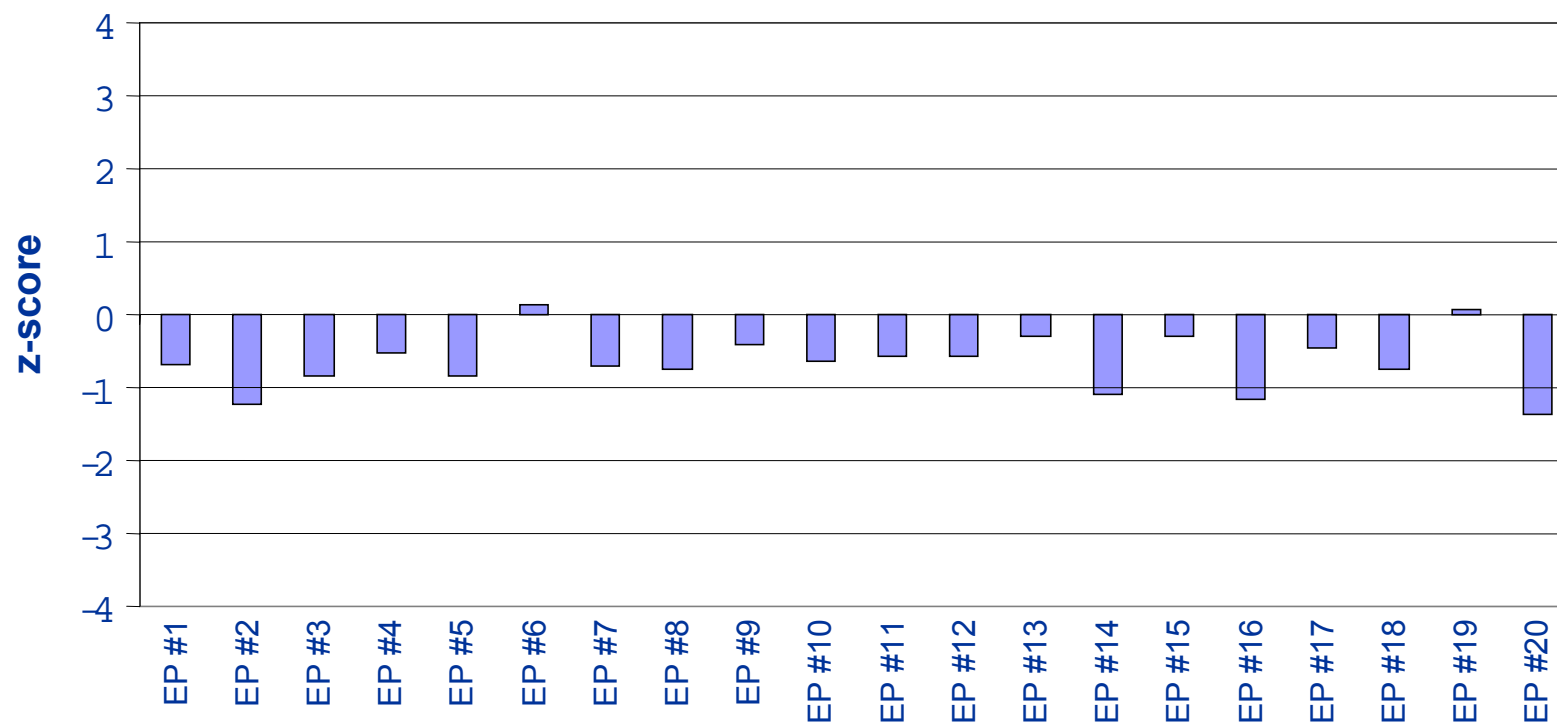
## Análise dos dados

### Avaliação dos resultados



## Análise dos dados

### Avaliação dos resultados



---

---

---

---

---

## **Análise dos dados**

### **Avaliação dos resultados**

- **Capacitação de pessoal**
- **Padrões**
- **Tratamento, armazenamento e manuseio das amostras**
- **Equipamentos**
- **Ambiente**
- **Cálculos e transcrições**

