Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Água - 3ª Rodada Medição de Metais em Água Mineral

Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ÁGUA – 3ª RODADA

MEDIÇÃO DE METAIS EM ÁGUA MINERAL

RELATÓRIO FINAL - Nº 001/2010

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

INMETRO

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial – Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias
RJ – Brasil – CEP: 25250-020
E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Damares da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Lindomar Augusto dos Reis (Inmetro/Dimci/Dquim)
Marcia da Silva Rocha (Inmetro/Dimci/Dquim)
Monique G. Mello (Inmetro/Dimci/Dquim)
Renata Souza e Silva (Inmetro/Dimci/Dquim)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)

16/Abril/2010

ÍNDICE

1. Introdução 2
2. Objetivos 3
3. Preparação do Item de Ensaio 3
4. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio 3
4.1. Caracterização 4
4.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização 5
4.3. Homogeneidade 5
4.4. Incerteza da Homogeneidade 9
4.5. Estabilidade 10
4.6. Incerteza da Estabilidade 14
4.7. Estimativa da Incerteza do Item de Ensaio 15
5. Análise Estatística 16
5.1. Índice z 16
5.2. Erro Normalizado 16
6. Resultados e Avaliação do Desempenho 17
6.1. Técnicas empregadas pelos laboratórios na análise do analitos. 17
6.2. Resultados dos Laboratórios 19
6.2.1. Bário 19
6.2.2. Cálcio 26
6.2.3. Estrôncio 33
6.2.4. Magnésio 38
6.2.5. Potássio 45
6.2.6. Sódio 52
7. Conclusão 59
8. Laboratórios Participantes 61
9. Referências Bibliográficas 64

1. Introdução

A participação de laboratórios em ensaios de proficiência (EP) é de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho.

Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios: avaliação do desempenho do laboratório e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado, e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional. Recentemente o *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), através do *Comité consultatif pour la quantité de matière* (CCQM), ressaltou a importância da participação em ensaios de proficiência para a garantia da qualidade das análises químicas. Além disso, o CCQM recomenda que as instituições que coordenam ensaios de proficiência utilizem amostras que tenham valores de referência para os analitos a serem estudados, para garantir que o valor ao qual os laboratórios serão comparados não seja influenciado por resultados inexatos de laboratórios participantes. Outra vantagem desse modelo é a facilidade de se garantir a rastreabilidade dos valores de referência ao Sistema Internacional de Unidades (SI).

Os metais analisados neste ensaio fazem parte dos parâmetros considerados essenciais para avaliar a potabilidade e classificação de águas minerais. A concentração dos analitos bário (Ba) e estrôncio (Sr) nas amostras encontram-se em níveis de traço e representa um desafio para os laboratórios participantes uma vez que a análise de metais nestas concentrações são susceptíveis à contaminação além de requererem métodos de análises mais sensíveis.

Seguindo as recomendações do CCQM, o Labin/Dquim atribuiu valores de referência aos analitos de interesse realizando medições com resultados rastreáveis ao SI através de uma cadeia ininterrupta de comparações com materiais de referencia certificados (MRC).

Este relatório apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do EP para análise de metais alcalinos e alcalinos terrosos em água mineral.

2. Objetivos

O objetivo deste ensaio de proficiência é fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência nos ensaios de análise de metais em água, utilizando suas metodologias de rotina. Este EP também contribui para:

- monitorar o desempenho contínuo dos laboratórios de análise de metais em água mineral;
- aumentar a confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes.

3. Preparação do Item de Ensaio

O Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro preparou o item de ensaio a partir de amostras de água mineral disponíveis comercialmente. Todo material utilizado no preparo das amostras foi descontaminado com ácido nítrico 10% por 24h e secos em estufa a 50℃. As amostras foram misturada s, acidificadas e homogeneizadas por 24h em um frasco de polietileno de alta densidade de 50L. A concentração final de ácido nas amostras era de aproximadamente 2% (v/v) (foi utilizado ácido nítrico de elevado grau de pureza, além disso, o mesmo ainda foi purificado utilizando um sistema de subdestilação). Após esta etapa o material de referência foi envasado em fracos de polietileno de alta densidade contendo aproximadamente 100 mL da solução. Este tipo de frasco reduz significativamente a perda de água e contribuem para a estabilidade das amostras. Cada frasco foi devidamente identificado, de acordo com a ordem de envase das amostras.

4. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Para os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta duração, as amostras foram selecionadas aleatoriamente, como recomendando pela ISO GUIDE 35:2006. Todas as soluções utilizadas nestes estudos foram preparadas gravimetricamente. Nas medições foram empregados materiais de referência certificados (MRC) para preparar as curvas de calibração, sendo estas compostas de seis pontos eqüidistantes. Os analitos foram analisados separadamente, ou seja, as condições do método foram otimizadas distintamente para cada metal. Para o controle de qualidade das análises foram utilizadas amostras controle de MRC.

Os seguintes MRC foram utilizados nas análises:

- Bário (Ba) – NIST3104a;
- Cálcio (Ca) – NIST 3109a;
- Estrôncio (Sr) – NIST3153a
- Magnésio (Mg) – NIST 3131a;
- Potássio (K) – NIST 3141a;
- Sódio (Na) – NIST3152a;
- SRM 1643e – elementos traços em água (NIST).

4.1. Caracterização

A caracterização é o processo que determina os valores de um MR como parte do processo de certificação. O processo de caracterização provê valores das propriedades a serem quantificadas e em certificação de lotes, a caracterização se refere aos valores de propriedade do lote [1,2].

Para sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), a caracterização do MR foi feita a partir da combinação dos resultados obtidos pelas técnicas de espectrometria de emissão atômica e espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para a combinação dos resultados foi considerada a média ponderada dos resultados obtidos pelas duas técnicas.

Bário (Ba) e estrôncio (Sr), em virtude da baixa concentração, foram quantificados utilizando apenas a técnica de ICP-OES.

Para o estudo de caracterização foram escolhidas aleatoriamente do lote preparado três garrafas. De cada garrafa, foram retiradas duas alíquotas independentes e analisadas em condições de repetitividade com sete leituras cada.A Tabela 1 apresenta o resultado da caracterização, e sua respectiva incerteza padrão, para os analitos Ba, Ca, Mg, Na, K e Sr no material de referência de água mineral.

Tabela 1: Resultados do estudo de caracterização.

Analito	Concentração (mg/kg)	Incerteza padrão Combinada da Caracterização (u_c)
Ba	0,02120	0,00021
Ca	16,77	0,12
Mg	9,460	0,063
Na	1,060	0,005
K	1,240	0,006
Sr	0,01840	0,00014

A massa específica do material de referência foi determinada pelo Laboratório de Fluídos da Divisão de Metrologia Mecânica da Diretoria de Metrologia Cientifica do Inmetro. Foram analisadas três amostras, selecionada aleatoriamente, do lote produzido na faixa de temperatura de 18 ºC a 25 ºC. Na Tabela 2 encontram-se os valores de referência para o MR, com suas respectivas incertezas expandida e fator de abrangência.

Tabela 2: Valores de referência da massa específica do MR para metais em água mineral.

Valores de Referência			
Temperatura (ºC)	Massa específica (g/cm3)	Incerteza Expandida (g/cm3)	k
18,00	1,01026	0,00006	2,006
20,00	1,00979	0,00006	2,006
22,00	1,00928	0,00006	2,006
25,00	1,00864	0,00006	2,006

4.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização

O modelo utilizado para estimar a incerteza associada com a caracterização levou em consideração a incerteza dos padrões de calibração, as diluições dos padrões e amostras, a repetitividade do método utilizado e da curva de calibração. A Figura 1 representa esquematicamente as principais fontes de incertezas consideradas.

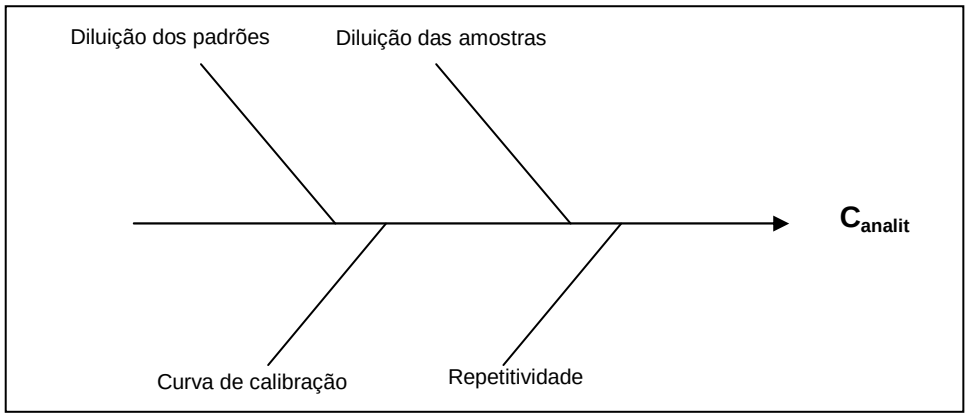

Figura 1: Diagrama de Ishikawa indicando as fontes de incerteza para o estudo de caracterização.

4.3. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do lote do material estudado [1,2]. Os resultados do estudo de homogeneidade foram avaliados de acordo com a NIE-DIMCI-031 do Inmetro. Como documento suplementar foi utilizado a ISO Guide 35 [1].

Para este estudo, foram selecionadas aleatoriamente vinte e quatro garrafas do lote produzido. Nos estudos de homogeneidade para Na e K, foi empregada a técnica de espectrometria de emissão atômica, enquanto que para cálcio (Ca) e magnésio (Mg) foi utilizada a espectrometria de absorção atômica. Para Ba e Sr, o estudo foi realizado com o emprego da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.

As amostras foram analisadas em ordem aleatória e para cada amostra foram realizadas cinco leituras. Amostras controle foram utilizadas para avaliar e corrigir a deriva do equipamento, de acordo com a ASTM E826 [2]. Nas Figuras de 2 a 7 são apresentados os resultados dos estudos de homogeneidade para os analitos avaliados no ensaio. Os resultados foram normalizados com relação à média de todas as amostras, para cada analito.

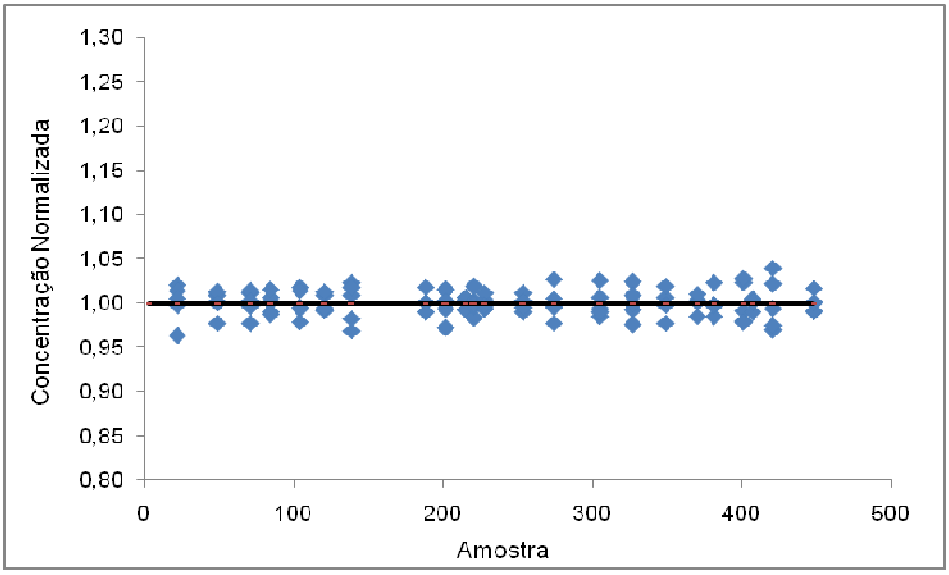

Figura 2. Dispersão dos resultados do estudo de homogeneidade para Bário

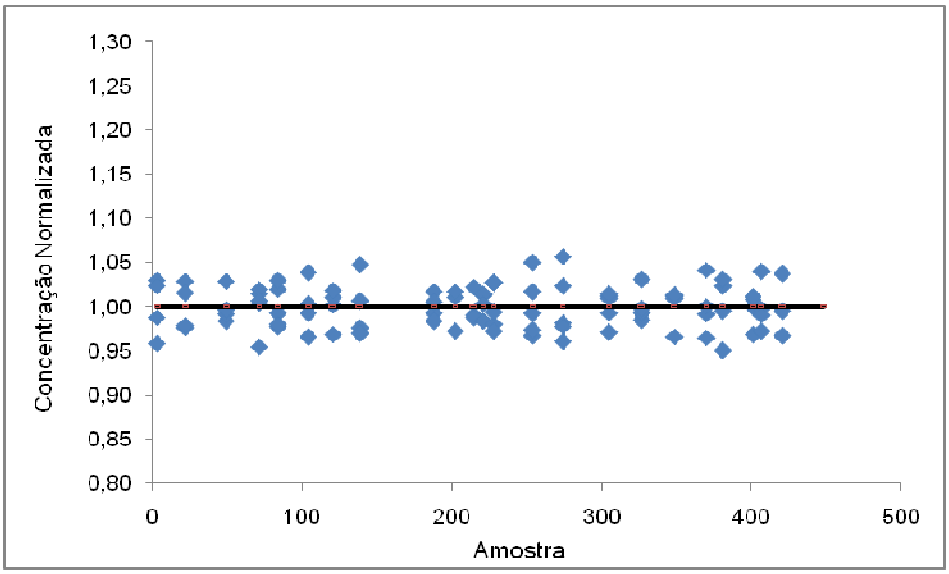

Figura 3. Dispersão dos resultados do estudo de homogeneidade para Cálcio.

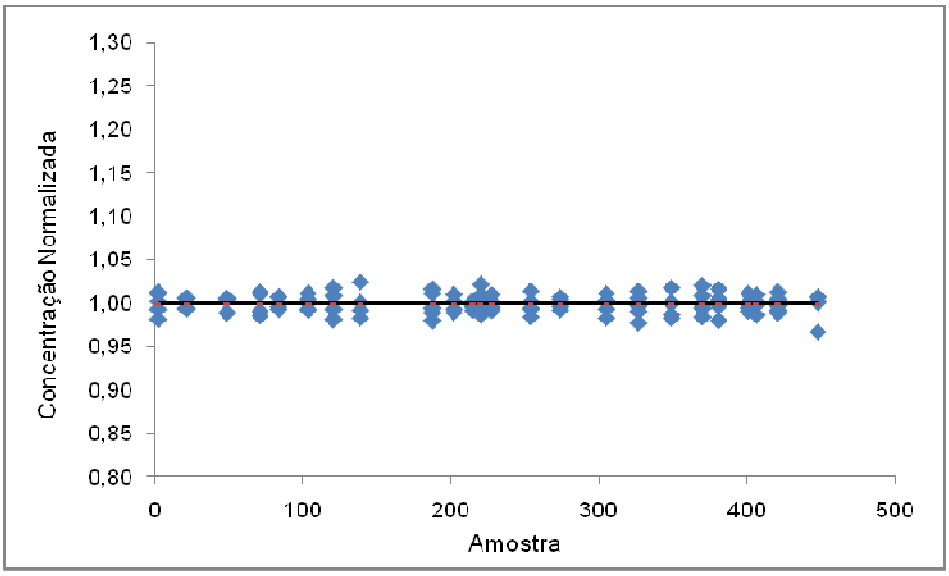

Figura 4. Dispersão dos resultados do estudo de homogeneidade para Estrôncio.

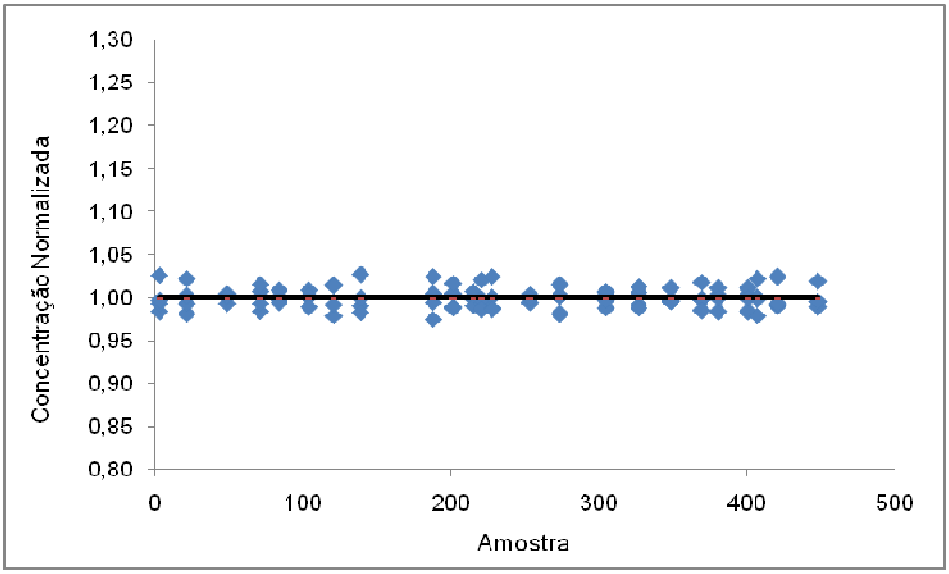

Figura 5. Dispersão dos resultados do estudo de homogeneidade para Magnésio.

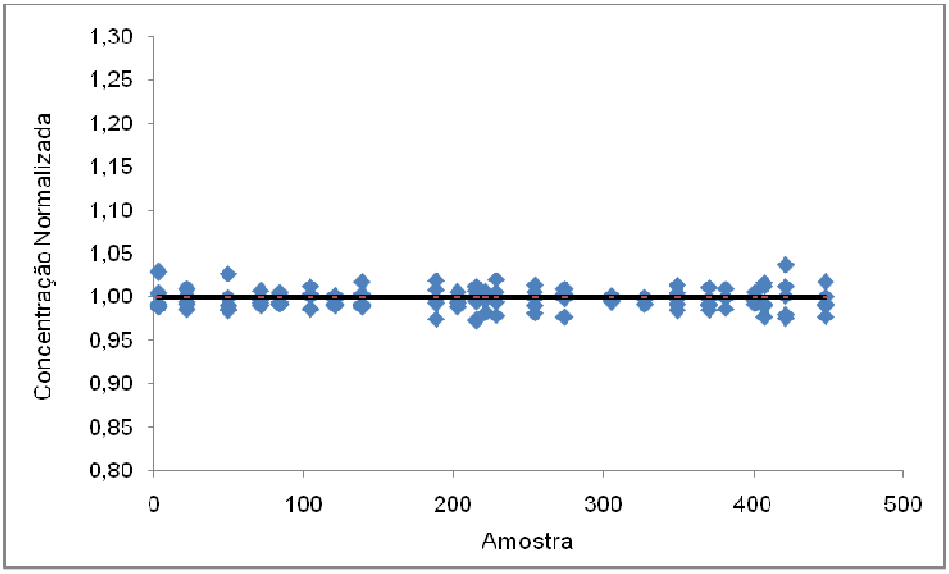

Figura 6. Dispersão dos resultados do estudo de homogeneidade para Potássio.

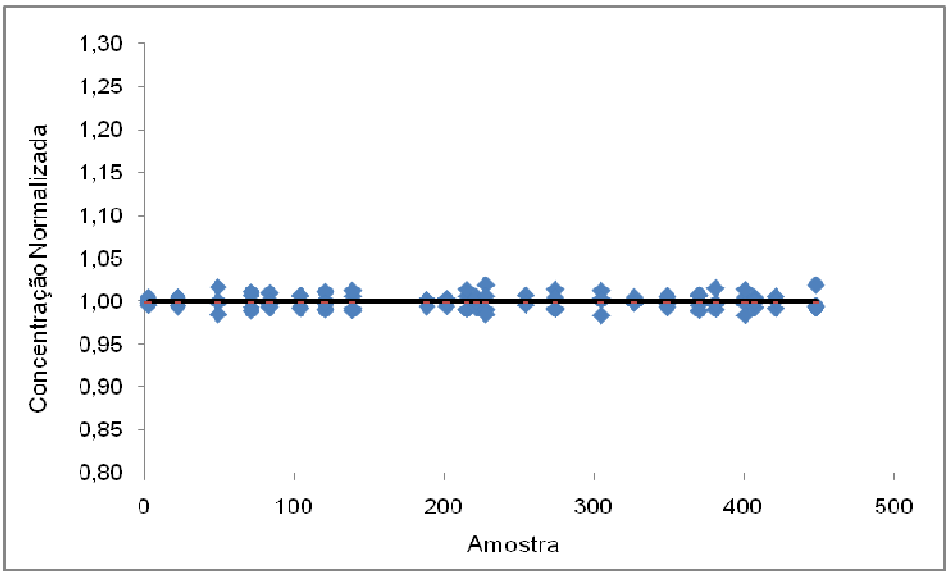

Figura 7. Dispersão dos resultados do estudo de homogeneidade para Sódio.

Nas Tabelas de 3 a 8 são apresentados os resultados do teste estatístico análise de variância (ANOVA) utilizado na análise da homogeneidade do material.

Tabela 3. ANOVA para verificação da homogeneidade do analito Bário.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	7,33949E-06	21	3,495E-07
Dentro dos grupos	1,406E-05	110	1,2782E-07
Total		131	

Tabela 4. ANOVA para verificação da homogeneidade do analito Cálcio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	4,432620566	22	0,20148275
Dentro dos grupos	12,12224995	75	0,16163
Total		97	

Tabela 5. ANOVA para verificação da homogeneidade do analito Estrôncio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	2,15173E-06	23	9,3554E-08
Dentro dos grupos	7,30851E-06	120	6,0904E-08
Total		143	

Tabela 6: ANOVA para verificação da homogeneidade do analito Magnésio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	0,531338979	23	0,02310169
Dentro dos grupos	1,115045108	72	0,01548674
Total		95	

Tabela 7. ANOVA para verificação da homogeneidade do analito Potássio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	0,007463354	23	0,00032449
Dentro dos grupos	0,028239051	96	0,00029416
Total		119	

Tabela 8. ANOVA para verificação da homogeneidade do analito Sódio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	0,002384231	23	0,00010366
Dentro dos grupos	0,007229911	72	0,00010042
Total		95	

A partir dos dados apresentados nas Tabelas de 3 a 8 foram calculadas as incertezas referente à homogeneidade do material conforme descrito no item 4.4.

4.4. Incerteza da Homogeneidade

A incerteza da homogeneidade (u_h) é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas (MQ_{entre}) e dentro das garrafas (MQ_{dentro}), que é fornecido pelo teste de análise de variância [1]. Quando MQ_{entre} as garrafas (amostras) for maior que MQ_{dentro} das garrafas (amostras), incerteza (u_{entre}), neste caso é equivalente ao desvio padrão entre as garrafas (s_{entre}), que é calculado pela Equação 1:

$$u_{entre} = s_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (1)$$

Onde:

n representa o número de replicatas das garrafas (amostras).

Para os casos em que MQ_{entre} as garrafas (amostras) for menor que MQ_{dentro} das garrafas (amostras), a Equação 2 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza inerente à homogeneidade:

$$u_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} . \sqrt[4]{\frac{2}{df_{dentro}}} \quad (2)$$

Onde:

df_{dentro} representa o número de graus de liberdade de MQ_{dentro}.

Para este estudo foram calculadas as incertezas associadas à homogeneidade utilizando ambas equações, sendo levada em consideração a de maior valor obtido.

A contribuição percentual (%H) da incerteza da homogeneidade é expressa pela Equação 3:

$$(\%H) = \frac{u_{homogeneidade}}{Concentração_{caracterização}} x100 \quad (3)$$

Tabela 9. Incerteza referente aos estudos de homogeneidade.

Analito	Incerteza da homogeneidade (u_h)	(%H)
Ba	0,0002	0,87
Ca	0,10	0,67
Na	0,0032	0,29
Mg	0,0047	0,48
K	0,044	0,38
Sr	0,0001	0,41

As amostras do lote produzido do material de referência avaliadas para este ensaio de proficiência possuem um grau de heterogeneidade menor de 0,50% para Na, Mg, K e Sr. Para Ba e Ca o grau de heterogeneidade foi menor que 1%. Em todos os casos esse percentual é aceitável para o tipo de matriz estudada.

4.5. Estabilidade

A estabilidade está definida segundo a ISO Guia 30 [3] como sendo a capacidade do MR em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado nas condições especificadas e visando identificar se há uma repetitividade em medições da amostra ao longo do tempo.

As amostras do MR produzido foram armazenadas a 50°C para simular as condições de transporte. A perda de água por transpiração através das paredes da garrafa utilizada para envasar o MR é uma das principais fontes que podem influenciar na estabilidade de MR para metais em amostras de água. Sendo assim, o estudo de estabilidade de curta duração serviu também para avaliar, qualitativamente, a estabilidade do material quando armazenado a 20℃, uma vez que nesta temperatura espera-se que a perda de água por transpiração seja muito menor.

Para os estudos de estabilidade foi utilizado o modelo isochronous [1], no qual as garrafas selecionadas foram armazenadas a 50ºC. A cada semana duas amostras eram pesadas e armazenadas em uma estufa na temperatura de estudo. Na oitava semana as amostras foram retiradas da estufa e foi aguardado o equilíbrio térmico das mesmas com a temperatura do laboratório. Em seguida, as amostras foram pesadas e analisadas. Para cada ponto de tempo foram analisadas duas amostras em duplicata, com sete leituras.

Na Figura 8 são apresentados os dados para perda de massa por transpiração em função do tempo para as amostras do MR submetidas ao estudo de estabilidade de curta duração.

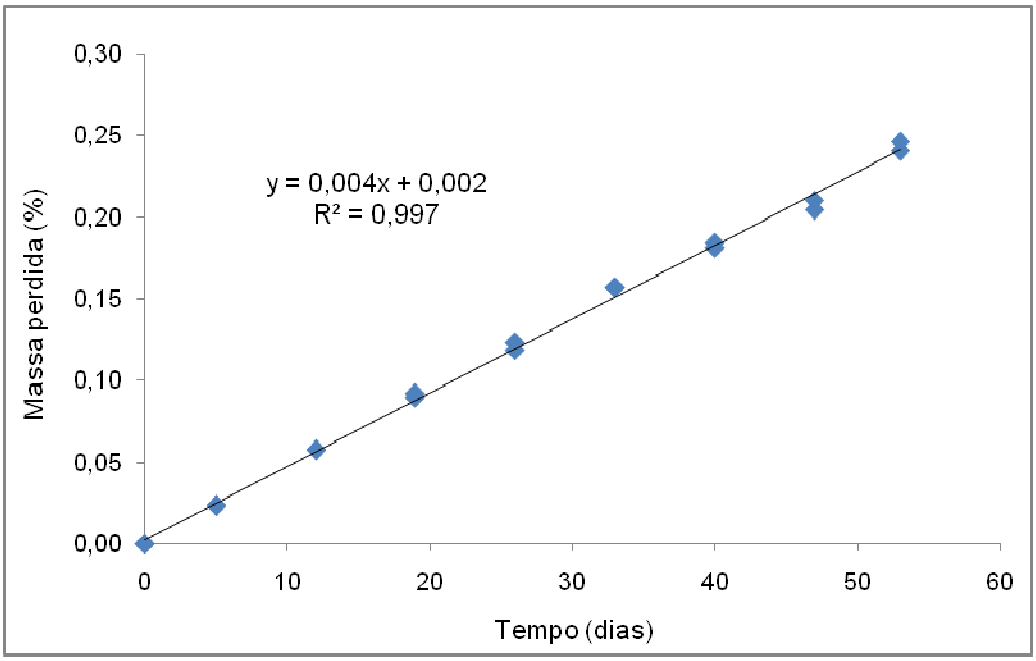

Figura 8. Perda de água por transpiração das amostras do MR submetidas ao estudo de estabilidade de curta duração.

Conforme verificado, quando armazenadas a 50 ℃, a perda de água nas amostras do MR é função do tempo sendo a perda máxima observada de 0,24%. Desta forma, o fator máximo de concentração das amostras é de 1,00024 e, por isso, a influência da perda de água por transpiração não contribui significativamente para a estabilidade do MR. Pode-se inferir também, a partir desses resultados, que para as amostras estocadas a 20 ℃ esta perda será menor, assim como seu impacto sobre a estabilidade.

Nas Figuras de 9 a 14 são apresentados os resultados para o estudo de estabilidade de curta duração a 50ºC para os analitos deste EP.

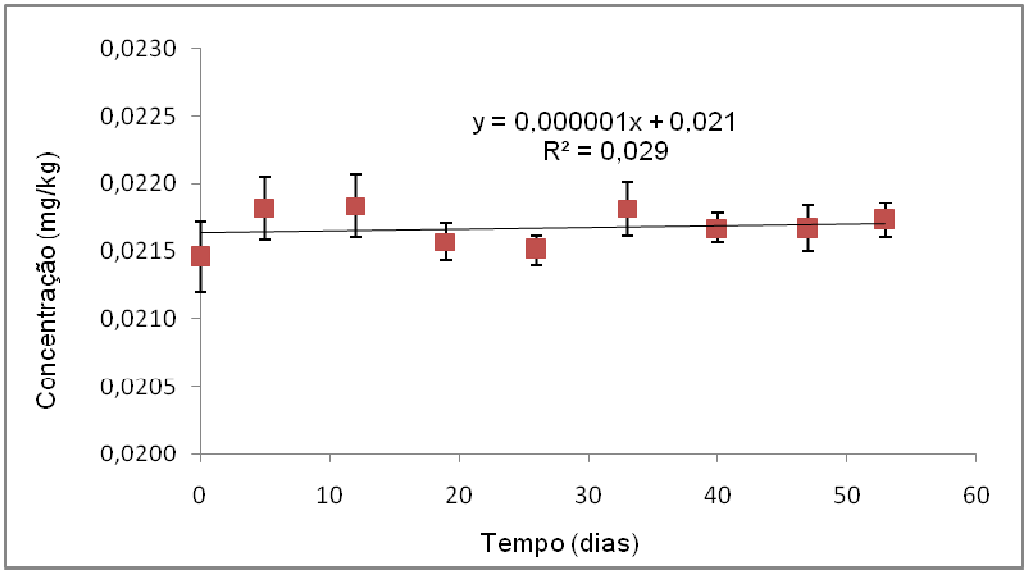

Figura 9. Estudo de estabilidade de curta duração para o analito Bário.

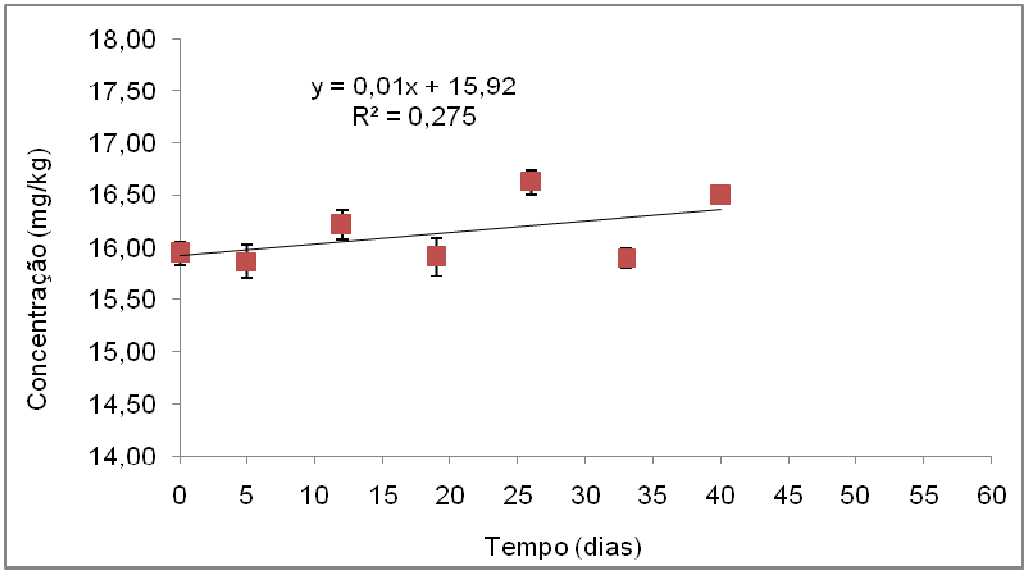

Figura 10. Estudo de estabilidade de curta duração para o analito Cálcio

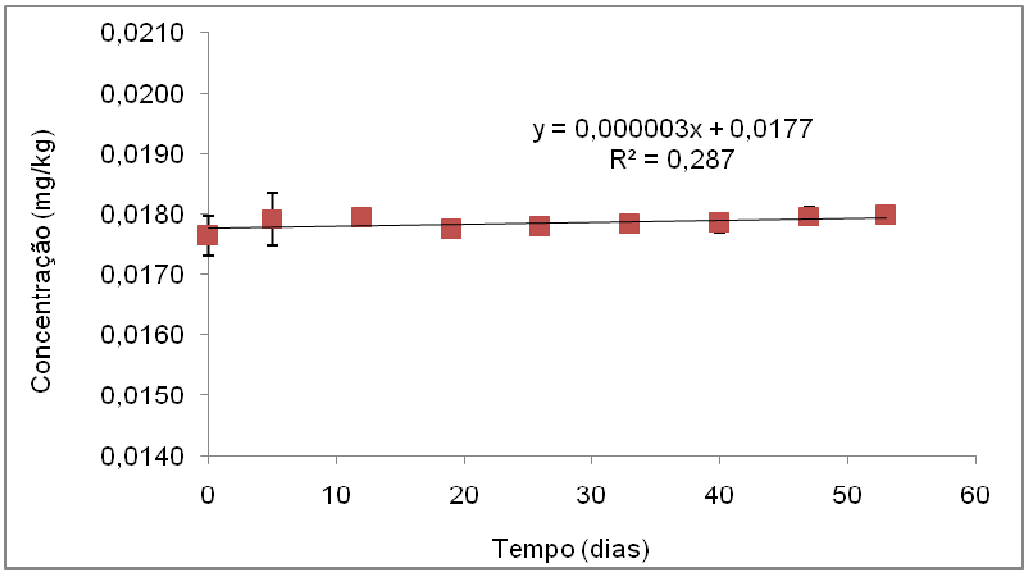

Figura 11. Estudo de estabilidade de curta duração para o analito Estrôncio.

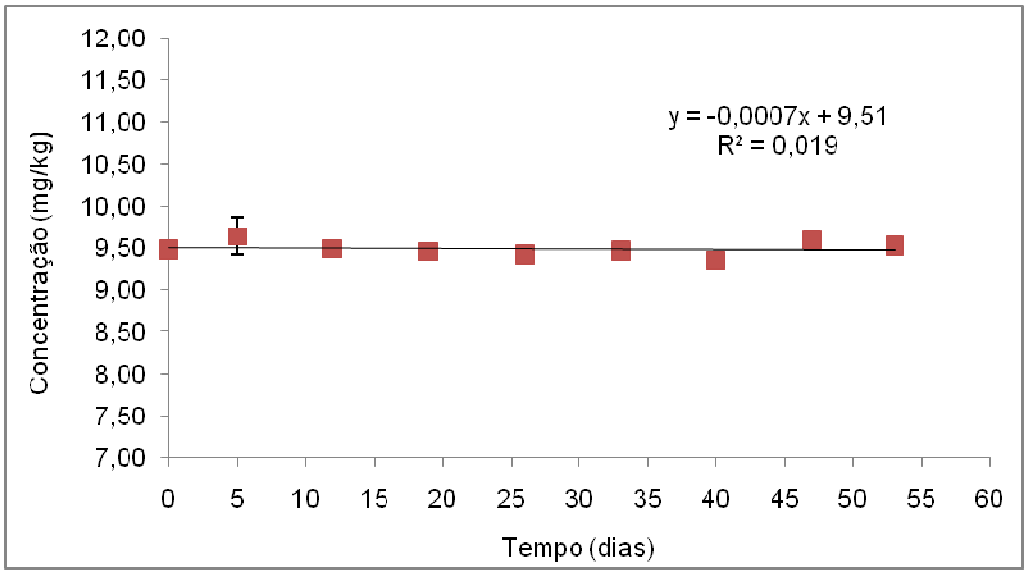

Figura 12. Estudo de estabilidade de curta duração para o analito Magnésio.

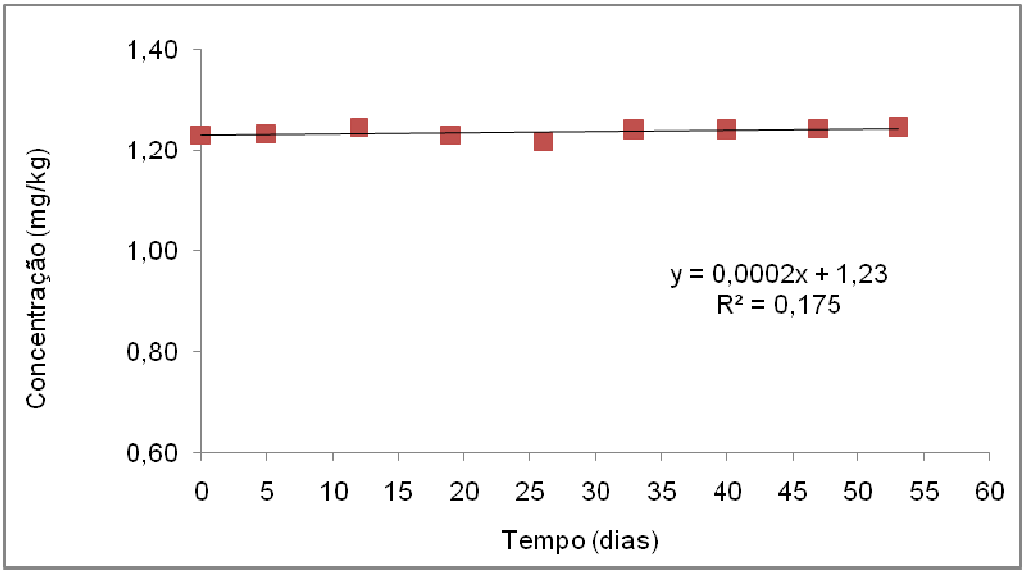

Figura 13. Estudo de estabilidade de curta duração para o analito Potássio.

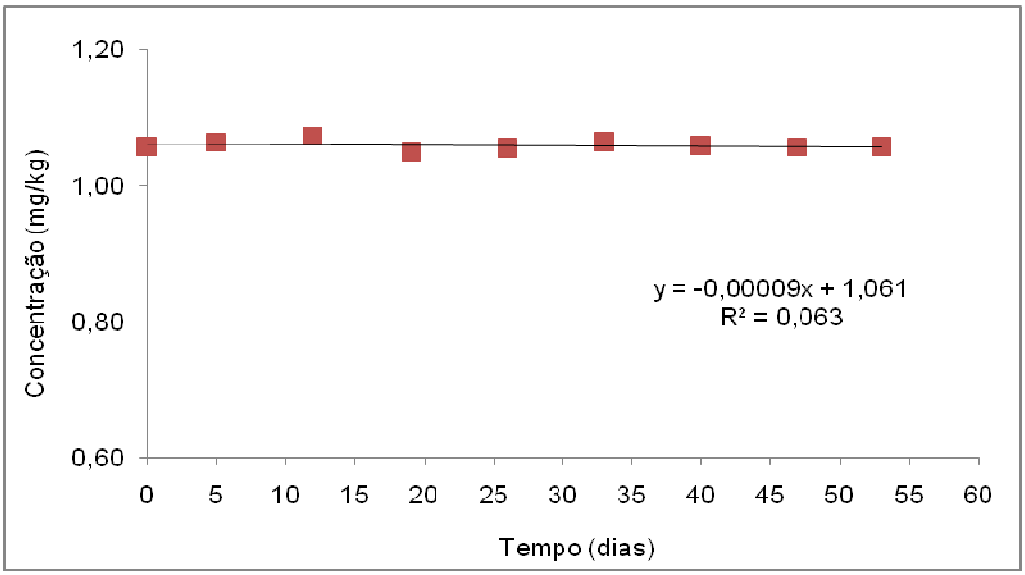

Figura 14. Estudo de estabilidade de curta duração para o analito Sódio.

A análise das Figuras 9 a 14 indica que não há tendência dos resultados. Vale apenas ressaltar que para o analito cálcio, os resultados da análise de resíduo indicam que para esse metal o MR é estável apenas por seis semanas, quando armazenado a 50 ℃.

Os resultados da regressão linear aplicada à média das leituras em função do tempo são apresentados nas Tabelas de 10 a 15.

Tabela 10. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 ℃ do analito Bário.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de *p*
Interseção	0,021641818	8,69349E-05	248,9427	4,45581E-15
Dias	1,28155E-06	2,76251E-06	0,463908	0,656794705

Tabela 11. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 ℃ do analito Cálcio.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de *p*
Interseção	15,9224387	0,190448601	83,60491	4,63959E-09
Dias	0,011118849	0,008073709	1,377167	0,226919918

Tabela 12. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 ℃ do analito Potássio.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de *p*
Interseção	1,231631698	0,005162256	238,584	5,99957E-15
Dias	0,000200318	0,00016404	1,221156	0,261556377

Tabela 13. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 ℃ do analito Sódio.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de *p*
Interseção	1,06160276	0,004046522	262,3494	3,08658E-15
Dias	-8,85762E-05	0,000128585	-0,68885	0,513093602

Tabela 14. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 ℃ do analito Magnésio.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de *p*
Interseção	9,506853312	0,056448142	168,4175	6,86644E-14
Dias	-0,000666055	0,001793738	-0,37132	0,721381264

Tabela 15. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 ℃ do analito Estrôncio.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de *p*
Interseção	0,017759662	5,9792E-05	297,0241	1,29457E-15
Dias	3,19627E-06	1,89999E-06	1,682251	0,13640076

O valor de **p** foi utilizado como critério para avaliar se houve variação na concentração dos analitos em função do tempo [1].

Os resultados da análise de regressão demonstram que para todos os analitos o valor de **p** calculado para o fator tempo é maior que 0,05. Isso indica que não houve diferença significativa entre os resultados das medições e que, desta forma, o MR pode ser considerado estável à temperatura de 50,0 ℃ durante o tempo de estudo.

4.6. Incerteza da Estabilidade

A partir das Tabelas 10 a 15, utilizando os dados das regressões lineares, foram calculadas as incertezas inerentes às estabilidades de curta duração. Esses valores foram calculados através da Equação 4, multiplicando-se o erro padrão referente ao tempo (e_{tempo}) pelo tempo de estudo (t_{estudo}) do material, portanto:

$$u_{estab.} = e_{tempo.tempo_{(estudo)}} \quad (4)$$

A Tabela 16 apresenta os resultados referentes à incerteza da estabilidade de curta duração para cada analito avaliado neste EP.

Tabela 16. Incertezas referentes à estabilidade de curta duração.

Analito	Valor nominal (mg/kg)	Incerteza da estabilidade de curta duração (u_{ec})	Contribuição (%)
Ba	0,02120	0,00015	0,69
Ca	16,77	0,32	1,93
K	1,240	0,009	0,70
Na	1,060	0,007	0,64
Mg	9,460	0,095	1,00
Sr	0,0184	0,0001	0,55

Para os analitos Na, K, Ba e Sr, a contribuição da incerteza associada com a estabilidade de curta duração do MR foi menor que 0,75% enquanto que, para Ca e Mg essa fonte de incerteza teve uma contribuição ≥ que 1 %.

O estudo de estabilidade de longa duração encontra-se em andamento. Este estudo visa avaliar a estabilidade do MR sob condições de armazenamento a 20 ℃. Os resultados serão divulgados tão logo o mesmo seja finalizado.

4.7. Estimativa da Incerteza do Item de Ensaio

A incerteza padrão combinada ($u_{combinada}$) é a raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas individuais obtidas nos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade (curta e longa), calculada através da Equação 5 [1]. Para este MR foi considerada apenas a incerteza relativa a estabilidade de curta do MR.

$$u_{combinada} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2} \quad (5)$$

A incerteza expandida (U) é expressa como o produto entre a incerteza combinada e o fator de abrangência (k), considerado igual a 2, para um nível de confiança de 95%. Dessa forma, a incerteza expandida é expressa conforme a Equação 6.

$$U = u_{combinada}.k \quad (6)$$

A Tabela 17 apresenta o valor de referência (caracterização) e sua respectiva incerteza expandida para k=2 e nível de confiança de 95%, para a amostra de água mineral utilizada neste EP.

Tabela 17. Valores de referência e sua respectiva incerteza expandida.

Analito	Valor de referência (mg/kg)	Incerteza expandida (k=2)
Ba	0,02120	0,00064
Ca	16,77	0,72
K	1,240	0,021
Na	1,060	0,017
Mg	9,46	0,24
Sr	0,01840	0,00037

5. Análise Estatística

5.1. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi utilizado o índice z (*z-score*) [4,5]. Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência. O índice z é calculado conforme a Equação 7.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \tag{7}$$

Onde:

y_{ref} é o valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio das nove medições de um laboratório específico i;

s é o valor da incerteza expandida, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro.

O critério de aceitação do índice z é:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

5.2. Erro Normalizado

Para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza de medição e o fator de abrangência (*k*), os quais eram opcionais, também foi utilizado o erro normalizado. Similar ao índice z, tal parâmetro também serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência, mas levando em consideração não

apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas [6]. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 8.

$$En_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (8)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio das nove medições de um laboratório específico i;

U_{ref} é o valor de incerteza expandida de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

Ui é o valor de incerteza expandida informado por um laboratório específico i.

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|En| \leq 1$ Resultado Satisfatório

$|En| > 1$ Resultado Insatisfatório

6. Resultados e Avaliação do Desempenho

6.1. Técnicas empregadas pelos laboratórios na análise dos analitos.

Dentre as técnicas empregas pelos laboratórios, foi observado que cerca de 70% destes utilizaram a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para as medições de um ou mais analitos. Nas Figuras 15 a 20 encontram-se a distribuição das técnicas utilizadas pelos laboratórios participantes por analito.