---

---

---

---

## **Estudo de caso**

### **Ensaio de proficiência para determinação de contaminantes em cachaça**

- **A nova legislação para cachaça estipula limites para Cu, Pb, As, carbamato de etila, metanol, entre outros**
- **O Brasil produz aproximadamente 1,3 bilhões de litros de cachaça por ano e exporta apenas 1% deste total**
- **Há necessidade de uma inserção maior do produto no mercado externo, que demanda rigoroso controle do produto**
- **Não existe um material de referência para controle de qualidade analítico para cachaça**
- **O Inmetro organizou em 2004 e 2005 EPs para determinação destes contaminantes em cachaça e as amostras utilizadas tiveram os valores certificados**

---

---

---

---

---

## **Estudo de caso**

### **Ensaio de proficiência para determinação de contaminantes em cachaça**

- **Amostras preparadas a partir de produto comercial**
  - **Fortificação até as concentrações desejadas (legislação)**
  - **Estudo de homogeneidade**
  - **Estudo de estabilidade**
  
- **Valor de referência atribuído pelo Inmetro**

**Ensaio de Proficiência em  
Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada**



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

---

---

---

---

---

---

---

---

**Estudo de caso**

**Ensaio de proficiência para determinação de contaminantes em cachaça**

---

---

---

---

---

## **Estudo de caso**

### **Ensaio de proficiência para determinação de contaminantes em cachaça**

- **32 laboratórios participantes**
  - **Valores de referência atribuído pelo Inmetro**
  - **Avaliação de desempenho feita por z-score**
  - **Reunião para discussão dos resultados**

## **Estudo de caso**

### **Ensaio de proficiência para determinação de contaminantes em cachaça**

**Valores de referência e incerteza associada, obtidos pela  
Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro**

<b>Analito</b>	<b>Valor de referência</b>	<b>Incerteza expandida</b>	<b>Técnica</b>
Cu	1,910 mg x L <sup>-1</sup>	0,013 mg x L <sup>-1</sup>	ICP-MS
As	0,101 mg x L <sup>-1</sup>	0,0016 mg x L <sup>-1</sup>	ICP-MS
Pb	0,195 mg x L <sup>-1</sup>	0,0019 mg x L <sup>-1</sup>	ICP-MS

# Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

## Estudo de caso

### Valores Reportados para Cobre (Cu) mg.L<sup>-1</sup>

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP1.2/01	1,63	-	-	1,63	Colorimetria
PEP1.2/02	1,55	-	-	1,55	ICP-OES
PEP1.2/03	1,90	1,91	1,93	1,91	AAS
PEP1.2/04	2	-	-	2	AAS
PEP1.2/05	1,4755	1,5266	1,4767	1,4929	HR-ICPMS
PEP1.2/06	1,74	1,74	1,74	1,74	Colorimetria
PEP1.2/07	2,091	-	-	2,091	GFAAS
PEP1.2/08	2,014	1,988	2,025	2,009	ICP-OES
PEP1.2/09	2,195	2,093	2,188	2,158	ICP-MS
PEP1.2/12	1,3821	1,3967	1,4095	1,3961	FAAS
PEP1.2/13	1,83	1,84	1,84	1,84	FAAS
PEP1.2/14	1,89	-	-	1,89	Colorimetria
PEP1.2/15	2,065	2,110	2,282	2,152	AAS
PEP1.2/17	1,8	1,8	-	1,8	Colorimetria
PEP1.2/18	1,73	1,745	1,748	1,741	AAS
PEP1.2/19	1,635	1,6	1,6	1,612	AAS
PEP1.2/21	1,71	1,7	1,7	1,70	ICP-OES
PEP1.2/22	1,766	1,748	1,724	1,746	AAS
PEP1.2/26	2,03	2,04	2,00	2,02	ICP-OES
PEP1.2/27	0,2158	0,2145	-	0,2152	ICP-OES
PEP1.2/28	2,646	-	-	2,646	AAS
PEP1.2/29	1,96	-	-	1,96	Colorimetria
PEP1.2/31	2,02	1,99	2,02	2,01	AAS
PEP1.2/32	2,01	2	2,01	2,01	FAAS