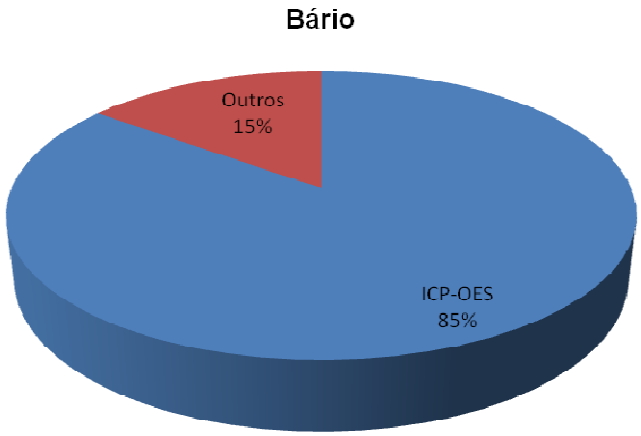

Figura 15. Distribuição das técnicas empregadas para a análise de Bário.

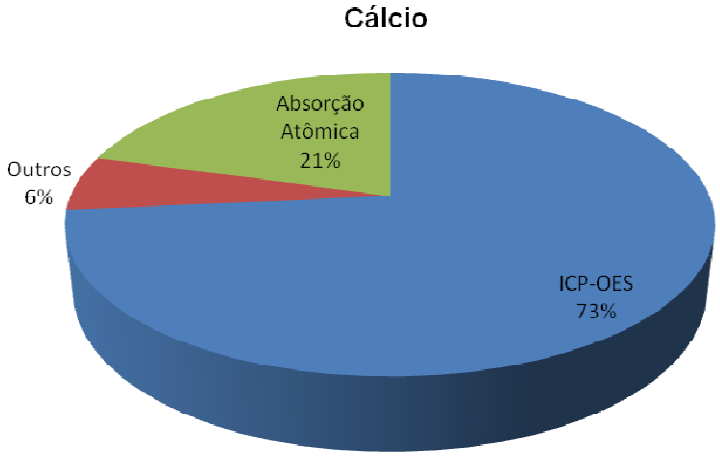

Figura 16. Distribuição das técnicas empregadas para a análise de Cálcio.

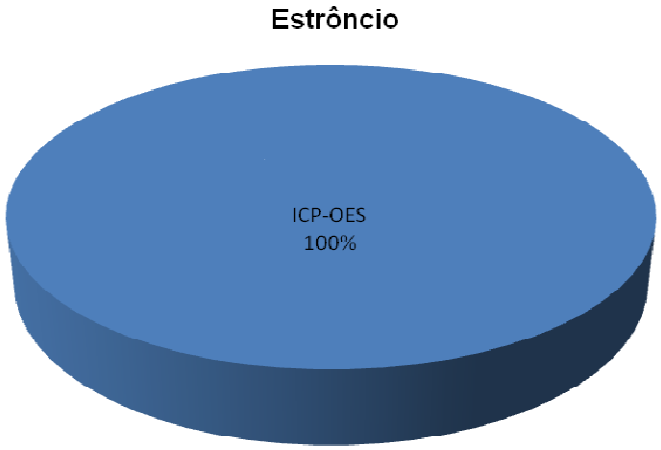

Figura 17. Distribuição das técnicas empregadas para a análise de Estrôncio

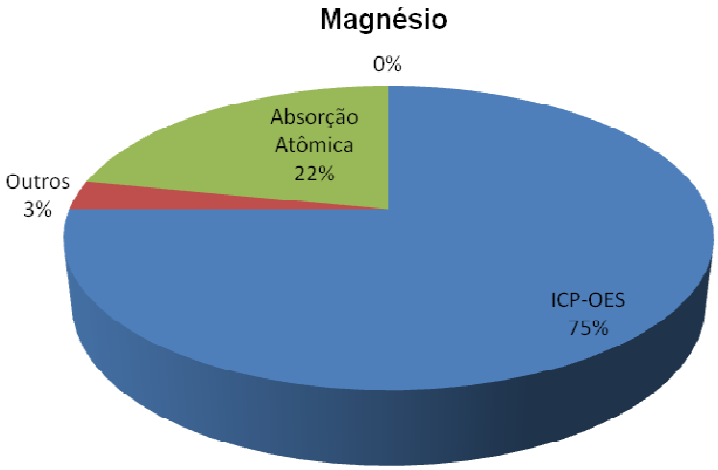

Figura 18. Distribuição das técnicas empregas para a análise de Magnésio

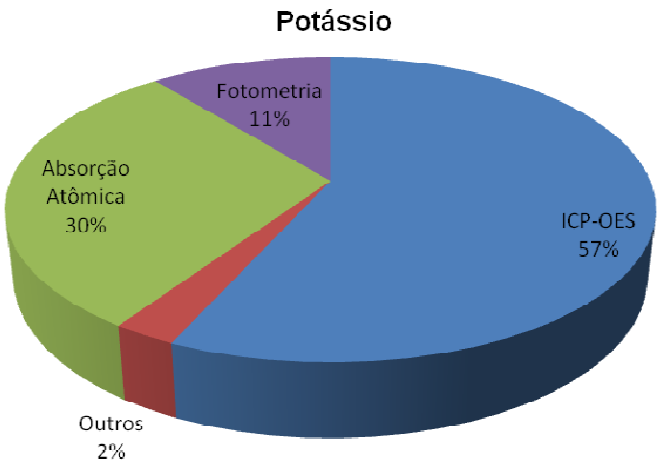

Figura 19. Distribuição das técnicas empregadas para a análise de Potássio.

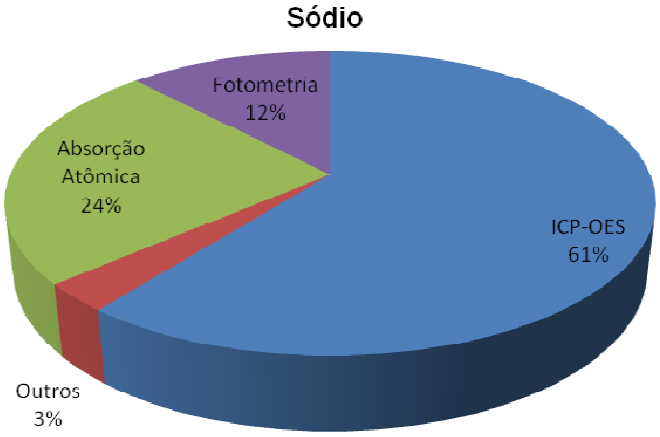

Figura 20. Distribuição das técnicas empregadas para a análise de Sódio.

6.2. Resultados dos Laboratórios

Os resultados apresentados nas tabelas para cada analito estão conforme enviados pelos laboratórios, já a média e o desvio padrão estão com o número de algarismos significativos de acordo com o valor de referência de cada analito. Para os laboratórios que submeteram resultados com número de algarismo significativos insuficientes, seus resultados foram mantidos como informado. O resultado do índice z e do erro normalizado foram reportados com o uma casa decimal, com exceção dos casos onde foi necessário um número maior de casas decimais.

Cabe, ainda, ressaltar que nas tabelas e gráficos cada laboratório é identificado apenas pela parte final do código de identificação

6.2.1. Bário

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão para o analito bário são apresentados nas Tabela 18.

Tabela 18. Resultados dos laboratórios para o analito Bário.

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Ba01	Alíquota 1	0,019	0,020	0,020	0,01989	0,0003333
	Alíquota 2	0,020	0,020	0,020		
	Alíquota 3	0,020	0,020	0,020		
Ba03	Alíquota 1	0,0216	0,0222	0,0224	0,02186	0,0005769
	Alíquota 2	0,0215	0,0219	0,0227		
	Alíquota 3	0,0219	0,0218	0,0207		
Ba05	Alíquota 1	0,022	0,022	0,022	0,02233	0,0008660
	Alíquota 2	0,022	0,022	0,021		
	Alíquota 3	0,024	0,023	0,023		
Ba08	Alíquota 1	0,0232	0,0232	0,0232	0,02319	0,0001167
	Alíquota 2	0,0231	0,0232	0,0233		
	Alíquota 3	0,0230	0,0234	0,0231		
Ba12	Alíquota 1	0,0255	0,0250	0,0247	0,02483	0,0005150
	Alíquota 2	0,0244	0,0254	0,0250		
	Alíquota 3	0,0247	0,0250	0,0238		
Ba15	Alíquota 1	0,03	0,03	0,03	0,03000	0,0000
	Alíquota 2	0,03	0,03	0,03		
	Alíquota 3	0,03	0,03	0,03		
Ba017	Alíquota 1	0,02245	0,02251	0,02268	0,02251	0,0001430
	Alíquota 2	0,02236	0,02241	0,02243		
	Alíquota 3	0,02280	0,02250	0,02242		
Ba19	Alíquota 1	0,0224658	0,0229378	0,022999	0,02255	0,0003616
	Alíquota 2	0,0223192	0,0222616	0,022525		
	Alíquota 3	0,0219444	0,022535	0,0229778		
Ba21	Alíquota 1	0,023	0,023	0,023	0,02300	0,0000
	Alíquota 2	0,023	0,023	0,023		
	Alíquota 3	0,023	0,023	0,023		
Ba24	Alíquota 1	0,017	0,017	0,017	0,01640	0,0007198
	Alíquota 2	0,016	0,016	0,015		
	Alíquota 3	0,017	0,017	0,017		
Ba28	Alíquota 1	0,0227	0,0234	0,0228	0,02273	0,0003742
	Alíquota 2	0,0226	0,0223	0,0232		
	Alíquota 3	0,0228	0,0225	0,0223		
Ba32	Alíquota 1	0,0251	0,0235	0,0238	0,02451	0,0005231
	Alíquota 2	0,0247	0,0245	0,0247		
	Alíquota 3	0,0249	0,0246	0,0248		
Ba34	Alíquota 1	0,024	0,024	0,023	0,02313	0,0004957
	Alíquota 2	0,023	0,023	0,023		
	Alíquota 3	0,024	0,023	0,023		
Ba39	Alíquota 1	0,0238	0,0245	0,0311	0,02781	0,002913
	Alíquota 2	0,0247	0,027	0,0283		
	Alíquota 3	0,0296	0,0309	0,0304		

Tabela 18. Continuação (analito Bário).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Ba41	Alíquota 1	0,026	0,025	0,026	0,02556	0,0005270
	Alíquota 2	0,026	0,026	0,025		
	Alíquota 3	0,025	0,026	0,025		
Ba47	Alíquota 1	0,022	0,022	0,022	0,02189	0,0003333
	Alíquota 2	0,022	0,022	0,022		
	Alíquota 3	0,022	0,021	0,022		
Ba50	Alíquota 1	0,023	0,023	0,023	0,02337	0,0002898
	Alíquota 2	0,024	0,024	0,023		
	Alíquota 3	0,023	0,024	0,023		
Ba53	Alíquota 1	0,024	0,024	0,024	0,02222	0,001481
	Alíquota 2	0,022	0,021	0,021		
	Alíquota 3	0,020	0,022	0,022		
Ba66	Alíquota 1	0,0214	0,0205	0,0206	0,02104	0,0004126
	Alíquota 2	0,0208	0,0217	0,0209		
	Alíquota 3	0,0211	0,0209	0,0215		
Ba69	Alíquota 1	0,0190	0,0195	0,0192	0,01942	0,0004086
	Alíquota 2	0,0193	0,0197	0,0192		
	Alíquota 3	0,0189	0,0201	0,0199		
Ba70	Alíquota 1	0,0208	0,0210	0,0208	0,02102	0,001034
	Alíquota 2	0,0201	0,0201	0,0197		
	Alíquota 3	0,0216	0,0225	0,0226		
Ba73	Alíquota 1	0,0207	0,0193	0,0198	0,02018	0,0004868
	Alíquota 2	0,0209	0,0203	0,0204		
	Alíquota 3	0,0203	0,02	0,0199		
Ba77	Alíquota 1	0,0230	0,0232	0,0231	0,02309	0,0001691
	Alíquota 2	0,0232	0,0233	0,0233		
	Alíquota 3	0,0229	0,0229	0,0229		
Ba80	Alíquota 1	0,02	0,02	0,02	0,02000	0,0000
	Alíquota 2	0,02	0,02	0,02		
	Alíquota 3	0,02	0,02	0,02		
Ba85	Alíquota 1	0,035	0,033	0,032	0,03344	0,001236
	Alíquota 2	0,034	0,034	0,032		
	Alíquota 3	0,032	0,035	0,034		
Ba94	Alíquota 1	0,0185	0,0197	0,0197	0,01914	0,0004953
	Alíquota 2	0,0191	0,0189	0,0189		
	Alíquota 3	0,0199	0,0188	0,0188		
Ba98	Alíquota 1	0,0205	0,0205	0,0206	0,02047	0,00007071
	Alíquota 2	0,0204	0,0204	0,0205		
	Alíquota 3	0,0205	0,0204	0,0204		

Sugere-se, para os laboratórios que reportaram seus resultados com desvio padrão nulo, que revisem o modo como expressão seus resultados. Aparentemente esses laboratórios reduziram o número de algarismos significativos das medições realizadas e desse modo o

desvio padrão informado não reflete o resultado verdadeiro. O laboratório PEP3.3/Ba01 retirou a fórmula do desvio padrão do formulário de registro de resultados. O valor de desvio padrão foi recalculado com a fórmula.

As Figuras 21 e 22 apresentam graficamente os resultados mostrados na Tabela 18 para o analito Bário. O valor de referência (Ref) estabelecido para o analito Bário é representado pela linha preta contínua.

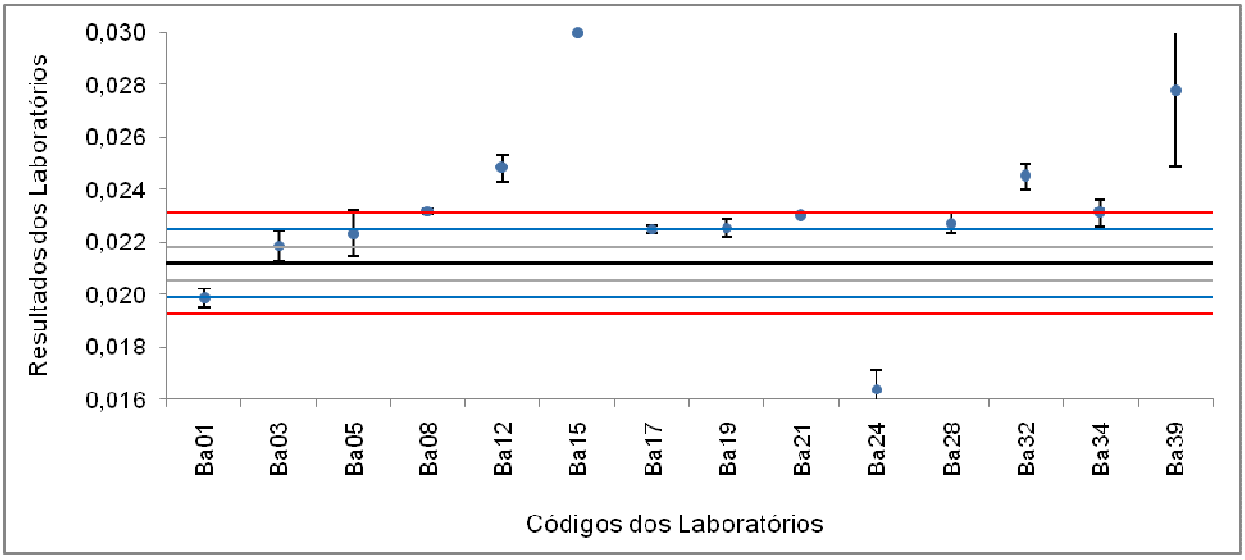

Figura 21. Resultados, com dispersão, da medição do analito Bário.

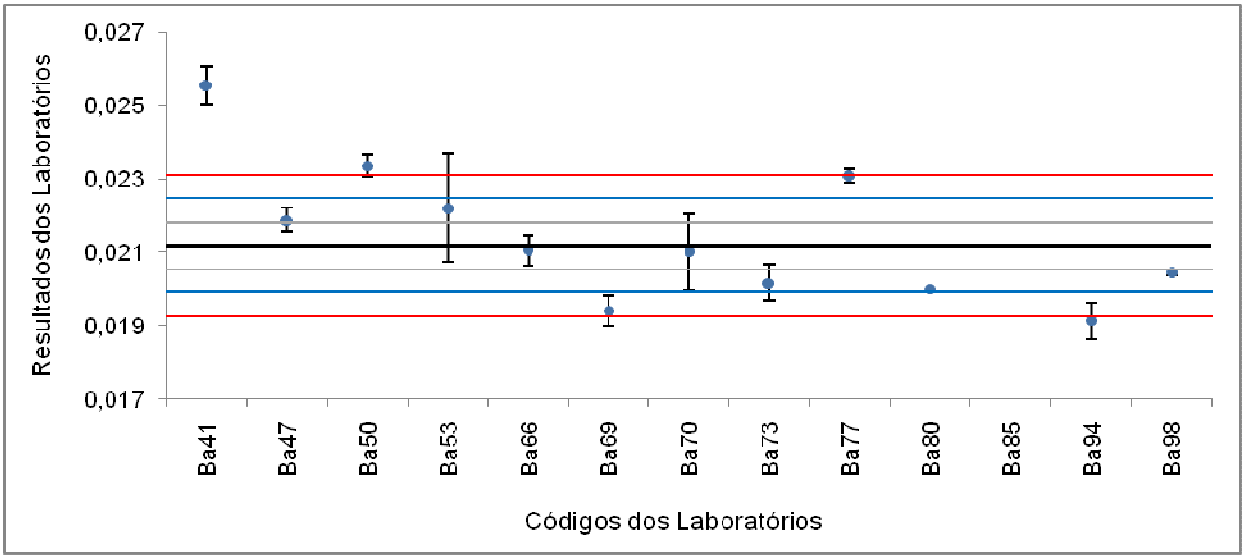

Figura 22. Resultados, com dispersão, da medição do analito Bário.

- As linhas cinzas definem o intervalo de 0,02056 a 0,02184 mg/kg, isto é, $Ref \pm 1u_{combinada}$
- As linhas azuis definem o intervalo de 0,01992 a 0,02248 mg/kg, isto é, $Ref \pm 2u_{combinada}$.
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 0,01928 a 0,02312 mg/kg, isto é, $Ref \pm 3u_{combinada}$.

Através dos gráficos pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos,
- 20 laboratórios reportaram valores médios dentro do intervalo de 0,01928 a 0,02312 ($Ref \pm 3u_{combinada}$.),
- Os laboratórios PEP 3.3/Ba08, PEP 3.3/Ba12, PEP 3.3/Ba15, PEP 3.3/Ba24, PEP 3.3/Ba32, PEP 3.3/Ba39, PEP 3.3/Ba41 e PEP 3.3/Ba85 reportaram valores médios fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas.

Nas Tabelas 19 e 20 encontram-se os resultados do índice Z e o erro normalizado calculado a partir dos resultados reportados pelos laboratórios. O erro normalizado foi calculado apenas para os laboratórios que reportaram a incerteza de suas medições.

Tabela 19: Valores de índice z para o analito Bário.

Laboratório	Índice Z
Ba01	-2,0
Ba03	1,0
Ba05	1,8
Ba08	3,1
Ba12	5,7
Ba15	13,8
Ba17	2,0
Ba19	2,1
Ba21	2,8
Ba24	-7,5
Ba28	2,4
Ba32	5,2
Ba34	3,0
Ba39	10,3
Ba41	6,8
Ba47	1,1
Ba50	3,4
Ba53	1,6
Ba66	-0,2
Ba69	-2,8
Ba70	-0,3
Ba73	-1,6
Ba77	3,0
Ba80	-1,9
Ba85	19,1
Ba94	-3,2
Ba98	-1,1

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

Na Figura 23, o resultado do índice z calculado para cada laboratório é apresentado graficamente.

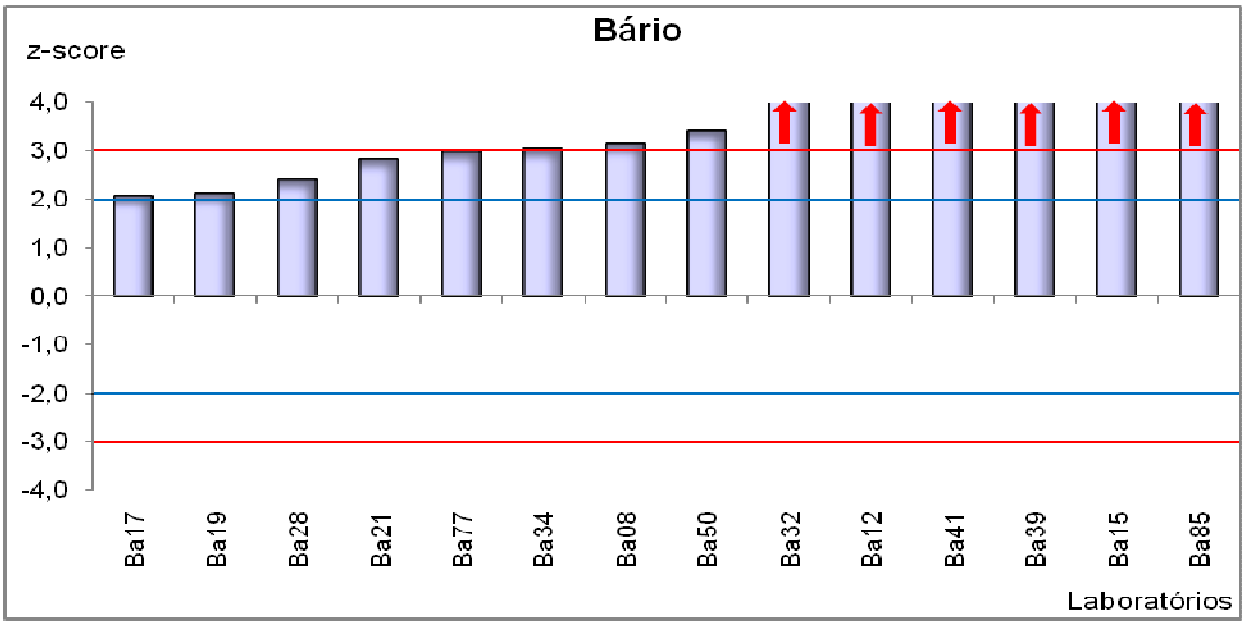

Figura 23. Gráfico do índice z referente à medição de Bário em água mineral.

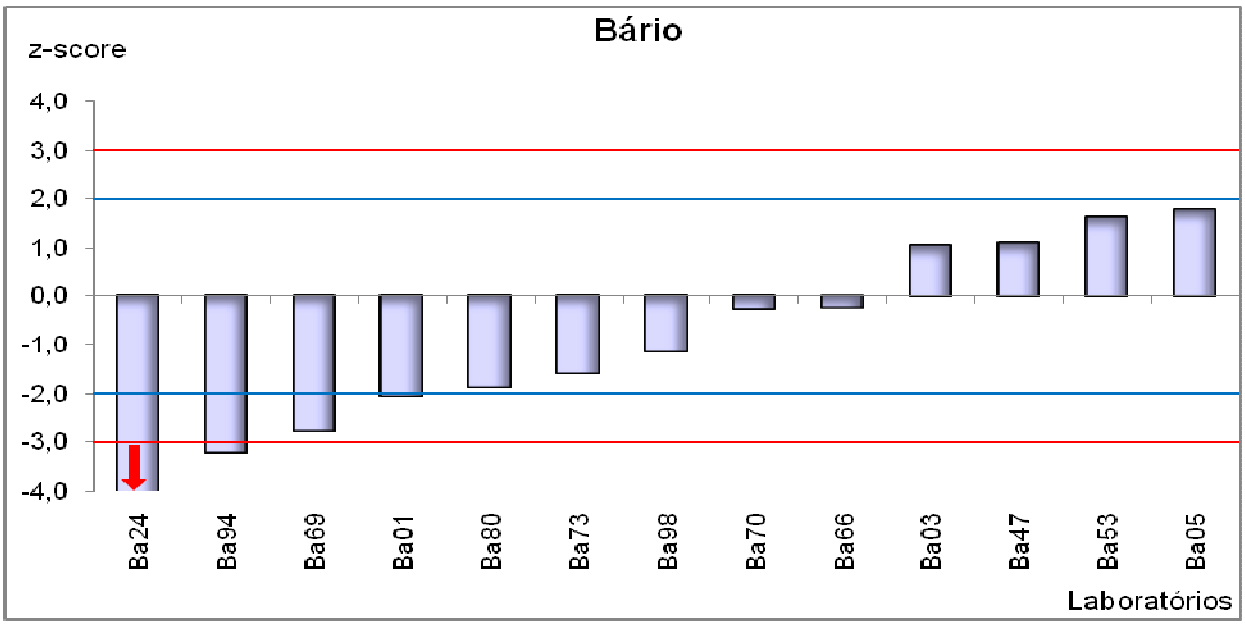

Figura 24. Gráfico do índice z referente à medição de Bário em água mineral.

Tabela 20: Erro normalizado para o analito Bário

Laboratório	Erro Normalizado
Ba01	-1,7
Ba03	0,3
Ba05	1,0
Ba08	0,01
Ba12	1,4
Ba19	1,1
Ba21	1,5
Ba24	-0,24
Ba32	1,6
Ba34	0,02
Ba39	0,6
Ba41	5,4
Ba66	-0,2
Ba69	-1,7
Ba73	-0,9
Ba77	1,4
Ba85	2,0

* resultado insatisfatório

Na Figura 24, o resultado do erro normalizado calculado (para os laboratórios que expressaram a incerteza da medição) é apresentado graficamente.

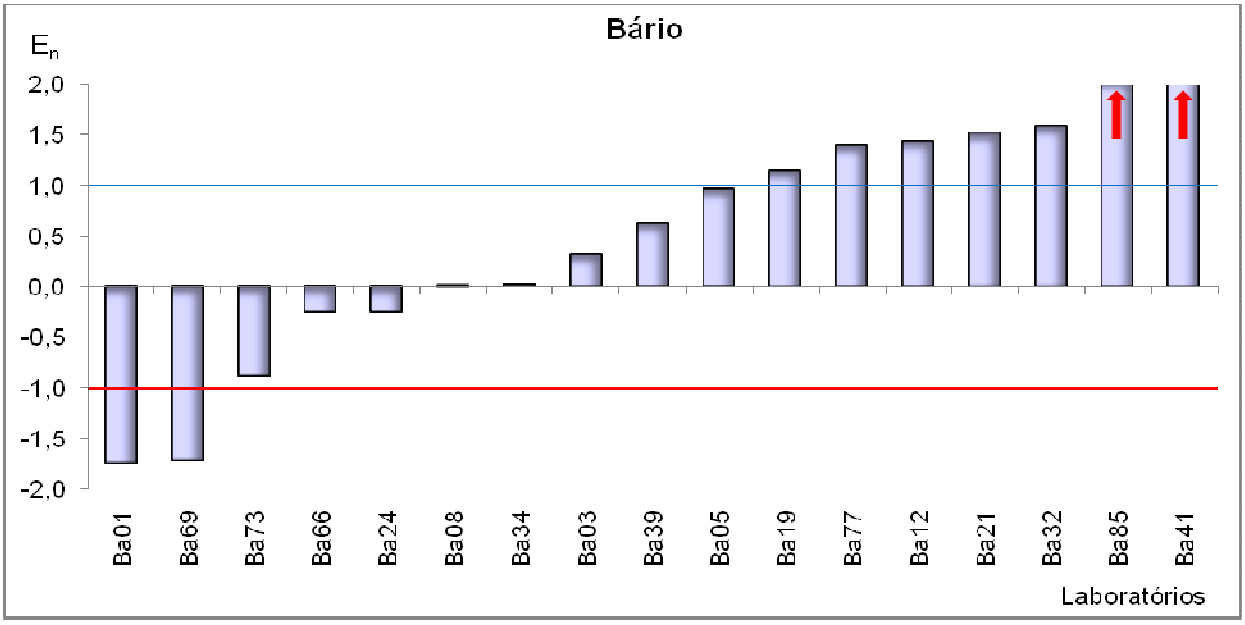

Figura 25. Gráfico do erro normalizado referente à medição de Bário em água mineral.

Os laboratórios PEP3.3/Ba08, PEP3.3/Ba24, PEP3.3/Ba34 e PEP3.3/Ba39 reportaram incertezas maiores que o valor medido do analito em questão. Esses resultados são questionáveis uma vez que o erro normalizado leva em consideração a incerteza do

laboratório e a sua superestimação torna o valor do erro normalizado calculado menor que o real. O índice z calculado para esses laboratórios foi considerado insatisfatório, devido ao critério de aceitação estabelecido. Recomenda-se que os laboratórios mencionados revisem seu método de cálculo de incerteza e identifiquem as fontes de incerteza que estão contribuindo para a superestimação dos resultados. Caso os cálculos estejam corretos, o método de análise deve ser revisado para identificar e minimizar a contribuição de possíveis fontes de erros.

6.2.2. Cálcio

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão para o analito cálcio são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados dos laboratórios para o analito Cálcio.

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Ca02	Alíquota 1	16,756	16,714	17,052	16,98	0,2671
	Alíquota 2	16,648	17,475	17,117		
	Alíquota 3	16,861	16,976	17,216		
Ca04	Alíquota 1	15,2	15,4	15,0	15,18	0,1201
	Alíquota 2	15,2	15,3	15,1		
	Alíquota 3	15,2	15,3	15,0		
Ca07	Alíquota 1	14,43	14,38	14,11	14,26	0,1105
	Alíquota 2	14,31	14,14	14,21		
	Alíquota 3	14,32	14,23	14,17		
Ca09	Alíquota 1	17,67	17,87	17,68	17,43	0,2563
	Alíquota 2	17,23	17,10	17,23		
	Alíquota 3	17,32	17,33	17,40		
Ca10	Alíquota 1	40,43	40,35	40,30	40,25	0,1402
	Alíquota 2	40,25	40,10	40,20		
	Alíquota 3	40,40	40,20	40,00		
Ca14	Alíquota 1	13,852	13,953	14,205	14,23	0,3118
	Alíquota 2	14,659	14,609	14,609		
	Alíquota 3	14,029	14,029	14,155		
Ca16	Alíquota 1	16,601	16,428	16,581	16,70	0,2314
	Alíquota 2	17,017	17,062	16,888		
	Alíquota 3	16,636	16,591	16,482		
Ca18	Alíquota 1	13,963	13,68	13,614	13,75	0,1735
	Alíquota 2	13,822	13,67	13,48		
	Alíquota 3	14,028	13,662	13,802		
Ca23	Alíquota 1	18,3991	18,4799	18,5959	18,47	0,07974
	Alíquota 2	18,4344	18,4425	18,6123		
	Alíquota 3	18,4001	18,4201	18,4542		
Ca25	Alíquota 1	15,31	15,39	16,23	15,68	0,4877
	Alíquota 2	14,84	15,87	16,02		
	Alíquota 3	15,33	15,88	16,28		

Tabela 21. Continuação (analito Ca).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Ca29	Alíquota 1	16,35	16,52	16,44	16,19	0,2577
	Alíquota 2	15,91	16,02	15,90		
	Alíquota 3	15,90	16,22	16,44		
Ca31	Alíquota 1	14,8	14,6	14,8	14,68	0,08333
	Alíquota 2	14,6	14,7	14,7		
	Alíquota 3	14,7	14,6	14,6		
Ca33	Alíquota 1	6,4	6,32	6,18	7,047	0,5767
	Alíquota 2	7,63	7,57	7,36		
	Alíquota 3	7,43	7,33	7,2		
Ca35	Alíquota 1	16,04	16,14	15,95	16,23	0,1955
	Alíquota 2	16,15	16,24	16,16		
	Alíquota 3	16,4	16,46	16,53		
Ca40	Alíquota 1	20,8	20,8	21,2	20,95	0,2315
	Alíquota 2	20,8	20,8	21,29		
	Alíquota 3	20,8	21,29	20,8		
Ca42	Alíquota 1	15,9799	15,8682	16,1391	15,88	0,1793
	Alíquota 2	15,6247	15,9730	15,7452		
	Alíquota 3	16,0916	15,8594	15,6728		
Ca43	Alíquota 1	15,69	15,65	16,04	15,93	0,1638
	Alíquota 2	15,87	15,99	15,96		
	Alíquota 3	16,13	16,06	15,97		
Ca46	Alíquota 1	15,33	15,68	15,13	15,35	0,2891
	Alíquota 2	15,08	15,46	15,2		
	Alíquota 3	15,91	15,05	15,34		
Ca49	Alíquota 1	15,12	14,96	15,05	14,99	0,2348
	Alíquota 2	15,22	15,19	15,12		
	Alíquota 3	15,04	14,75	14,49		
Ca52	Alíquota 1	15,101	15,27	15,021	15,13	0,08176
	Alíquota 2	15,041	15,075	15,144		
	Alíquota 3	15,204	15,192	15,159		
Ca54	Alíquota 1	16,20	16,12	16,21	16,16	0,06528
	Alíquota 2	16,23	16,08	16,20		
	Alíquota 3	16,21	16,05	16,13		
Ca58	Alíquota 1	15,75	15,63	15,09	15,39	0,2162
	Alíquota 2	15,23	15,50	15,49		
	Alíquota 3	15,19	15,27	15,36		
Ca60	Alíquota 1	22,1	22,1	22,1	22,07	0,050000
	Alíquota 2	22,0	22,0	22,0		
	Alíquota 3	22,1	22,1	22,1		
Ca62	Alíquota 1	17,1721	18,1555	17,6512	17,60	0,3040
	Alíquota 2	17,273	17,8529	17,4495		
	Alíquota 3	17,4495	17,6764	17,7521		
Ca68	Alíquota 1	15,20	15,19	15,18	15,19	0,02028
	Alíquota 2	15,21	15,17	15,21		
	Alíquota 3	15,16	15,22	15,18		

Tabela 21. Continuação (analito Ca).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Ca72	Alíquota 1	16,567	16,567	16,478	16,49	0,07087
	Alíquota 2	16,507	16,349	16,438		
	Alíquota 3	16,507	16,527	16,428		
Ca74	Alíquota 1	18,20	18,26	18,34	18,35	0,1576
	Alíquota 2	18,49	18,54	18,48		
	Alíquota 3	18,05	18,42	18,37		
Ca76	Alíquota 1	15,15	15,10	15,15	15,06	0,08580
	Alíquota 2	14,95	14,95	15,10		
	Alíquota 3	14,95	15,10	15,10		
Ca78	Alíquota 1	10,1811	10,1746	10,1691	10,17	0,004745
	Alíquota 2	10,1734	10,1739	10,1724		
	Alíquota 3	10,1646	10,1674	10,1713		
Ca81	Alíquota 1	16,130	15,872	16,100	16,05	0,1001
	Alíquota 2	16,120	15,912	16,120		
	Alíquota 3	16,031	16,001	16,140		
Ca84	Alíquota 1	16,03	16,10	16,16	16,09	0,07194
	Alíquota 2	16,06	16,18	16,18		
	Alíquota 3	15,99	16,02	16,06		
Ca87	Alíquota 1	9,3333	9,3461	9,34	9,346	0,009025
	Alíquota 2	9,3532	9,3577	9,3598		
	Alíquota 3	9,3434	9,3402	9,3401		
Ca89	Alíquota 1	3,37	3,37	3,27	3,337	0,05000
	Alíquota 2	3,27	3,27	3,37		
	Alíquota 3	3,37	3,37	3,37		
Ca91	Alíquota 1	16,36	16,53	16,29	16,50	0,3538
	Alíquota 2	16,34	16,76	17,16		
	Alíquota 3	16,05	16,84	16,20		
Ca93	Alíquota 1	18,24752	18,18560	18,11335	18,30	0,2361
	Alíquota 2	18,30336	18,64851	18,00442		
	Alíquota 3	18,7105	18,16686	18,31438		

O participante PEP3.3/Ca10 reportou resultado com valores mais altos em relação ao valor de referência e aos demais laboratórios, demonstrando talvez, problemas no preparo das amostras, no método utilizado ou até mesmo alguma fonte de contaminação. Sugere-se que o laboratório identifique e sane as possíveis causas deste resultado. O laboratório PEP3.3/Ca89 reportou um valor muito baixo quando comparado ao valor de referência e aos demais participantes. Sugere-se que este participante reavalie o método de análise.

As Figuras 25 e 26 apresentam graficamente os resultados mostrados na Tabela 20 para o analito cálcio. O valor de referência (Ref) estabelecido para o analito cálcio é representado pela linha preta contínua.

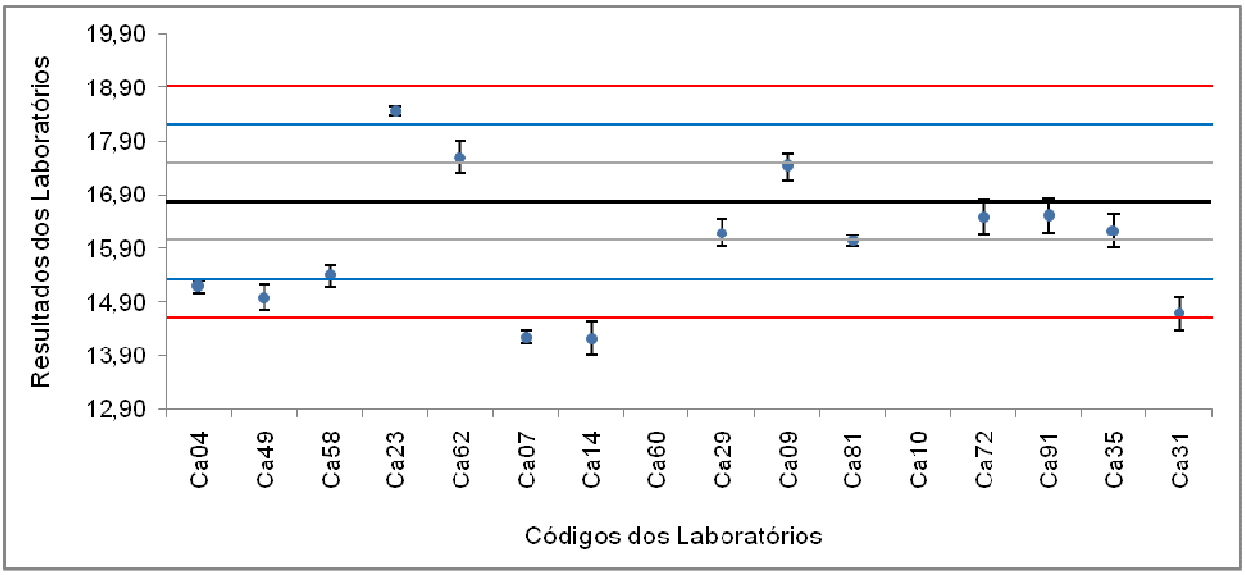

Figura 26. Resultados, com dispersão, da medição do analito Cálcio.

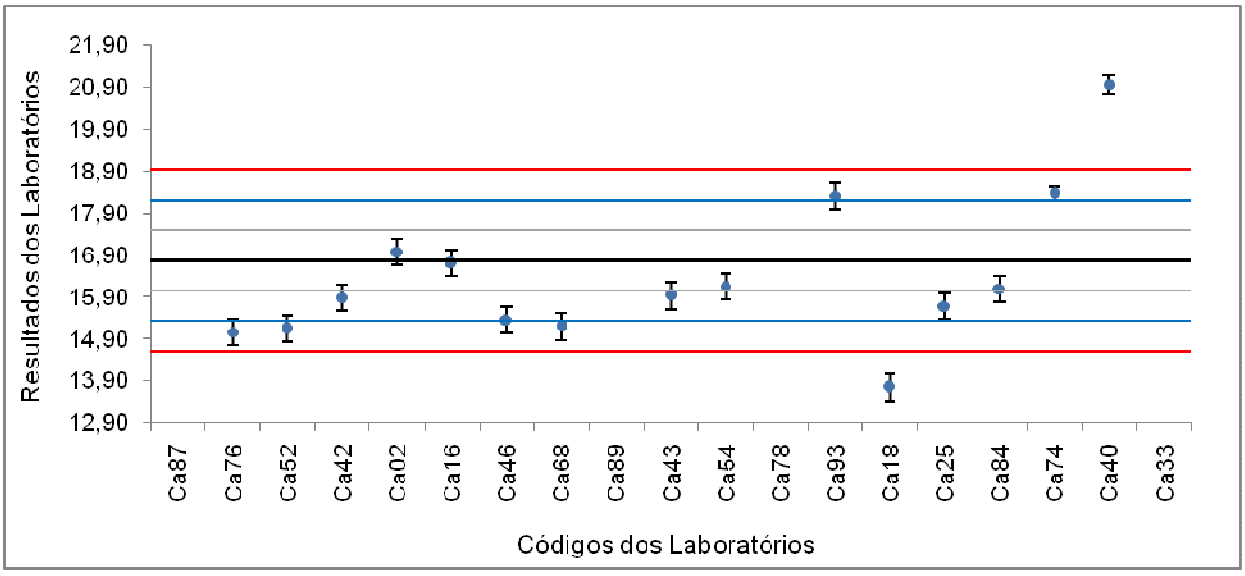

Figura 27. Resultados, com dispersão, da medição do analito Cálcio.

- As linhas cinzas definem o intervalo de 16,05 a 17,49 mg/kg, isto é,. Ref $\pm 1u_{combinada}$
- As linhas azuis definem o intervalo de 15,33 a 18,21 mg/kg, isto é, Ref $\pm 2u_{combinada}$.
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 14,61 a 18,93 mg/kg, isto é, Ref $\pm 3u_{combinada}$.

Através dos gráficos pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- 26 laboratórios reportaram valores médios dentro do intervalo de 14,61 a 18,93 mg/kg (Ref $\pm 3u_{combinada}$.).
- Os laboratórios PEP3.3/Ca10, PEP3.3/Ca18, PEP3.3/Ca33, PEP3.3/Ca40, PEP3.3/Ca60 PEP3.3/Ca78, PEP3.3/Ca87 e PEP3.3/Ca89 reportaram valores médios fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas.

Nas Tabelas 22 e 23 encontram-se os resultados do índice Z e o erro normalizado calculado a partir dos resultados reportados pelos laboratórios. O erro normalizado foi calculado apenas para os laboratórios que reportaram a incerteza de suas medições.

Tabela 22: Valores de índice z para o analito Cálcio (Ca).

Laboratório	Índice Z
Ca02	0,3
Ca04	-2,2
Ca07	-3,5
Ca09	0,9
Ca10	32,6
Ca14	-3,5
Ca16	-0,1
Ca18	-4,2
Ca23	2,4
Ca25	-1,5
Ca29	-0,8
Ca31	-2,9
Ca33	-13,5
Ca35	-0,7
Ca40	5,8
Ca42	-1,2
Ca43	-1,2
Ca46	-2,0
Ca49	-2,5
Ca52	-2,3
Ca54	-0,8
Ca58	-1,9
Ca60	7,4
Ca62	1,2
Ca68	-2,2
Ca72	-0,4
Ca74	2,2
Ca76	-2,4
Ca78	-9,2
Ca81	-1,0
Ca84	-0,9
Ca87	-10,3
Ca89	-18,7
Ca91	-0,4
Ca93	2,1

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

Na Figura 28 e 29, o resultado do índice z calculado para cada laboratório é apresentado graficamente.

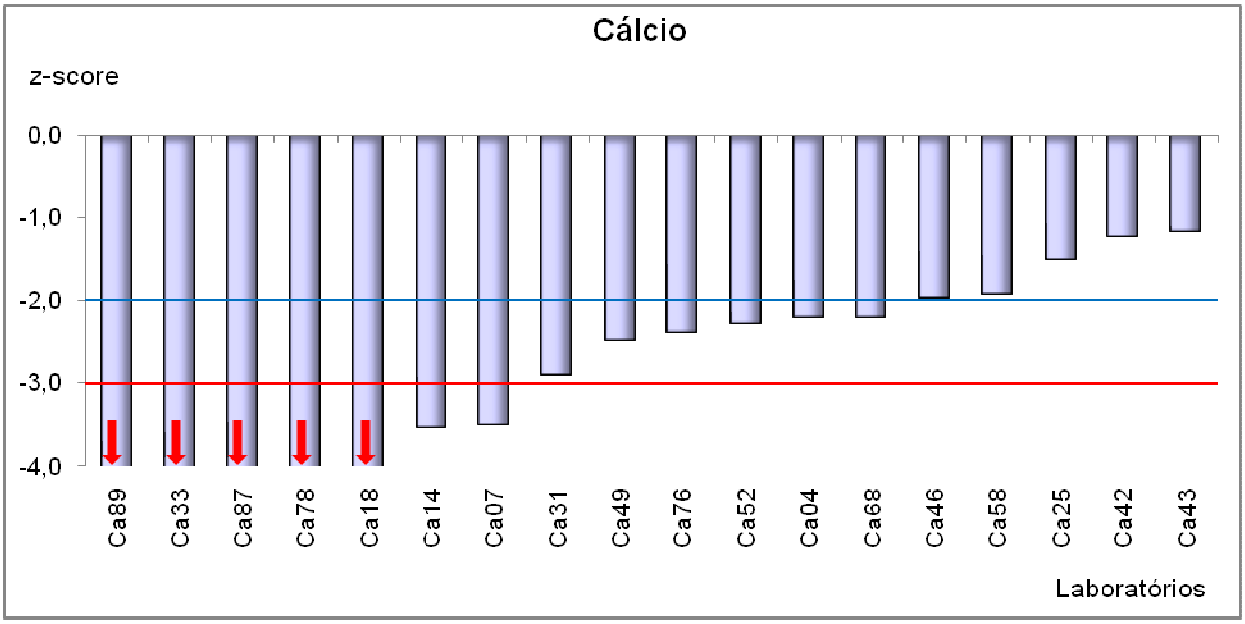

Figura 28. Gráfico do índice z referente à medição de Cálcio em água mineral.