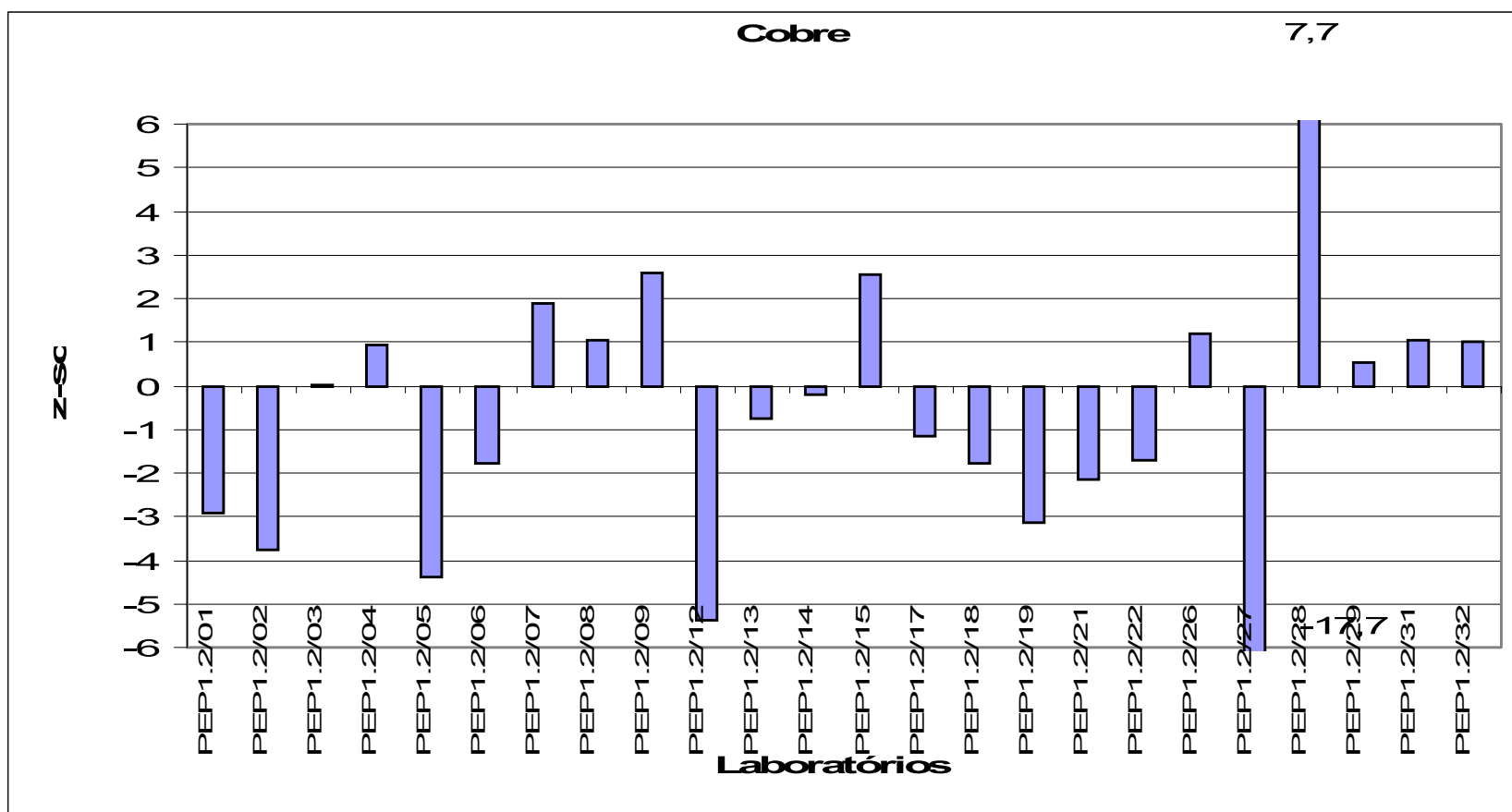
# Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