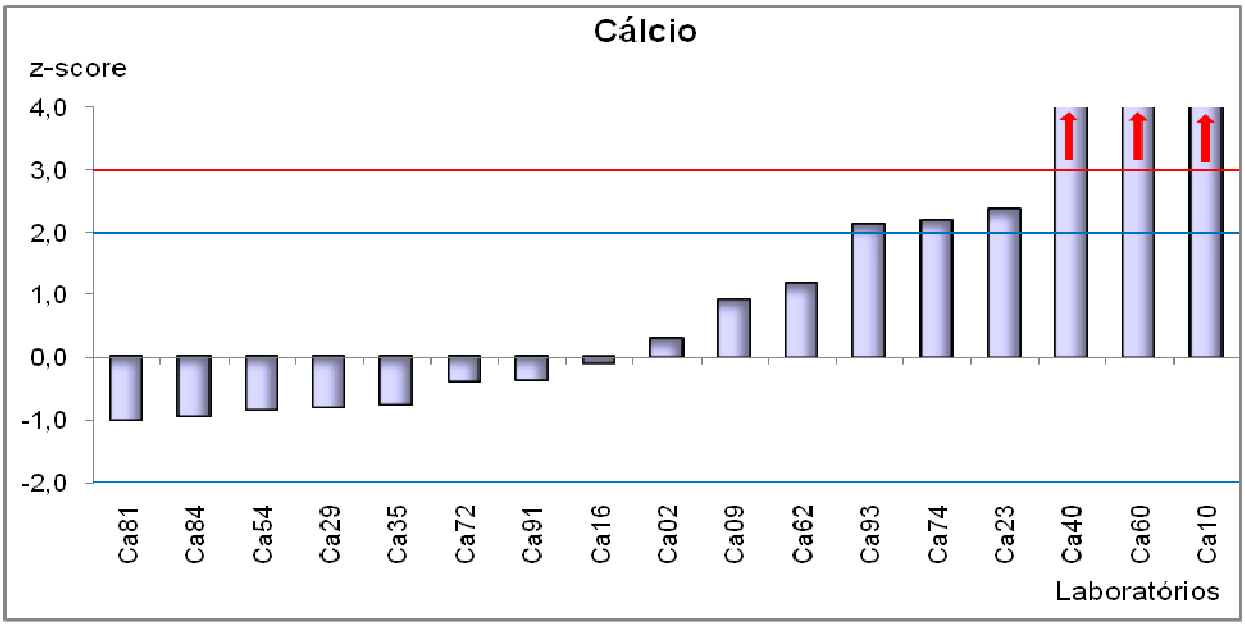

Figura 29. Gráfico do índice z referente à medição de Cálcio em água mineral.

Tabela 23: Erro normalizado para o analito Cálcio.

Laboratório	Erro Normalizado
Ca02	0,3
Ca07	-3,3
Ca09	0,7
Ca10	31,9
Ca14	-3,5
Ca25	-1,5
Ca29	-0,7
Ca31	-2,8
Ca40	5,8
Ca42	-1,1
Ca52	-2,3
Ca54	-0,8
Ca58	-1,9
Ca68	-2,2
Ca76	-1,6
Ca78	-9,2
Ca84	-0,6
Ca89	-8,7
Ca91	-0,3
Ca93	2,0

* resultado insatisfatório

Na Figura 29, o resultado do erro normalizado calculado para cada laboratório é apresentado graficamente.

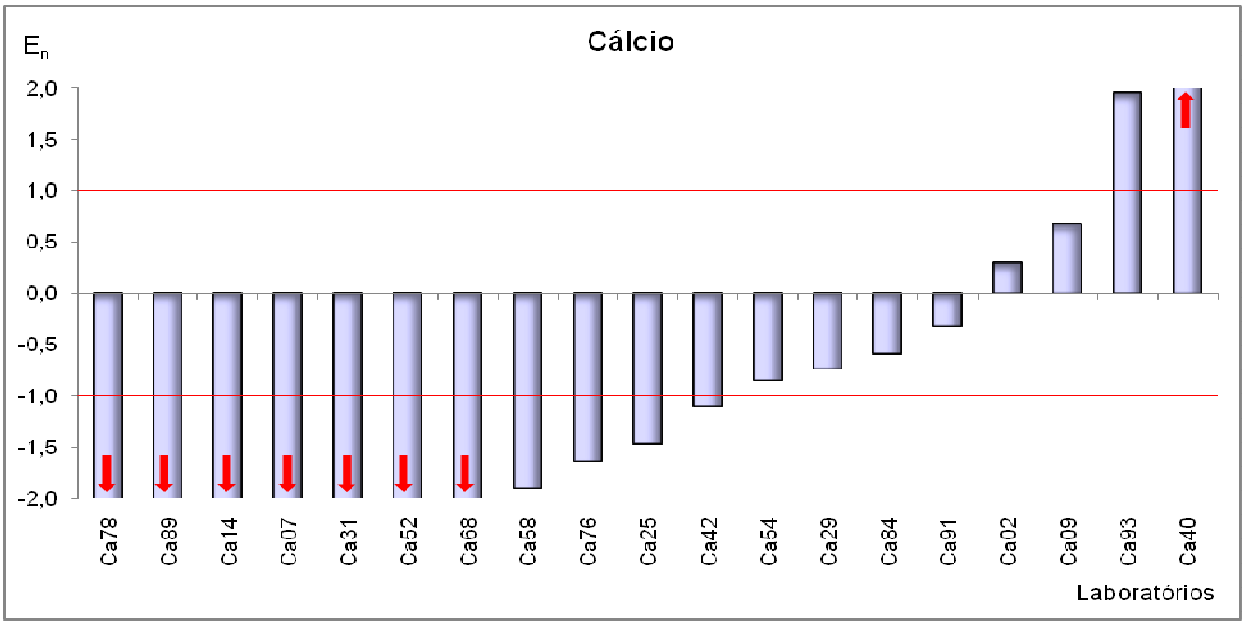

Figura 30: Gráfico do erro normalizado referente à medição de Cálcio em água mineral.

Os participantes PEP3.3/Ca25, PEP3.3/Ca42 e PEP3.3/Ca58 tiveram resultados considerados insatisfatórios quando considerado o erro normalizado, porém pelo indice z o resultado dos mesmos participantes pode ser considerado satisfatório.

Os participantes PEP3.3/Ca14 e PEP3.3/Ca52 devem rever os modelos utilizados para estimar a incerteza de medição em seus laboratórios, pois estes obtiveram incertezas menores que 0,0007% em relação aos valores das concentrações reportadas por eles. Consequentemente, a avaliação desses laboratórios pelo erro normalizado é questionável.

6.2.3. Estrôncio

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão para o analito estrôncio são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Resultados dos laboratórios para o analito Estrôncio.

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Sr03	Alíquota 1	0,0073	0,0073	0,0075	0,007344	0,00007265
	Alíquota 2	0,0073	0,0074	0,0074		
	Alíquota 3	0,0073	0,0073	0,0073		
Sr05	Alíquota 1	0,0169	0,0184	0,0169	0,01770	0,0006205
	Alíquota 2	0,0173	0,0185	0,0184		
	Alíquota 3	0,0176	0,0177	0,0176		
Sr08	Alíquota 1	0,0192	0,02	0,0196	0,01961	0,0004961
	Alíquota 2	0,0196	0,0198	0,0206		
	Alíquota 3	0,019	0,0191	0,0196		
Sr11	Alíquota 1	0,019	0,019	0,019	0,01867	0,0005000
	Alíquota 2	0,019	0,018	0,018		
	Alíquota 3	0,019	0,019	0,018		
Sr15	Alíquota 1	0,0168	0,0168	0,0167	0,01671	0,00007817
	Alíquota 2	0,0168	0,0166	0,0167		
	Alíquota 3	0,0167	0,0166	0,0167		
Sr20	Alíquota 1	0,016	0,016	0,016	0,01589	0,0002000
	Alíquota 2	0,015	0,016	0,016		
	Alíquota 3	0,016	0,016	0,016		
Sr23	Alíquota 1	0,016	0,0157	0,0158	0,01593	0,0003808
	Alíquota 2	0,0164	0,016	0,0165		
	Alíquota 3	0,0156	0,0153	0,0161		
Sr30	Alíquota 1	0,0167	0,0166	0,0167	0,01650	0,0001414
	Alíquota 2	0,0164	0,0163	0,0164		
	Alíquota 3	0,0165	0,0164	0,0165		
Sr36	Alíquota 1	0,018	0,019	0,018	0,01850	0,0002858
	Alíquota 2	0,018	0,019	0,018		
	Alíquota 3	0,019	0,019	0,018		

Tabela 24. Continuação (analito Estrônio).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Sr40	Alíquota 1	0,0177	0,0168	0,017	0,01741	0,0005134
	Alíquota 2	0,0179	0,0168	0,0171		
	Alíquota 3	0,0174	0,0182	0,0178		
Sr42	Alíquota 1	0,0178349	0,0177070	0,0177268	0,01763	0,0002097
	Alíquota 2	0,0179124	0,0177139	0,0175992		
	Alíquota 3	0,0175275	0,0172767	0,0173629		
Sr47	Alíquota 1	0,0189	0,0189	0,0187	0,01873	0,0002062
	Alíquota 2	0,0189	0,0189	0,0187		
	Alíquota 3	0,0184	0,0184	0,0188		
Sr52	Alíquota 1	0,0198	0,0195	0,0195	0,01967	0,0003338
	Alíquota 2	0,0192	0,0202	0,0196		
	Alíquota 3	0,0199	0,0201	0,0194		
Sr63	Alíquota 1	0,020	0,021	0,020	0,02033	0,0005000
	Alíquota 2	0,021	0,020	0,020		
	Alíquota 3	0,021	0,020	0,020		
Sr70	Alíquota 1	0,0159	0,0164	0,0162	0,01597	0,0003841
	Alíquota 2	0,0156	0,0159	0,0166		
	Alíquota 3	0,0160	0,0157	0,0154		
Sr82	Alíquota 1	0,025	0,024	0,025	0,02457	0,0004372
	Alíquota 2	0,025	0,025	0,025		
	Alíquota 3	0,025	0,024	0,025		
Sr85	Alíquota 1	0,0191	0,0191	0,0192	0,01927	0,0001803
	Alíquota 2	0,0190	0,0193	0,0194		
	Alíquota 3	0,0195	0,0193	0,0195		
Sr89	Alíquota 1	0,02010	0,02020	0,02030	0,02096	0,0005918
	Alíquota 2	0,02130	0,02110	0,02110		
	Alíquota 3	0,02160	0,02140	0,02150		
Sr92	Alíquota 1	0,0101	0,0102	0,0105	0,01048	0,0002224
	Alíquota 2	0,0107	0,0108	0,0104		
	Alíquota 3	0,0105	0,0105	0,0106		
Sr99	Alíquota 1	0,019	0,019	0,019	0,01838	0,0005223
	Alíquota 2	0,018	0,018	0,018		
	Alíquota 3	0,018	0,019	0,019		

A Figura 31 apresenta graficamente os resultados mostrados na Tabela 24 para o analito Sr. O valor de referência (Ref) estabelecido para o analito Sr é representado pela linha preta contínua. Nos gráficos, cada laboratório é identificado pela numeração que recebeu para cada analito.

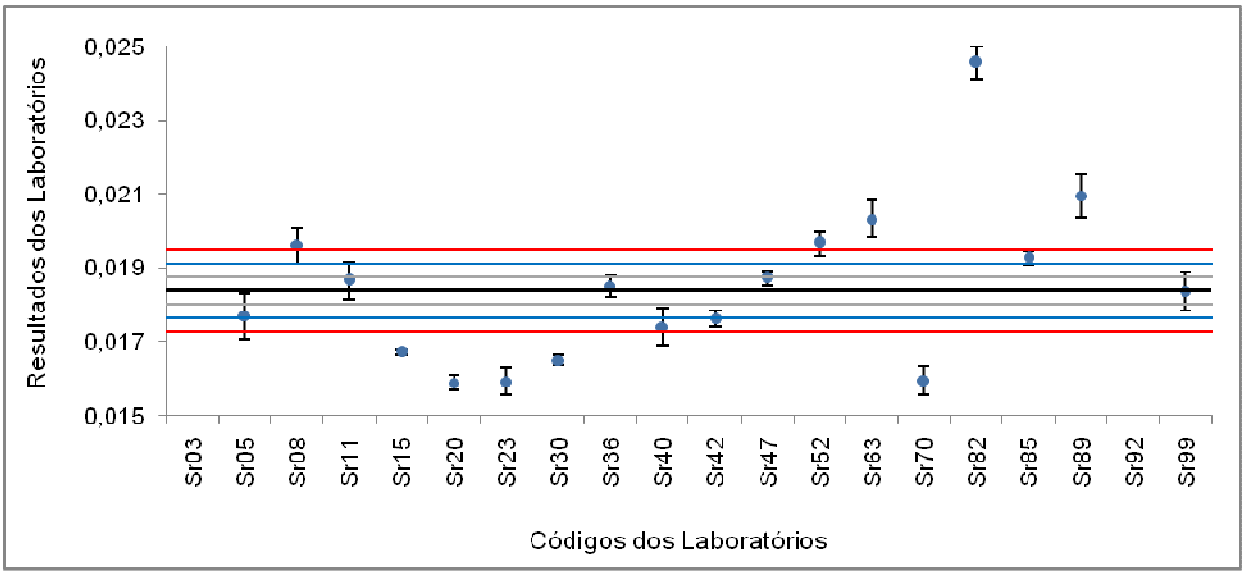

Figura 31. Resultados, com dispersão, da medição do analito Estrôncio.

- As linhas cinzas definem o intervalo de 0,0180 a 0,0188 mg/kg, isto é,. Ref $\pm 1u_{combinada}$
- As linhas azuis definem o intervalo de 0,0177 a 0,0191 mg/kg, isto é, Ref $\pm 2u_{combinada}$.
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 0,0173 a 0,0195 mg/kg, isto é, Ref $\pm 3u_{combinada}$.

Através dos gráficos pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- 11 laboratórios reportaram valores médios dentro do intervalo de 0,0173 a 0,0195 mg/kg (Ref $\pm 3u_{combinada}$.),
- Os laboratórios PEP3.3/Sr03 e PEP3.3/Sr92 reportaram valores cerca de 50% menores que o valor de referência. Esses laboratórios devem rever os métodos de análise para que possam identificar e sanar os problemas ocorridos.

Nas Tabelas 25 e 26 encontram-se os resultados do índice z e o erro normalizado calculado a partir dos resultados reportados pelos laboratórios. O erro normalizado foi calculado apenas para os laboratórios que reportaram a incerteza de suas medições.

Tabela 25: Valores de índice z para o analito Estrôncio

Laboratório	Índice Z
Sr03	-29,9
Sr05	-1,9
Sr08	3,3
Sr11	0,7
Sr15	-4,6
Sr20	-6,8
Sr23	-6,7
Sr30	-5,1
Sr36	0,3
Sr40	-2,7
Sr42	-2,1
Sr47	0,9
Sr52	3,4
Sr63	5,2
Sr70	-6,6
Sr82	16,7
Sr85	2,3
Sr89	6,9
Sr92	-21,4,
Sr99	-0,04

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

Na Figura 32, o resultado do índice z calculado para cada laboratório é apresentado graficamente.

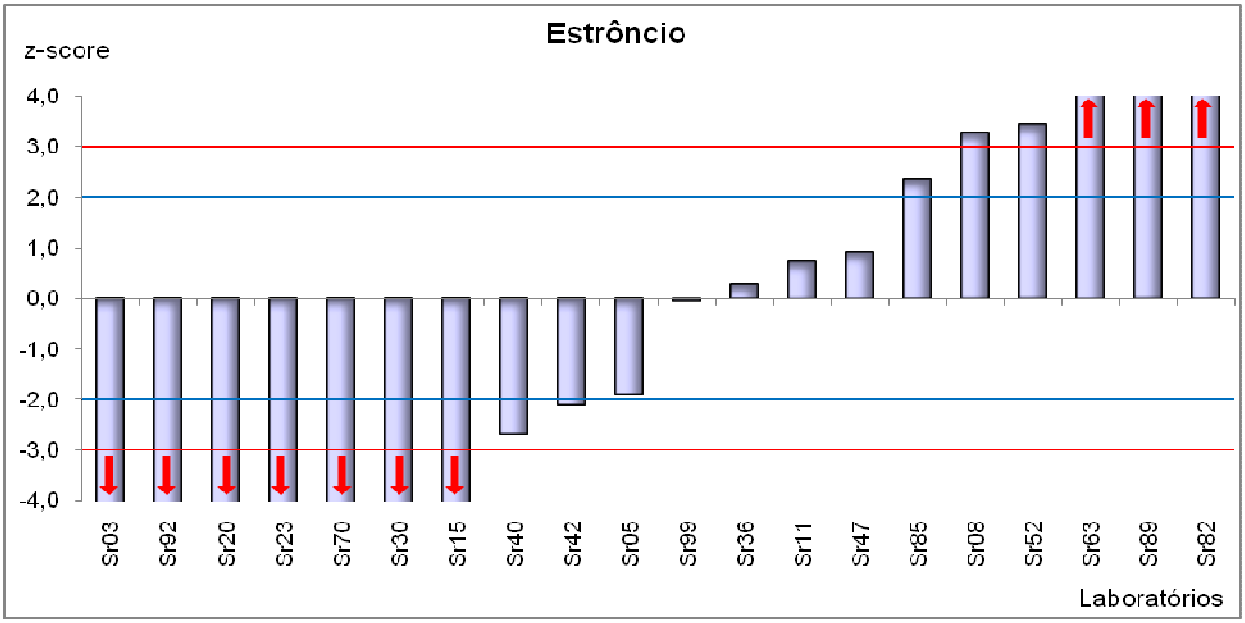

Figura 32. Gráfico do índice z referente à medição de Estrôncio em água mineral.

A Tabela 26 apresenta os valores dos erros normalizados calculado com base na incerteza reportada pelos laboratórios.

Tabela 26: Erro normalizado para o analito Estrôncio.

Laboratório	Erro Normalizado
Sr11	0,25
Sr20	-4,61
Sr40	-2,64
Sr42	-0,38
Sr47	0,22
Sr52	0,55
Sr63	3,55
Sr70	-2,76
Sr82	0,07
Sr89	2,60
Sr92	-13,69
Sr99	-0,001

* resultado insatisfatório

Os resultados da Tabela 26 são apresentados, graficamente, na Figura 33.

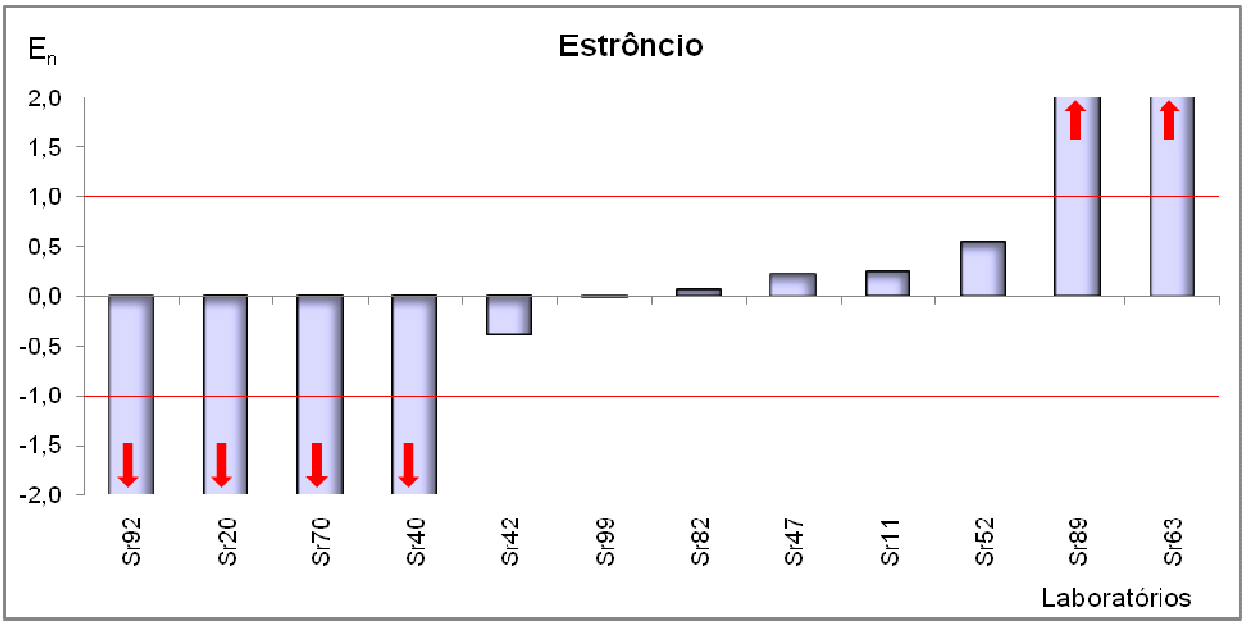

Figura 33. Gráfico do erro normalizado referente à medição de Estrôncio em água mineral.

Os resultados dos laboratórios PEP3.3/Sr82 e PEP3.3/Sr99 quando avaliados pelo erro normalizado são considerados satisfatórios, porém a incerteza reportada por esses laboratórios é da mesma ordem de grandeza ou maior que o valor da concentração determinada na amostra do ensaio.

Recomenda-se que os participantes revejam os modelos utilizados para estimar a incerteza de medição em seus laboratórios, para que possam identificar as fontes de incerteza que estão contribuindo para a superestimação.

6.2.4. Magnésio

Na Tabela 27 são reportados os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão para o analito magnésio.

Tabela 27. Resultados dos laboratórios para o analito Magnésio.

Laboratório	Aliquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Mg01	Alíquota 1	9,66	9,69	9,62	9,64	0,0274
	Alíquota 2	9,66	9,66	9,64		
	Alíquota 3	9,65	9,62	9,6		
Mg05	Alíquota 1	8,6061	8,7566	8,5180	8,63	0,166
	Alíquota 2	8,3451	8,4568	8,6822		
	Alíquota 3	8,8569	8,7202	8,7624		
Mg10	Alíquota 1	9,31	9,39	9,30	9,44	0,187
	Alíquota 2	9,38	9,62	9,74		
	Alíquota 3	9,22	9,66	9,30		
Mg11	Alíquota 1	9,22	9,24	9,24	9,24	0,146
	Alíquota 2	9,06	9,07	9,09		
	Alíquota 3	9,42	9,40	9,41		
Mg12	Alíquota 1	9,33	9,32	9,28	9,32	0,0468
	Alíquota 2	9,24	9,38	9,37		
	Alíquota 3	9,33	9,28	9,36		
Mg13	Alíquota 1	8,939	8,985	8,882	8,96	0,0429
	Alíquota 2	9,033	8,978	8,972		
	Alíquota 3	8,958	8,967	8,918		
Mg17	Alíquota 1	9,21	9,06	9,51	9,19	0,172
	Alíquota 2	9,06	9,29	9,39		
	Alíquota 3	9,13	9,03	9,05		
Mg22	Alíquota 1	8,38	8,36	8,40	8,36	0,0232
	Alíquota 2	8,38	8,35	8,35		
	Alíquota 3	8,34	8,33	8,34		
Mg24	Alíquota 1	9,91447	10,10636	10,04133	10,11	0,0957
	Alíquota 2	10,18172	10,18477	10,03805		
	Alíquota 3	10,20088	10,16506	10,16531		
Mg26	Alíquota 1	8,705	8,578	8,553	8,59	0,138
	Alíquota 2	8,503	8,377	8,427		
	Alíquota 3	8,780	8,705	8,680		
Mg29	Alíquota 1	9,0525	9,3047	9,2543	9,20	0,0855
	Alíquota 2	9,2038	9,2795	9,0778		
	Alíquota 3	9,2291	9,2291	9,2038		
Mg30	Alíquota 1	9,6770	9,8697	9,8364	9,87	0,0868
	Alíquota 2	9,9914	9,8489	9,8964		
	Alíquota 3	9,9390	9,8984	9,8479		

Tabela 27. Continuação (analito Magnésio).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Mg36	Alíquota 1	8,882	8,838	8,663	8,82	0,132
	Alíquota 2	8,771	8,846	8,942		
	Alíquota 3	8,828	8,573	9		
Mg37	Alíquota 1	8,629	8,662	8,594	8,55	0,137
	Alíquota 2	8,313	8,565	8,640		
	Alíquota 3	8,312	8,561	8,637		
Mg39	Alíquota 1	9,60	9,60	9,50	9,59	0,0333
	Alíquota 2	9,60	9,60	9,60		
	Alíquota 3	9,60	9,60	9,60		
Mg43	Alíquota 1	9,64	9,64	9,64	9,64	0,00500
	Alíquota 2	9,63	9,63	9,63		
	Alíquota 3	9,64	9,64	9,64		
Mg44	Alíquota 1	9,34	9,27	9,27	9,33	0,0764
	Alíquota 2	9,27	9,40	9,47		
	Alíquota 3	9,36	9,30	9,23		
Mg47	Alíquota 1	7,1536	7,156	7,1603	7,18	0,0182
	Alíquota 2	7,1932	7,1988	7,1964		
	Alíquota 3	7,1807	7,1899	7,1902		
Mg48	Alíquota 1	9,2950	9,2112	9,3648	9,25	0,0932
	Alíquota 2	9,1805	9,2823	9,1950		
	Alíquota 3	9,3640	9,2517	9,0740		
Mg51	Alíquota 1	8,364	8,539	8,405	8,52	0,133
	Alíquota 2	8,709	8,685	8,646		
	Alíquota 3	8,441	8,399	8,459		
Mg55	Alíquota 1	8,13	8,19	8,27	8,30	0,130
	Alíquota 2	8,44	8,38	8,3		
	Alíquota 3	8,52	8,3	8,16		
Mg56	Alíquota 1	9,223	9,302	9,284	9,26	0,0572
	Alíquota 2	9,261	9,279	9,343		
	Alíquota 3	9,138	9,28	9,268		
Mg57	Alíquota 1	8,64	8,76	8,62	8,62	0,134
	Alíquota 2	8,39	8,41	8,73		
	Alíquota 3	8,71	8,59	8,69		
Mg60	Alíquota 1	8,57	8,57	8,64	8,62	0,0719
	Alíquota 2	8,72	8,68	8,68		
	Alíquota 3	8,49	8,6	8,66		
Mg61	Alíquota 1	10,3501	10,3905	10,4460	10,4	0,0374
	Alíquota 2	10,4235	10,3569	10,4485		
	Alíquota 3	10,3785	10,3945	10,4365		
Mg67	Alíquota 1	10,14	10,10	10,18	10,2	0,0793
	Alíquota 2	10,24	10,22	10,27		
	Alíquota 3	10,10	10,03	10,10		
Mg71	Alíquota 1	12,82	12,43	12,82	12,6	0,150
	Alíquota 2	12,53	12,53	12,63		
	Alíquota 3	12,43	12,48	12,53		

Tabela 27. Continuação (analito Magnésio).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Mg74	Alíquota 1	9,44	9,38	9,08	9,20	0,283
	Alíquota 2	8,92	9,19	9,25		
	Alíquota 3	9,73	8,82	9,03		
Mg83	Alíquota 1	9,1	8,9	9,1	9,01	0,0928
	Alíquota 2	8,9	9,0	8,9		
	Alíquota 3	9,1	9,1	9,0		
Mg85	Alíquota 1	9,119	9,114	9,236	9,30	0,198
	Alíquota 2	9,563	9,399	9,6		
	Alíquota 3	9,045	9,263	9,373		
Mg86	Alíquota 1	9,37	9,48	9,51	9,33	0,119
	Alíquota 2	9,30	9,31	9,20		
	Alíquota 3	9,16	9,25	9,38		
Mg90	Alíquota 1	10,28	10,38	10,40	10,4	0,0625
	Alíquota 2	10,42	10,26	10,40		
	Alíquota 3	10,28	10,40	10,34		
Mg94	Alíquota 1	9,12	9,20	9,04	9,13	0,0750
	Alíquota 2	9,15	9,19	9,11		
	Alíquota 3	9,12	9,24	9,00		
Mg95	Alíquota 1	6,155	6,04	6,125	6,06	0,111
	Alíquota 2	5,915	5,91	5,935		
	Alíquota 3	6,115	6,155	6,18		
Mg98	Alíquota 1	9,106	9,256	9,135	9,09	0,0912
	Alíquota 2	9,047	9,129	9,146		
	Alíquota 3	9,060	8,969	8,969		

As Figuras 34 e 35 apresentam graficamente os resultados mostrados na Tabela 27 para o analito Mg. O valor de referência (Ref) estabelecido para o analito é representado pela linha preta contínua. Nos gráficos, cada laboratório é identificado pela numeração que recebeu para cada analito.

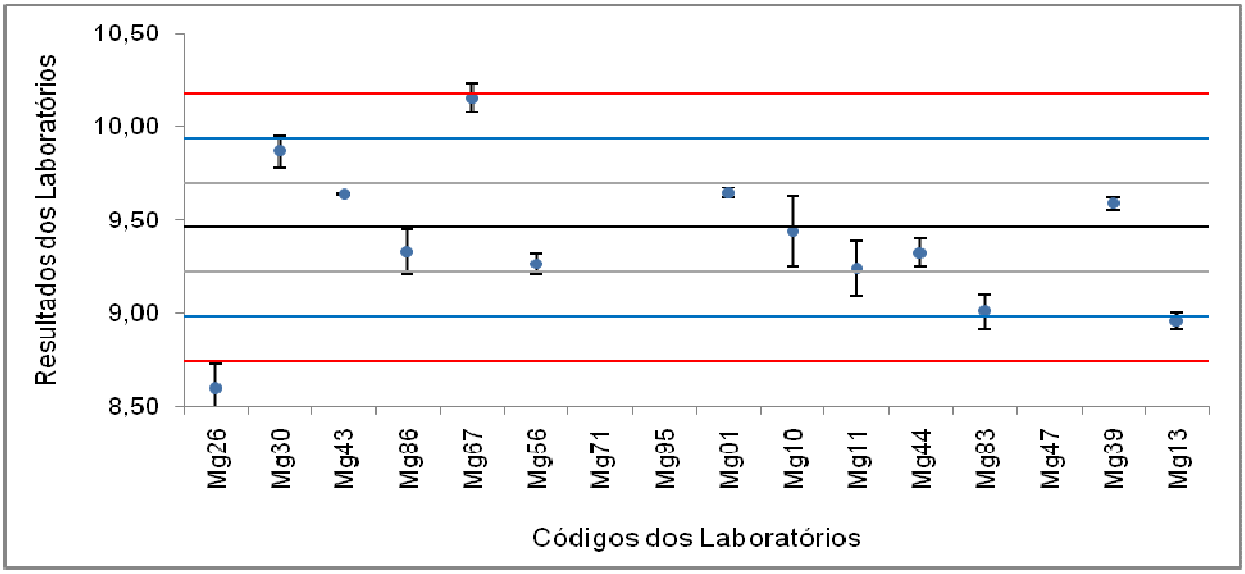

Figura 34. Resultados, com dispersão, da medição do analito Magnésio.

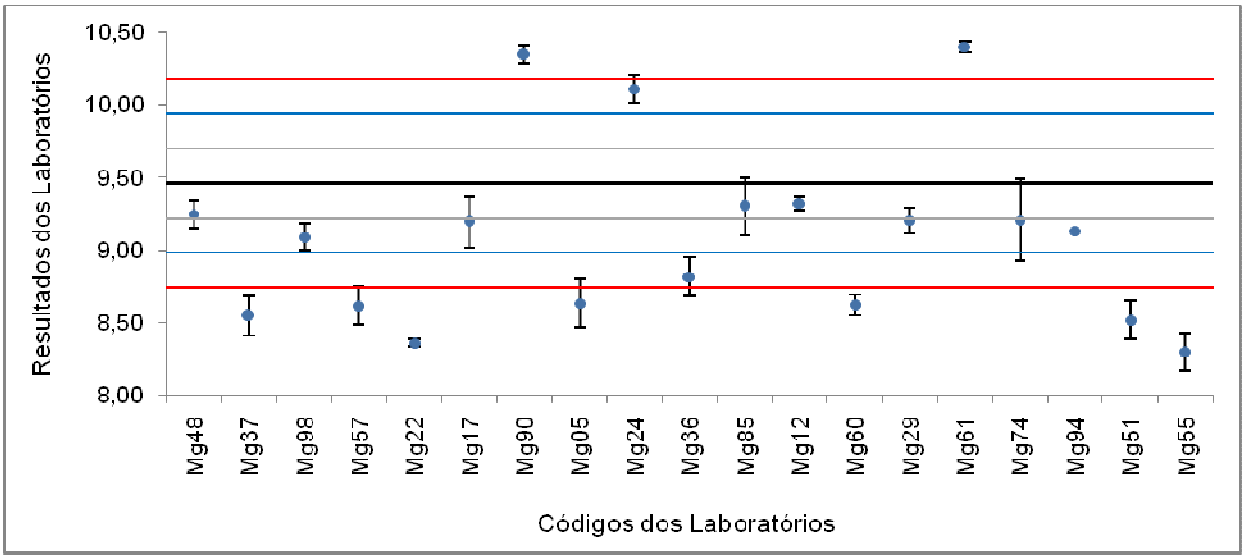

Figura 35. Resultados, com dispersão, da medição do analito Magnésio.

- As linhas cinzas definem o intervalo de 9,22 a 9,70 mg/kg, isto é,. Ref $\pm 1u_{combinada}$.
- As linhas azuis definem o intervalo de 8,98 a 9,94 mg/kg, isto é, Ref $\pm 2u_{combinada}$.
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 8,74 a 10,18 mg/kg, isto é, Ref $\pm 3u_{combinada}$.

Através dos gráficos pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- 23 dos laboratórios reportaram valores médios dentro do intervalo de 8,74 a 10,18 mg/kg (Ref $\pm 3u_{combinada}$.),

Nas Tabelas 28 e 29 encontram-se os resultados do índice z e o erro normalizado, respectivamente, calculados a partir dos resultados reportados pelos laboratórios participantes e expressos graficamente nas Figuras 36, 37 e 38. O erro normalizado foi calculado apenas para os laboratórios que reportaram a incerteza de suas medições.

Tabela 28: Valores de índice z para o analito Magnésio.

Laboratório	Índice Z
Mg01	0,8
Mg05	-3,4
Mg10	-0,1
Mg11	-0,9
Mg12	-0,6
Mg13	-2,1
Mg17	-1,1
Mg22	-4,6
Mg24	2,7
Mg26	-3,6
Mg29	-1,1
Mg30	1,7
MG36	-2,7
Mg37	-3,8
Mg39	0,5
Mg43	0,7
Mg44	-0,6
Mg47	-9,5
Mg48	-0,9
Mg51	-3,9
Mg55	-4,8
Mg56	-0,8
Mg57	-3,5
Mg60	-3,5
Mg61	3,9
Mg67	2,9
Mg71	13,0
Mg74	-1,1
Mg83	-1,9
Mg85	-0,7
Mg86	-0,5
Mg90	3,7
Mg94	-1,4
Mg95	-14,2
Mg98	-1,5

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

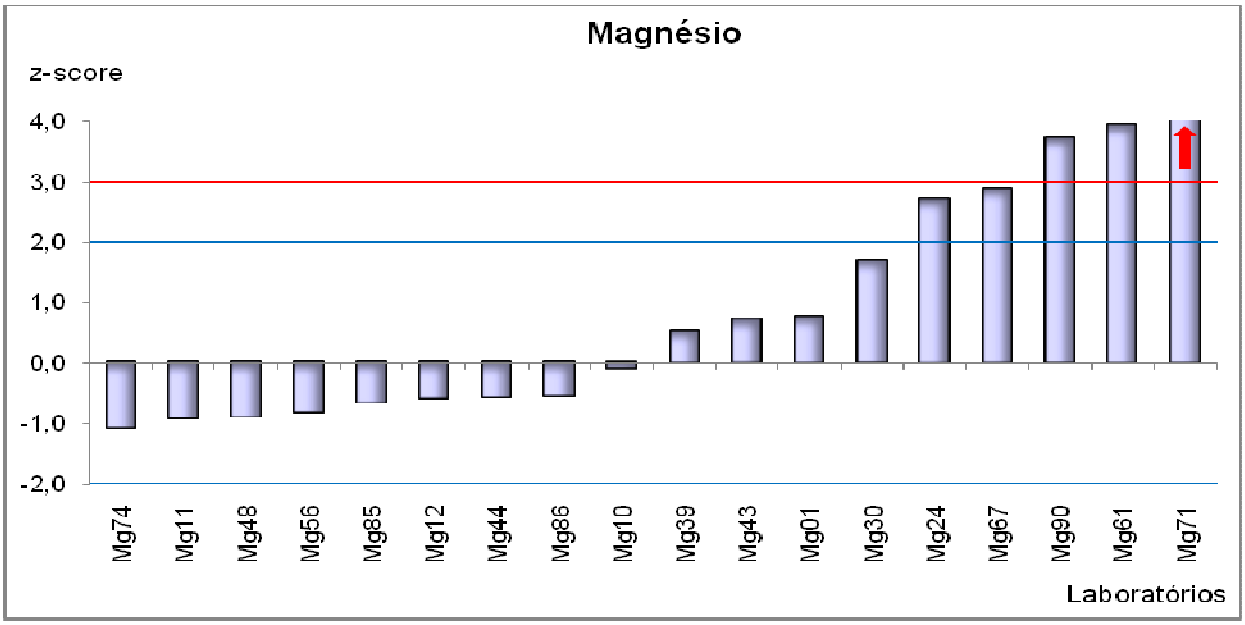

Figura 36. Gráfico do índice z referente à medição de Magnésio em água mineral.

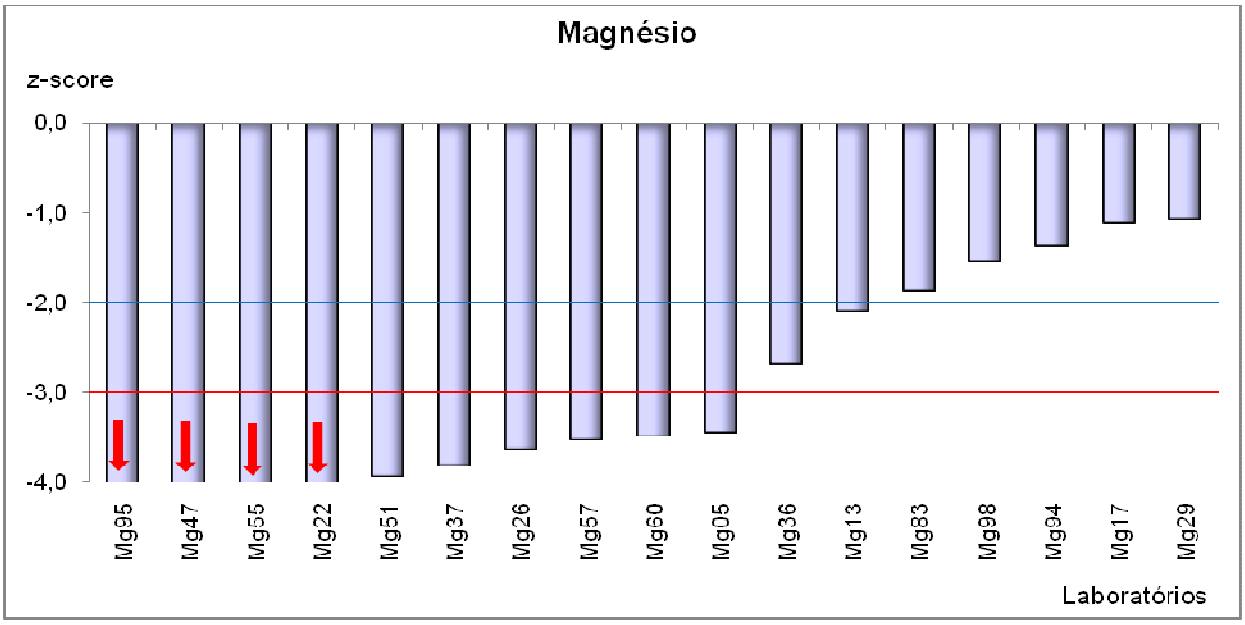

Figura 37. Gráfico do índice z referente à medição de Magnésio em água mineral.

Tabela 29: Erro normalizado para o analito Magnésio.

Laboratório	Erro Normalizado
Mg05	-2,0
Mg10	-0,1
Mg12	-0,2
Mg13	-2,1
Mg22	-4,5
Mg24	1,7
Mg26	-3,6
Mg37	-3,7
Mg44	-0,3
Mg48	-0,7
Mg60	-3,0
Mg61	3,6
Mg67	1,6
Mg 71	13,0
Mg74	-1,0
Mg83	-1,5
Mg85	-0,5
Mg86	-0,4
Mg90	3,6
Mg95	-12,2

* resultado insatisfatório

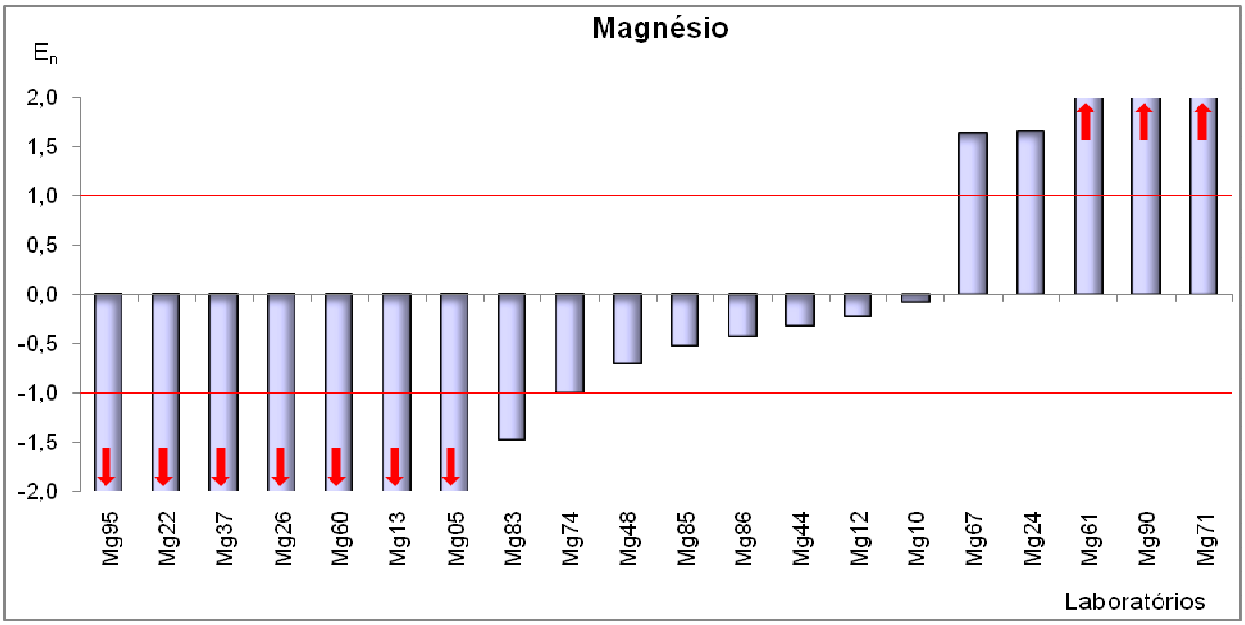

Figura 38. Gráfico do erro normalizado referente à medição de Magnésio em água mineral.

Dos laboratórios que reportaram a incerteza de sua medição para o analito magnésio, e que tiveram resultado considerado insatisfatório pelo erro normalizado também apresentaram desempenho insatisfatório ou questionável pelo índice z, com exceção do participante PEP3.3/Mg83.

Os participantes PEP3.3/Mg13 e PEP3.3/Mg26 devem rever seu modelos para estimar a incerteza de sua medição. Os laboratórios obtiveram incertezas menores que 0,0007% em relação aos valores das concentrações reportadas por eles. Consequentemente, a avaliação desses laboratórios pelo erro normalizado é questionável.

6.2.5. Potássio

Na Tabela 30 são reportados os resultados de cada laboratório participante, bem como a média e o desvio padrão para o analito potássio.

Tabela 30. Resultados dos laboratórios para o analito Potássio.

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
K01	Alíquota 1	1,171	1,152	1,187	1,156	0,01851
	Alíquota 2	1,175	1,160	1,148		
	Alíquota 3	1,145	1,132	1,136		
K02	Alíquota 1	1,78	1,76	1,79	1,777	0,01118
	Alíquota 2	1,78	1,78	1,77		
	Alíquota 3	1,78	1,79	1,76		
K04	Alíquota 1	1,20	1,21	1,20	1,203	0,007071
	Alíquota 2	1,21	1,21	1,20		
	Alíquota 3	1,19	1,20	1,21		
K06	Alíquota 1	1,15	1,11	1,19	1,134	0,03321
	Alíquota 2	1,09	1,14	1,16		
	Alíquota 3	1,15	1,09	1,13		
K08	Alíquota 1	1,4	1,41	1,41	1,388	0,02386
	Alíquota 2	1,38	1,4	1,4		
	Alíquota 3	1,34	1,36	1,39		
K09	Alíquota 1	1,187	1,213	1,198	1,195	0,01099
	Alíquota 2	1,203	1,191	1,204		
	Alíquota 3	1,177	1,197	1,186		
K11	Alíquota 1	1,21	1,21	1,21	1,213	0,01104
	Alíquota 2	1,22	1,23	1,21		
	Alíquota 3	1,21	1,23	1,19		
K13	Alíquota 1	1,2545	1,2555	1,2393	1,247	0,008464
	Alíquota 2	1,2453	1,2542	1,2356		
	Alíquota 3	1,2458	1,2352	1,2548		
K16	Alíquota 1	1,29	1,19	1,29	1,257	0,05000
	Alíquota 2	1,19	1,29	1,19		
	Alíquota 3	1,29	1,29	1,29		
K18	Alíquota 1	1,15	1,17	1,15	1,134	0,03046
	Alíquota 2	1,11	1,15	1,16		
	Alíquota 3	1,08	1,14	1,10		
K21	Alíquota 1	1,1913	1,2279	1,2104	1,210	0,01631
	Alíquota 2	1,1897	1,2029	1,2191		
	Alíquota 3	1,2047	1,2018	1,2386		

Tabela 30. Continuação (analito Potássio).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
K23	Alíquota 1	1,12	1,14	1,19	1,144	0,02555
	Alíquota 2	1,11	1,16	1,13		
	Alíquota 3	1,13	1,17	1,15		
K28	Alíquota 1	1,21	1,25	1,23	1,230	0,01225
	Alíquota 2	1,23	1,23	1,24		
	Alíquota 3	1,22	1,22	1,24		
K30	Alíquota 1	1,691	1,501	1,598	1,676	0,1184
	Alíquota 2	1,764	1,530	1,626		
	Alíquota 3	1,842	1,761	1,770		
K32	Alíquota 1	1,352	1,359	1,359	1,366	0,007681
	Alíquota 2	1,365	1,367	1,371		
	Alíquota 3	1,370	1,372	1,376		
K34	Alíquota 1	1,08849	1,1661	1,15611	1,131	0,02253
	Alíquota 2	1,131424	1,13608	1,13608		
	Alíquota 3	1,12438	1,130433	1,113776		
K38	Alíquota 1	1,1	1,1	1,0	1,100	0,05000
	Alíquota 2	1,1	1,1	1,1		
	Alíquota 3	1,2	1,1	1,1		
K44	Alíquota 1	1,22	1,26	1,24	1,256	0,0188
	Alíquota 2	1,26	1,24	1,26		
	Alíquota 3	1,28	1,27	1,27		
K46	Alíquota 1	0,9643	1,0046	0,9754	0,9834	0,02275
	Alíquota 2	0,9683	1,0036	0,9703		
	Alíquota 3	0,9562	0,9834	1,0248		
K48	Alíquota 1	1,227	1,223	1,180	1,201	0,04457
	Alíquota 2	1,171	1,137	1,141		
	Alíquota 3	1,238	1,247	1,248		
K50	Alíquota 1	1,4	1,4	1,3	1,367	0,05000
	Alíquota 2	1,4	1,4	1,4		
	Alíquota 3	1,3	1,3	1,4		
K52	Alíquota 1	1,221	1,159	1,07	1,148	0,06293
	Alíquota 2	1,187	1,164	1,073		
	Alíquota 3	1,232	1,156	1,073		
K56	Alíquota 1	1,1	1,2	1,2	1,122	0,04410
	Alíquota 2	1,1	1,1	1,1		
	Alíquota 3	1,1	1,1	1,1		
K59	Alíquota 1	1,288	1,284	1,252	1,353	0,08081
	Alíquota 2	1,352	1,48	1,462		
	Alíquota 3	1,324	1,318	1,416		
K61	Alíquota 1	1,2385	1,2583	1,2407	1,246	0,007929
	Alíquota 2	1,2376	1,2412	1,2561		
	Alíquota 3	1,2399	1,2505	1,2498		
K63	Alíquota 1	1,177	1,172	1,163	1,189	0,07281
	Alíquota 2	1,122	1,117	1,118		
	Alíquota 3	1,318	1,268	1,249		

Tabela 30. Continuação (analito Potássio).