## Estudo de caso

z-scores – Valor de Referência do Inmetro e CV de 5%



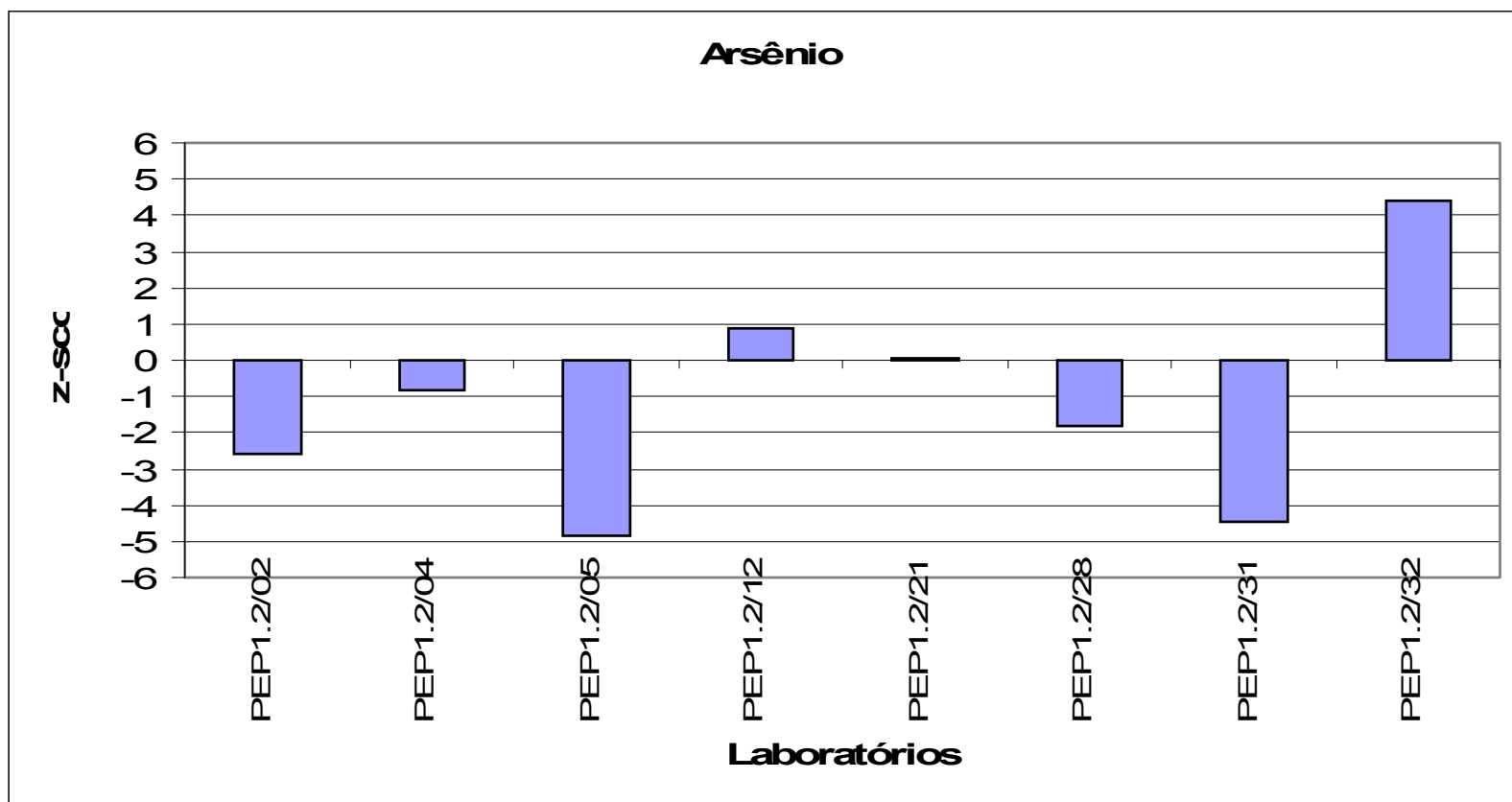
## Estudo de caso

### Valores Reportados para Arsênio (As) mg.L<sup>-1</sup>

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP1.2/02	0,088	-	-	0,088	ICP-OES
PEP1.2/04	0,0877	0,1067	0,0966	0,0970	AAS
PEP1.2/05	0,0788	0,0738	0,077	0,0765	HR-ICPMS
PEP1.2/12	0,105304	0,105836	0,10532	0,10549	AAS
PEP1.2/21	0,1029	0,1005	0,1003	0,1012	ICP-OES
PEP1.2/28	0,092	-	-	0,092	AAS
PEP1.2/31	0,0787	0,0775	0,0794	0,0785	ICP-MS
PEP1.2/32	0,125	0,126	0,119	0,123	AAS

## Estudo de caso

**z-scores – Valor de Referência do Inmetro e CV de 5%**



## Estudo de caso

### Valores Reportados para Chumbo (Pb) mg.L<sup>-1</sup>

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP1.2/02	0,086	-	-	0,086	ICP-OES