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
K66	Alíquota 1	1,33	1,33	1,326	1,330	0,009103
	Alíquota 2	1,325	1,325	1,35		
	Alíquota 3	1,318	1,337	1,328		
K68	Alíquota 1	1,089	1,096	1,097	1,105	0,009468
	Alíquota 2	1,103	1,104	1,107		
	Alíquota 3	1,114	1,115	1,116		
K71	Alíquota 1	1,118	1,089	1,097	1,098	0,02896
	Alíquota 2	1,129	1,104	1,136		
	Alíquota 3	1,097	1,045	1,067		
K80	Alíquota 1	1,248	1,261	1,263	1,284	0,02525
	Alíquota 2	1,287	1,282	1,271		
	Alíquota 3	1,316	1,314	1,311		
K82	Alíquota 1	1,2	1,17	1,17	1,179	0,02472
	Alíquota 2	1,14	1,19	1,16		
	Alíquota 3	1,16	1,21	1,21		
K84	Alíquota 1	1,4606	1,4895	1,4818	1,482	0,01307
	Alíquota 2	1,4862	1,5037	1,4812		
	Alíquota 3	1,4635	1,4845	1,4859		
K86	Alíquota 1	7,63	7,63	7,48	7,480	0,1173
	Alíquota 2	7,38	7,43	7,38		
	Alíquota 3	7,63	7,38	7,38		
K90	Alíquota 1	1,0595	1,0576	1,0583	1,076	0,01870
	Alíquota 2	1,0966	1,0659	1,0727		
	Alíquota 3	1,0753	1,0889	1,1102		
K95	Alíquota 1	1,3	1,3	1,3	1,300	0,0000
	Alíquota 2	1,3	1,3	1,3		
	Alíquota 3	1,3	1,3	1,3		
K96	Alíquota 1	1,109	1,083	1,123	1,145	0,05270
	Alíquota 2	1,141	1,141	1,155		
	Alíquota 3	1,248	1,098	1,205		
K99	Alíquota 1	1,27	1,27	1,27	1,277	0,005000
	Alíquota 2	1,28	1,28	1,28		
	Alíquota 3	1,28	1,28	1,28		

O laboratório PEP3.3/K95 retirou a fórmula do desvio padrão do formulário de registro de resultados. O valor de desvio padrão foi recalculado com a fórmula.

Nas Figuras 39 e 40 são apresentados graficamente os resultados do analito potássio reportados pelos participantes.

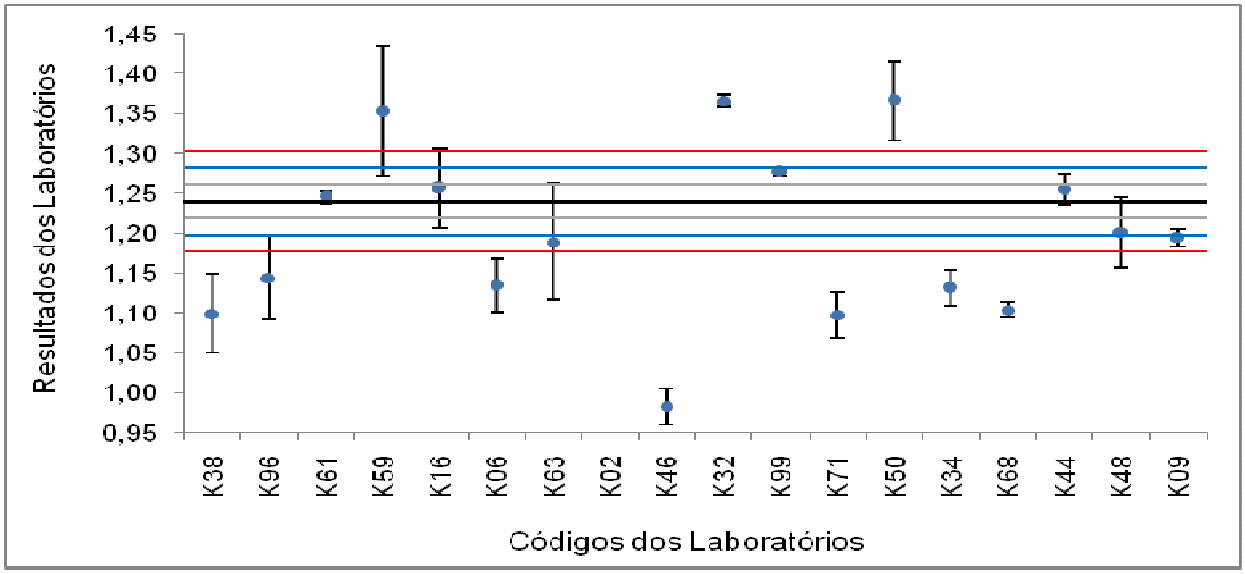

Figura 39. Resultados, com dispersão, da medição do analito Potássio.

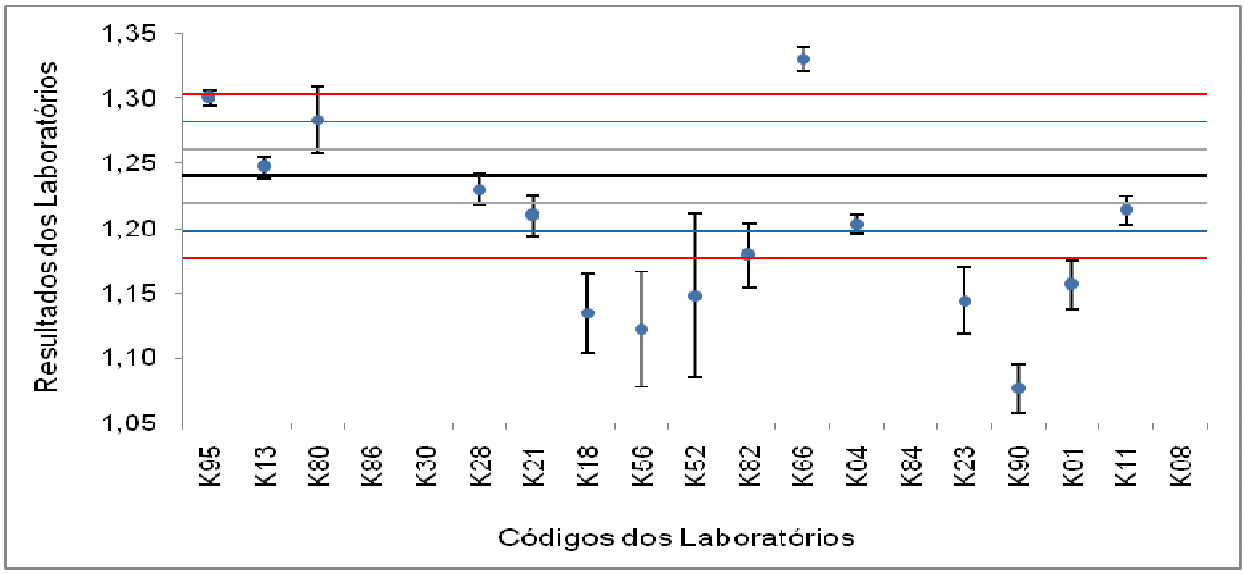

Figura 40. Resultados, com dispersão, da medição do analito Potássio.

- As linhas cinzas definem o intervalo de 1,22 a 1,26 mg/kg, isto é,. Ref $\pm 1u_{combinada}$
- As linhas azuis definem o intervalo de 1,20 a 1,28 mg/kg, isto é, Ref $\pm 2u_{combinada}$.
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 1,18 a 1,30 mg/kg, isto é, Ref $\pm 3u_{combinada}$.

Através dos gráficos pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos, sendo que 36% dos laboratórios apresentaram tendência para um valor menor em relação ao valor de referência.

- 15 laboratórios reportaram resultados com valores dentro do intervalo de 1,18 a 1,30 mg/kg (Ref $\pm 3u_{combinada}$.),

Nas Tabelas 31 e 32 encontram-se os resultados do índice Z e o erro normalizado, respectivamente, calculados a partir dos resultados reportados pelos laboratórios e expressos graficamente nas Figuras 41, 42 e 43. O erro normalizado foi calculado apenas para os laboratórios que reportaram a incerteza de suas medições.

Tabela 31: Valores de índice z para o analito Potássio.

Laboratório	Índice Z
K01	-4,0
K02	25,6
K04	-1,7
K06	-5,0
K08	7,0
K09	-2,1
K11	-1,3
K13	0,3
K16	0,8
K18	-5,0
K21	-1,4
K23	-4,6
K28	-0,5
K30	20,8
K32	6,0
K34	-5,2
K38	-6,7
K44	0,7
K46	-12,2
K48	-1,8
K50	6,0
K52	-4,4
K56	-5,6
K59	5,4
K61	0,3
K63	-2,4
K66	4,3
K68	-6,5
K71	-6,8
K80	2,1
K82	-2,9
K84	11,5
K86	297,1
K90	-7,8
K95	2,9
K96	-4,5
K99	1,7

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

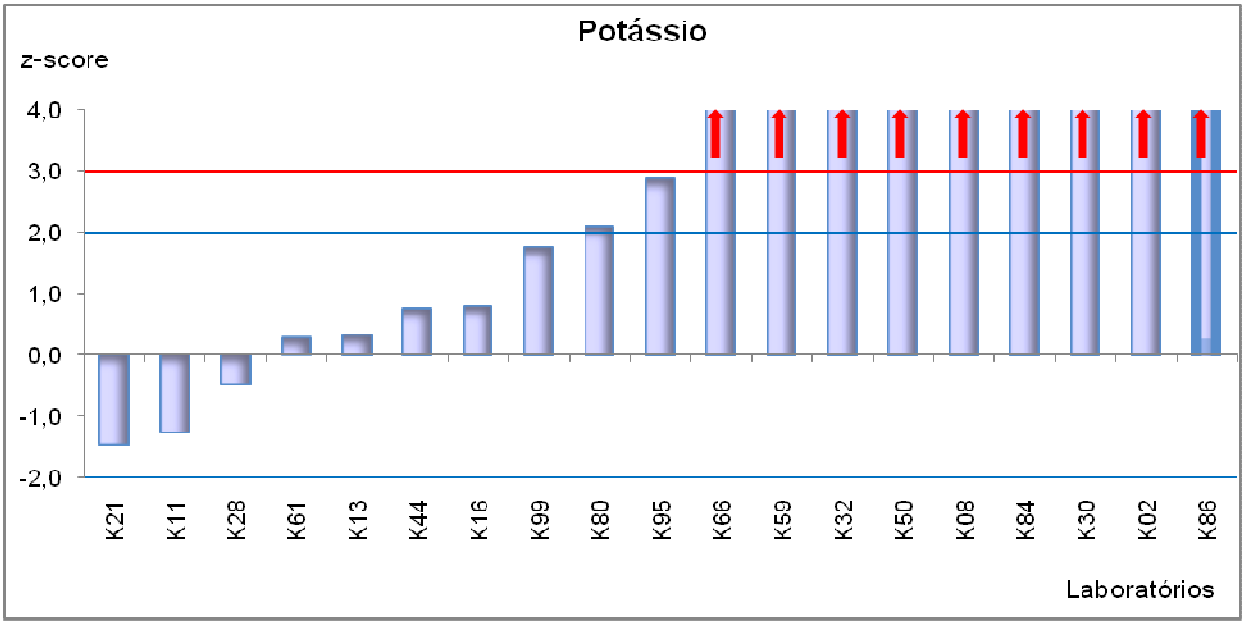

Figura 41. Gráfico do índice z referente à medição de Potássio em água mineral

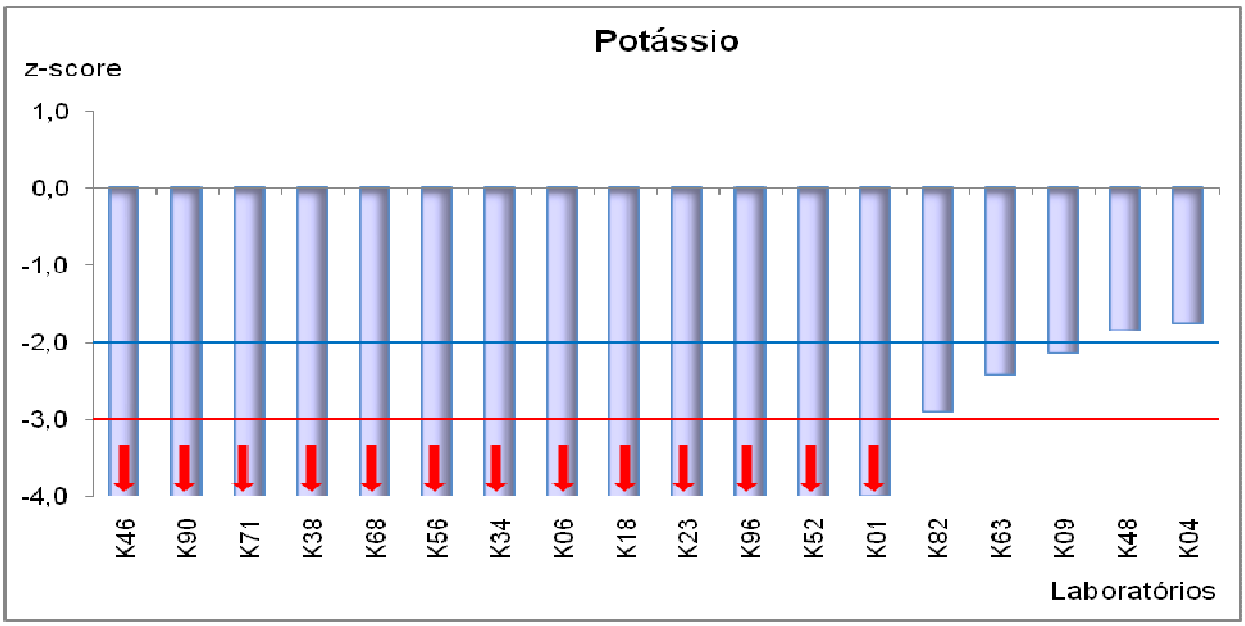

Figura 42. Gráfico do índice z referente à medição de Potássio em água mineral

Tabela 32: Erro normalizado para o analito Potássio.

Laboratório	Erro Normalizado
K02	23,1
K04	-1,0
K09	-2,1
K13	0,1
K16	0,1
K23	-1,7
K28	-0,1
K32	6,0
K34	-1,2
K38	-1,1
K48	-0,4
K59	0,4
K63	-0,3
K71	-4,0
K84	7,2
K86	225,6
K90	-3,8
K95	2,5
K96	-0,9

* resultado insatisfatório

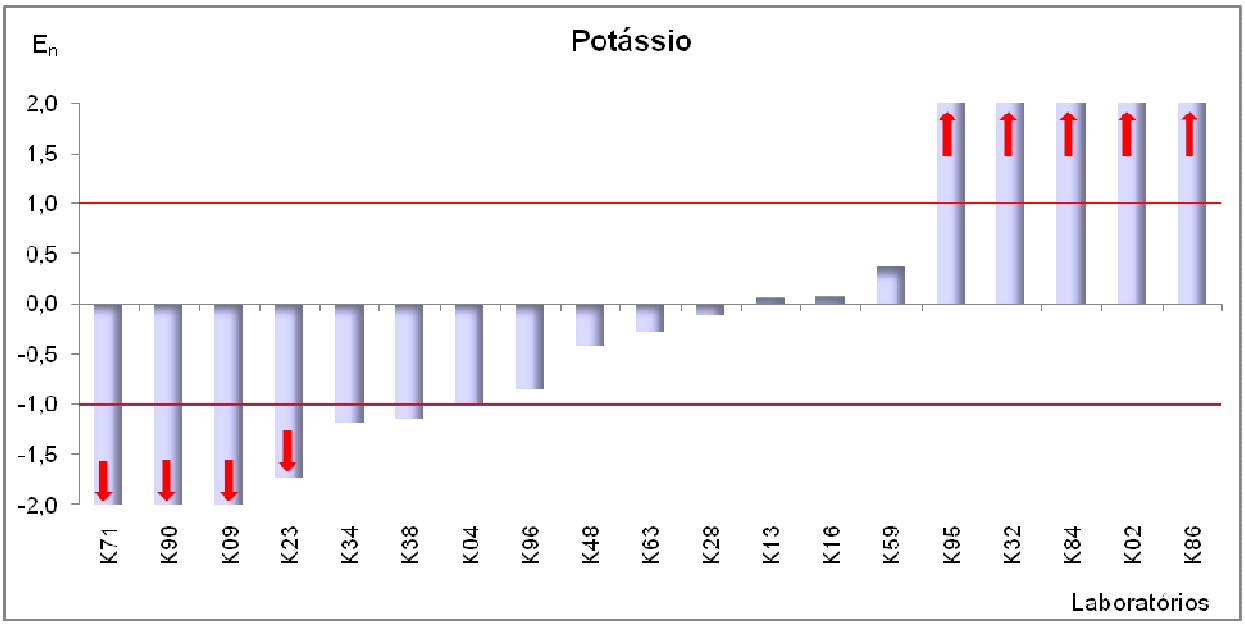

Figura 43. Gráfico do erro normalizado referente à medição de Potássio em água mineral.

Os participantes que tiveram desempenho insatisfatório quando avaliados pelo erro normalizado tiveram desempenho questionável ou insatisfatório quando avaliados pelo indice z.

6.2.6. Sódio

Na Tabela 32 são reportados os resultados de cada laboratório participante, bem como a média e o desvio padrão para o analito sódio.

Tabela 32. Resultados dos laboratórios para o analito Sódio.

Laboratório	Alíquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Na01	Alíquota 1	1,022	1,024	1,028	1,032	0,006399
	Alíquota 2	1,034	1,033	1,035		
	Alíquota 3	1,034	1,039	1,041		
Na04	Alíquota 1	1,005	1,002	0,997	0,9991	0,008894
	Alíquota 2	0,986	0,989	0,990		
	Alíquota 3	1,010	1,006	1,007		
Na09	Alíquota 1	0,99	0,99	0,99	0,9900	0,0000
	Alíquota 2	0,99	0,99	0,99		
	Alíquota 3	0,99	0,99	0,99		
Na14	Alíquota 1	1,71	1,71	1,73	1,734	0,01667
	Alíquota 2	1,74	1,74	1,75		
	Alíquota 3	1,76	1,73	1,74		
Na16	Alíquota 1	9,75	9,61	9,8	9,724	0,08719
	Alíquota 2	9,75	9,85	9,7		
	Alíquota 3	9,61	9,8	9,65		
Na18	Alíquota 1	1,03	1,03	1,03	1,040	0,008660
	Alíquota 2	1,05	1,05	1,05		
	Alíquota 3	1,04	1,04	1,04		
Na24	Alíquota 1	1,2	1,3	1,3	1,100	0,1581
	Alíquota 2	1,1	0,8	1,0		
	Alíquota 3	1,1	1,1	1,0		
Na26	Alíquota 1	0,98	0,90	0,95	0,9511	0,04285
	Alíquota 2	1,03	0,89	0,93		
	Alíquota 3	0,97	0,94	0,97		
Na28	Alíquota 1	1,1229	1,1018	1,1067	1,121	0,01491
	Alíquota 2	1,1166	1,1335	1,1228		
	Alíquota 3	1,1034	1,1457	1,1313		
Na31	Alíquota 1	0,8961	0,8945	0,8945	0,8986	0,01078
	Alíquota 2	0,9084	0,8965	0,8800		
	Alíquota 3	0,8952	0,9035	0,9188		
Na35	Alíquota 1	1,0	1,0	1,0	1,000	0,0000
	Alíquota 2	1,0	1,0	1,0		
	Alíquota 3	1,0	1,0	1,0		
Na37	Alíquota 1	1,4	1,3	1,4	1,367	0,05000
	Alíquota 2	1,4	1,4	1,4		
	Alíquota 3	1,3	1,3	1,4		
Na43	Alíquota 1	1,2709	1,4548	1,2710	1,303	0,07233
	Alíquota 2	1,2784	1,2909	1,3898		
	Alíquota 3	1,2992	1,2414	1,2347		

Tabela 32. Continuação (analito Sódio).