PEP1.2/03	0,1688	0,1833	0,2374	0,1965	AAS
PEP1.2/04	0,3767	0,382	0,379	0,379	AAS
PEP1.2/05	0,2097	0,2119	0,2107	0,2108	HR-ICPMS
PEP1.2/07	0,2006	-	-	0,2006	AAS
PEP1.2/09	0,2166	0,2004	0,1980	0,2050	ICP-MS
PEP1.2/12	0,1739	0,1457	0,1499	0,1565	AAS
PEP1.2/15	0,1	0,102	0,097	0,0997	AAS
PEP1.2/21	0,152	0,1528	0,1673	0,1574	ICP-OES
PEP1.2/22	0,18305	0,18342	0,17716	0,18121	AAS
PEP1.2/27	0,0276	0,0285	-	0,0280	ICP-OES
PEP1.2/28	0,239	-	-	0,239	AAS
PEP1.2/31	0,151	0,15	0,15	0,150	ICP-MS
PEP1.2/32	0,194	0,197	0,203	0,198	AAS

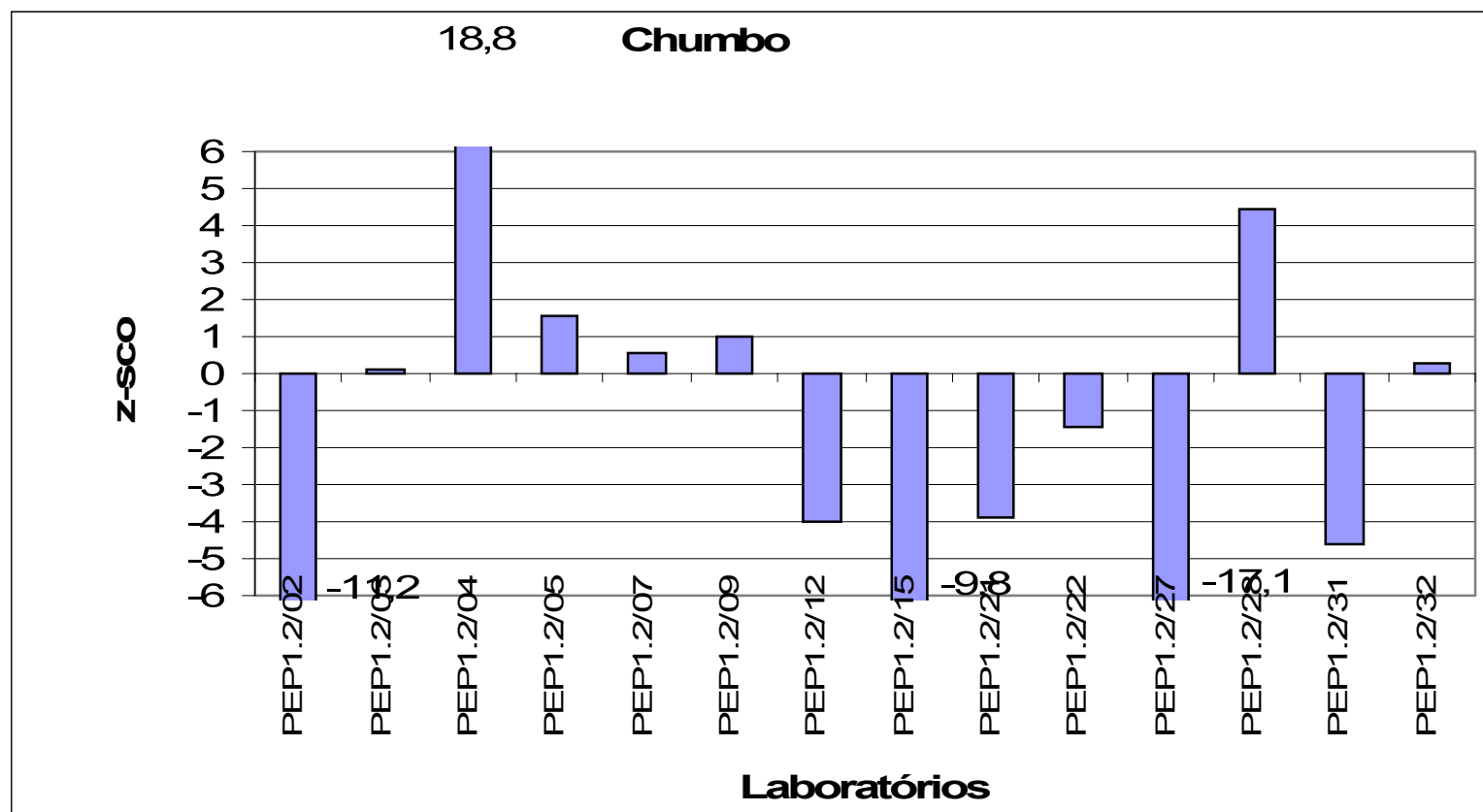
# Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

## Estudo de caso

z-scores – Valor de Referência do Inmetro e CV de 5%



## Estudo de caso

### Ensaio de proficiência para determinação de contaminantes em cachaça

#### Comparação dos valores de referência com a média dos resultados dos participantes

Analito	Valor de referência	Incerteza expandida	Média dos Laboratórios	Desvio (%)	Técnica
Cu	1,910 mg x L <sup>-1</sup>	0,013 mg x L <sup>-1</sup>	1,805 mg x L <sup>-1</sup>	-5,5	ICP-MS
As	0,101 mg x L <sup>-1</sup>	0,0016 mg x L <sup>-1</sup>	0,095 mg x L <sup>-1</sup>	-9,0	ICP-MS
Pb	0,195 mg x L <sup>-1</sup>	0,0019 mg x L <sup>-1</sup>	0,178 mg x L <sup>-1</sup>	-5,8	ICP-MS

## **Conclusões (1)**

- **Aumento da importância de EP como ferramenta da garantia da qualidade analítica**
- **Importante para o laboratório a compreensão do escopo e disponibilidade de EP nas áreas de seu interesse, permitindo decisões adequadas**
- **Laboratórios necessitam desenvolver conhecimentos no entendimento de EP, seu objetivo e como os dados devem ser usados e avaliados**
- **Os EP escolhidos devem se aproximar da realidade dos laboratórios**

---

---

---

---

## **Conclusões (2)**

- **Na avaliação de desempenho deve ser levado em conta o contexto em que o laboratório está envolvido e não apenas o resultado em um único EP**
- **O desempenho ao longo do tempo deve ser avaliado sempre que possível**
- **O laboratório deve desenvolver seus conhecimentos no tratamento estatístico dos EP**
- **Sempre que possível manter contato com o provedor e com outros participantes para obter maior entendimento dos resultados dos EP**

# Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada



Ministério do Desenvolvimento  
Indústria e Comércio Exterior

## Maiores informações

[www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br)

[dquim@inmetro.gov.br](mailto:dquim@inmetro.gov.br)

[toaraujo@inmetro.gov.br](mailto:toaraujo@inmetro.gov.br)