Laboratório	Aliquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Na46	Alíquota 1	1,0678	1,0284	1,0304	1,037	0,01551
	Alíquota 2	1,0542	1,0235	1,0326		
	Alíquota 3	1,0265	1,0452	1,0235		
Na50	Alíquota 1	0,923	0,897	0,886	0,8837	0,02238
	Alíquota 2	0,871	0,910	0,876		
	Alíquota 3	0,864	0,867	0,858		
Na54	Alíquota 1	0,9359	0,9359	0,9389	0,9400	0,005176
	Alíquota 2	0,9389	0,9369	0,9419		
	Alíquota 3	0,9399	0,9389	0,9528		
Na55	Alíquota 1	0,806	0,8348	0,8992	0,8478	0,03461
	Alíquota 2	0,8497	0,7912	0,8844		
	Alíquota 3	0,8497	0,8695	0,8457		
Na60	Alíquota 1	0,906	0,898	0,903	0,8940	0,008031
	Alíquota 2	0,895	0,894	0,892		
	Alíquota 3	0,879	0,888	0,891		
Na62	Alíquota 1	1,452	1,554	1,71	1,588	0,1006
	Alíquota 2	1,444	1,587	1,535		
	Alíquota 3	1,63	1,708	1,67		
Na64	Alíquota 1	1,15	1,15	1,14	1,267	0,1777
	Alíquota 2	1,52	1,15	1,15		
	Alíquota 3	1,49	1,15	1,50		
Na66	Alíquota 1	0,98	0,99	0,98	0,9867	0,005000
	Alíquota 2	0,99	0,98	0,99		
	Alíquota 3	0,99	0,99	0,99		
Na68	Alíquota 1	1,12	1,07	1,16	1,124	0,03712
	Alíquota 2	1,08	1,10	1,15		
	Alíquota 3	1,17	1,11	1,16		
Na71	Alíquota 1	1,06	1,06	1,05	1,058	0,009809
	Alíquota 2	1,07	1,08	1,06		
	Alíquota 3	1,05	1,06	1,04		
Na73	Alíquota 1	0,563	0,693	0,679	0,6394	0,06761
	Alíquota 2	0,691	0,621	0,557		
	Alíquota 3	0,744	0,642	0,564		
Na75	Alíquota 1	0,90656	0,92689	0,93611	0,9228	0,011126
	Alíquota 2	0,91786	0,93829	0,93006		
	Alíquota 3	0,9252	0,9142	0,91014		
Na77	Alíquota 1	1,22	1,2	1,2	1,198	0,04438
	Alíquota 2	1,26	1,24	1,11		
	Alíquota 3	1,16	1,21	1,18		
Na79	Alíquota 1	1,172	1,180	1,183	1,179	0,004447
	Alíquota 2	1,175	1,179	1,184		
	Alíquota 3	1,177	1,179	1,186		
Na80	Alíquota 1	1,2	1,2	1,1	1,122	0,04410
	Alíquota 2	1,1	1,1	1,1		
	Alíquota 3	1,1	1,1	1,1		

Tabela 32. Continuação (analito Sódio).

Laboratório	Aliquota	Concentração (mg/kg)			Média	Desvio Padrão
Na83	Alíquota 1	0,991	0,989	0,989	0,9941	0,007656
	Alíquota 2	0,994	0,991	0,988		
	Alíquota 3	0,991	1,01	1,004		
Na86	Alíquota 1	1,004	1,028	1,008	1,007	0,02863
	Alíquota 2	1,021	1,066	0,991		
	Alíquota 3	0,982	0,972	0,989		
Na88	Alíquota 1	0,583	0,589	0,579	0,5828	0,005239
	Alíquota 2	0,591	0,588	0,58		
	Alíquota 3	0,578	0,577	0,58		
Na91	Alíquota 1	0,771	0,532	0,559	0,5810	0,09443
	Alíquota 2	0,622	0,507	0,495		
	Alíquota 3	0,605	0,661	0,477		
Na93	Alíquota 1	1,035	1,036	1,038	1,037	0,001965
	Alíquota 2	1,039	1,035	1,040		
	Alíquota 3	1,035	1,039	1,037		
Na97	Alíquota 1	0,307	0,309	0,309	0,3112	0,02327
	Alíquota 2	0,286	0,285	0,286		
	Alíquota 3	0,338	0,335	0,345		
Na99	Alíquota 1	0,8597	0,8489	0,8575	0,8399	0,02782
	Alíquota 2	0,8302	0,8081	0,7828		
	Alíquota 3	0,8656	0,8489	0,8573		

O laboratório PEP3.3/Na35 retirou a fórmula do desvio padrão do formulário de registro de resultados. O valor de desvio padrão foi recalculado com a fórmula.

Nas Figuras 44 e 45 são apresentados graficamente os resultados do analito sódio reportados pelos participantes.

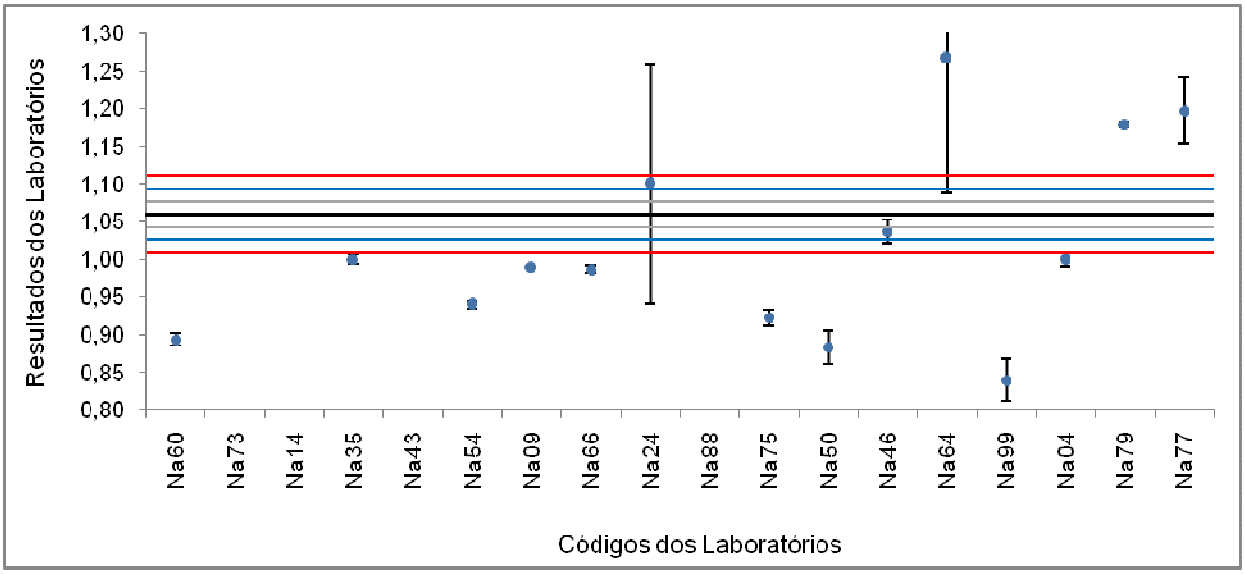

Figura 44: Resultados, com dispersão, da medição do analito Sódio.

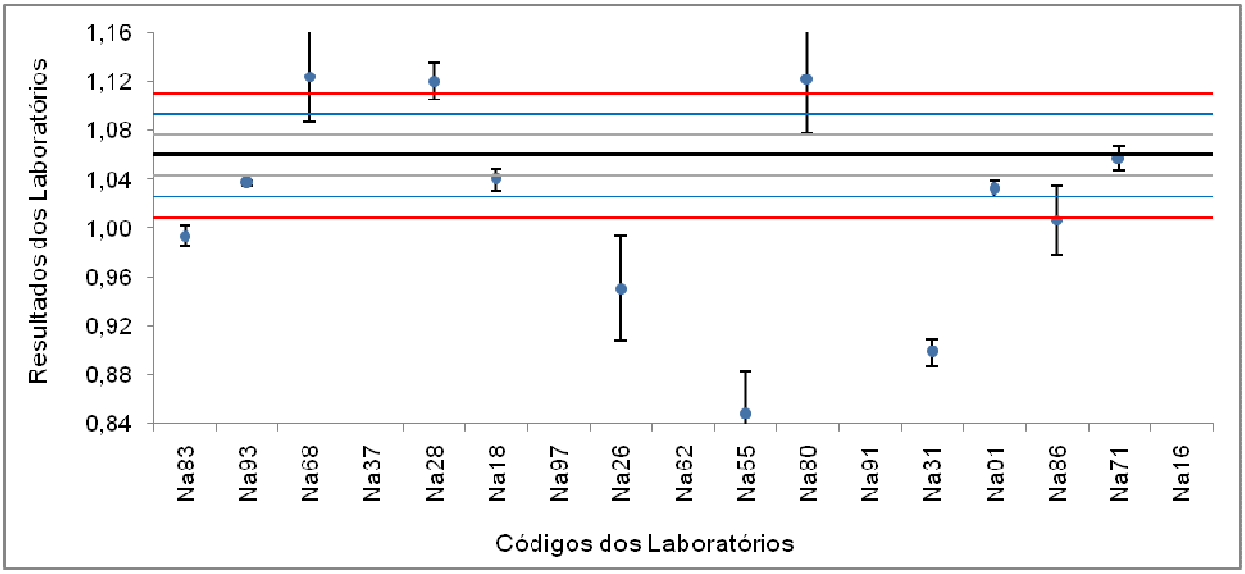

Figura 45: Resultados, com dispersão, da medição do analito Sódio.

- As linhas cinzas definem o intervalo de 1,04 a 1,08 mg/kg, isto é,. $\text{Ref} \pm 1u_{\text{combinada}}$
- As linhas azuis definem o intervalo de 1,03 a 1,09 mg/kg, isto é, $\text{Ref} \pm 2u_{\text{combinada}}$.
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 1,01 a 1,11 mg/kg, isto é, $\text{Ref} \pm 3u_{\text{combinada}}$.

Através dos gráficos pode-se concluir que:

- Os resultados dos laboratórios estão bastante dispersos em relação ao valor de referência, assim como entre os laboratórios.
- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- 9 laboratórios reportaram resultados com valores dentro do intervalo de 1,01 a 1,11 mg/kg ($\text{Ref} \pm 3u_{\text{combinada}}$.),
- Os resultados apresentaram tendência para valores menores quando comparados com o de referência.

Nas Tabelas 33 e 34 encontram-se os resultados do índice z e o erro normalizado, respectivamente, calculados a partir dos resultados reportados pelos laboratórios. O erro normalizado foi calculado apenas para os laboratórios que reportaram a incerteza de suas medições. Os resultados dessas tabelas são apresentados graficamente nas Figuras 46, 47 e 48.

Tabela 33: Valores de índice z para o analito Sódio.

Laboratório	Indice Z
Na01	-1,6
Na04	-3,6
Na09	-4,1
Na14	39,7
Na16	509,7
Na18	-1,2
Na24	2,4
Na26	-6,4
Na28	3,6
Na31	-9,5
Na35	-3,5
Na37	18,0
Na43	14,3
Na46	-1,4
Na50	-10,4
Na54	-7,1
Na55	-12,5
Na60	-9,8
Na62	31,0
Na64	12,2
Na66	-4,3
Na68	3,8
Na71	-0,1
Na73	-24,7
Na75	-8,1
Na77	8,1
Na79	7,0
Na80	3,7
Na83	-3,9
Na86	-3,1
Na88	-28,1
Na91	-28,2
Na93	-1,3
Na97	-44,0
Na99	-12,9

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

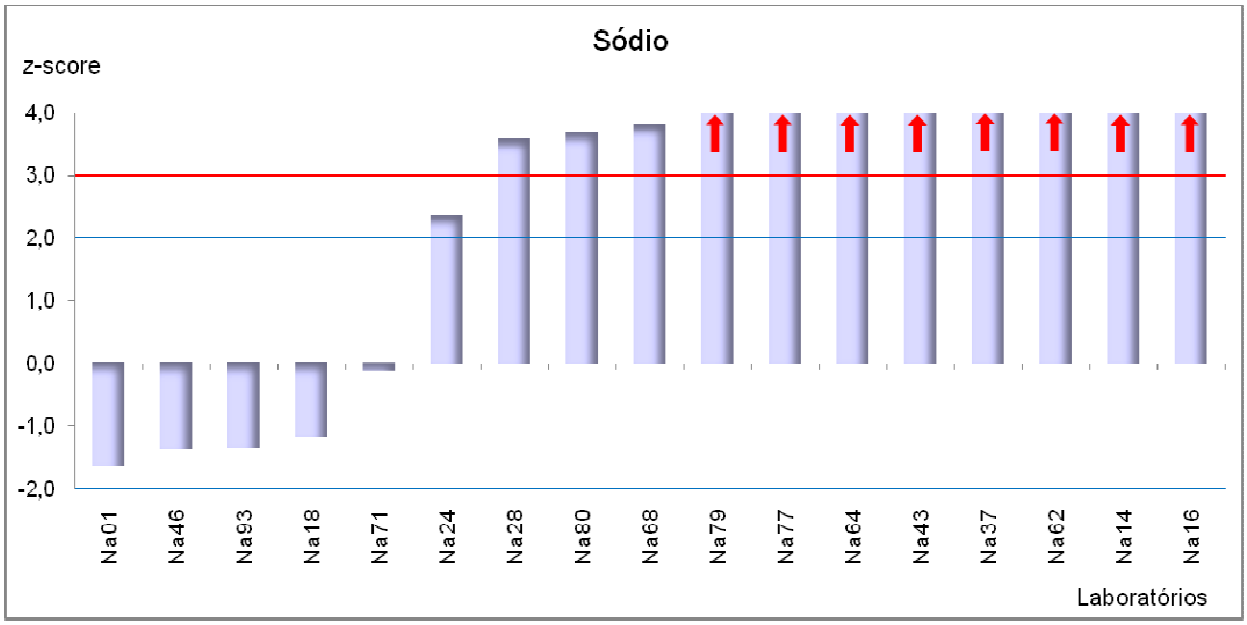

Figura 46. Gráfico do índice z referente à medição de Sódio em água mineral.

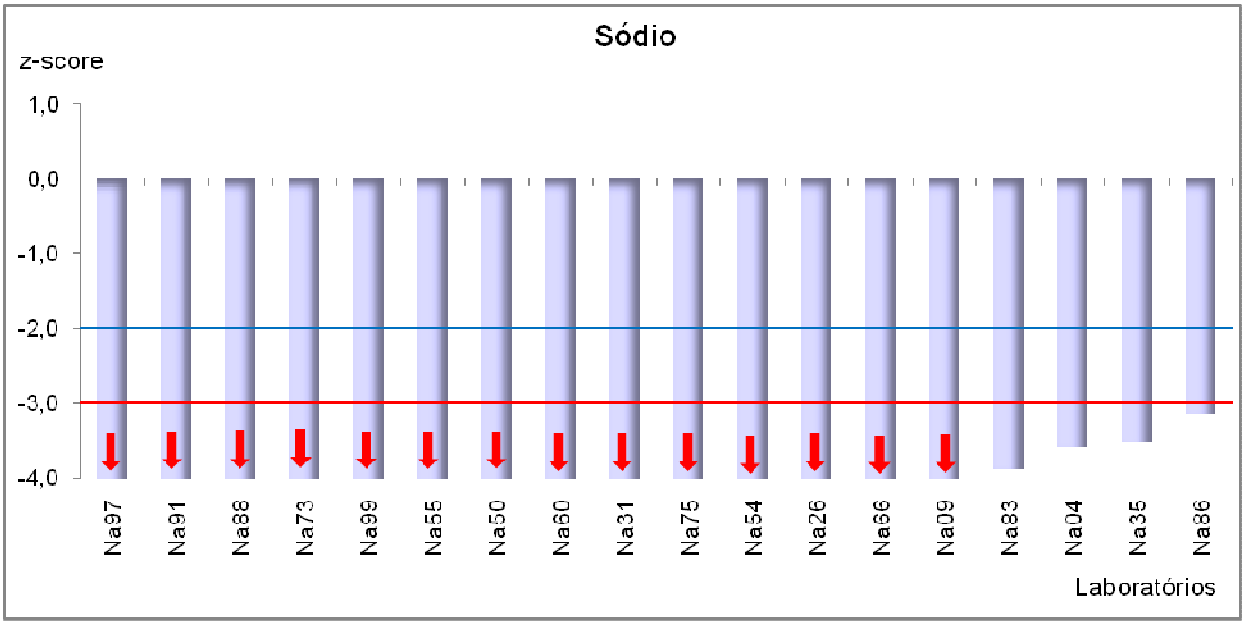

Figura 47. Gráfico do índice z referente à medição de Sódio em água mineral.

Tabela 34: Erro normalizado para o analito Sódio

Laboratório	Erro Normalizado
Na04	-3,6
Na09	-1,0
Na16	350,0
Na28	1,8
Na31	-5,8
Na35	-2,7
Na37	2,5
Na46	-0,3
Na50	-5,9
Na60	-1,6
Na62	2,2
Na64	1,0
Na66	-2,8
Na73	-3,8
Na75	-1,1
Na83	-3,9
Na86	-0,8
Na88	-23,9
Na93	-1,3
Na97	-5,7

* resultado insatisfatório

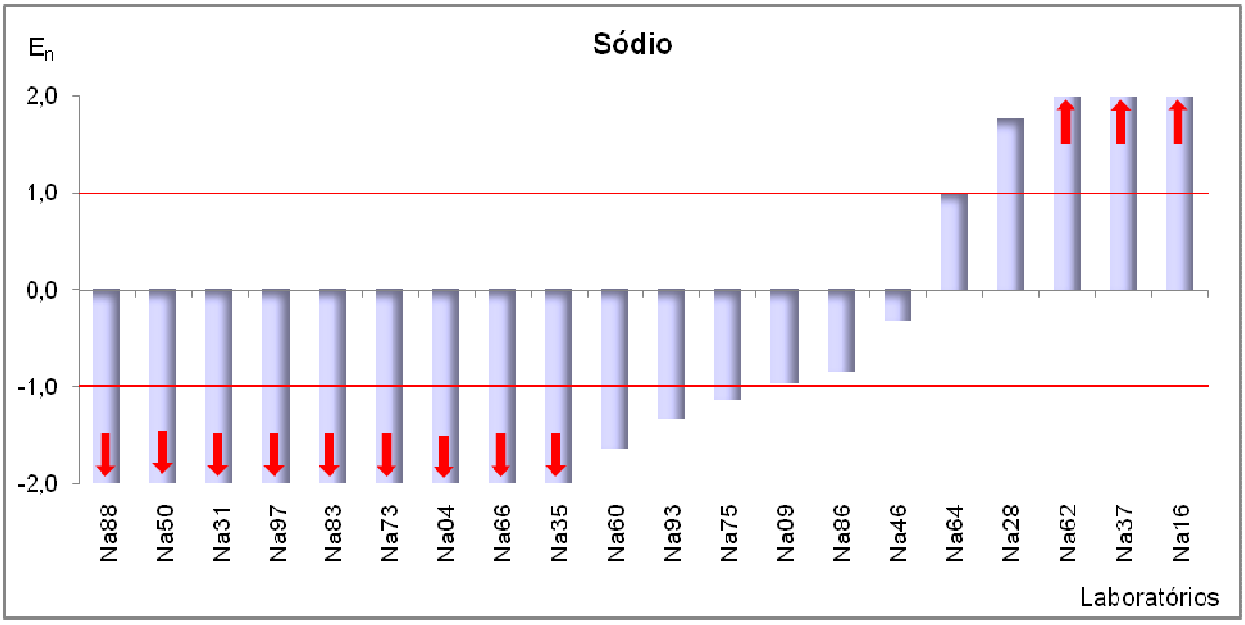

Figura 48. Gráfico do erro normalizado referente à medição de Sódio em água mineral.

Dos participantes que reportaram a incerteza de sua medição apenas o laboratório PEP3.3/Na46 teve resultado considerado satisfatório em relação aos dois métodos de avaliação.

7. Considerações Finais

Salientamos que para o cálculo do índice z foram utilizados os resultados médios das três replicatas obtidas pelos laboratórios com o mesmo número de casas decimais reportado pelo participante. O índice z e o erro normalizado foram calculados com base no valor de referência e da incerteza do MR atribuídos pelo Labin/Dquim/Dimci/Inmetro.

A incerteza de medição, quando reportada, deve ser compatível com o número de casas decimais e algarismos significativos dos resultados. Recomenda-se uma análise crítica dos métodos de estimativa de incerteza pelos participantes.

Recomenda-se que os laboratórios comecem a desenvolver o hábito de estimar a sua incerteza de medição, de acordo com o Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição, contemplando todas as fontes de incerteza conhecidas pelo analista e que possam influenciar diretamente na sua medição, já que é um requisito necessário para demonstrar conformidade com a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [7].Esse procedimento tornará o laboratório apto a fazer correções no seu procedimento de medição, alcançando melhorias constantes, o que irá refletir na qualidade das suas medições.

Sugere-se que os laboratórios façam uma análise critica de como reportam seus resultados, levando em consideração o número de algarismo significativo e casas decimais.

Recomenda-se, para os laboratórios que utilizaram o método de análise multi-elementar que avaliem o impacto desse tipo de análise nos seus resultados. Em geral, cada metal têm uma condição ótima de análise e este método não permite que as condições de medição sejam alteradas no transcorrer das análises.

Para os analitos Na e K os resultados reportados pelos participantes foram os que apresentaram maior dispersão em relação ao valor de referência. Cerca de 70% dos laboratórios informaram valores com desvio de 10% em relação ao valor de referência.

Os laboratórios tiveram melhor desempenho para os analitos com incerteza maior que 2% em relação ao valor de referência (Ba, Ca e Mg). Isto indica uma possível dificuldade dos laboratórios em compararem seus valores com valores de referência com incertezas pequenas.

Recomenda-se que os laboratórios façam uma análise crítica dos seus métodos de análise, especialmente para sódio e potássio.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP.

Um EP constitui uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições dos laboratórios, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade. Desta forma, os laboratórios devem se conscientizar da importância de se continuar participando de exercícios de EP, a fim de garantir a melhoria de seus resultados e a confiabilidade de suas medições.

8. Laboratórios Participantes

Quarenta e quatro laboratórios se inscreveram neste EP. Dos quarenta e quatro laboratórios, quatro não enviaram resultados e dois tiveram seus resultados descartados pois não realizaram três medições de cada alíquota conforme solicitava o formulário. No ato da inscrição os laboratórios informaram se iriam participar analisando 1, 2, 3, 4, 5 ou os 6 analitos.

Dos laboratórios que enviaram resultados 27 analisaram o analito bário (Ba), 35 analisaram o analito cálcio (Ca), 20 analisaram o analito estrôncio (Sr), 35 analisaram o analito magnésio (Mg), 37 analisaram o analito potássio (K) e 35 analisaram o analito sódio (Na). Dos laboratórios envolvidos, apenas 21 laboratórios fizeram análise dos 6 analitos.

A identidade dos participantes em relação aos resultados do ensaio é confidencial, sendo conhecido apenas pelo responsável do laboratório e pela organização deste ensaio de proficiência. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios. A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 35.

Tabela 35: Laboratórios participantes.

Instituição
Araxá Ambiental Ltda
ASSOCIAÇÃO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO Laboratório de Qualidade de Água – LQA
BIOAGRI LABORATÓRIOS LTDA Laboratório Bioagri
Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
Campo Fertilidade do Solo e Nutrição Vegetal Ltda Laboratório de Análises de Água e Efluentes
Centro de Energia Nuclear na Agricultura Laboratório de Química Henrique Bergamin Filho
Centro de Pesquisa Agropecuária do Cerrado – EMBRAPA Laboratório de Química de Água
Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM Setor de Caracterização Química – SCQ
Centro de Tecnologia SENAI-RJ Ambiental Laboratório CTS Ambiental
CTQ Análises Químicas e Ambientais S/S Ltda CTQ Análises Químicas

Tabela 35: (continuação).

Instituição
Digilab Apoio Tecnológico e Comércio de Instrumentação Analítica Ltda DIGILAB / DIGIMED
Envlab Laboratórios Ltda Envlab Laboratórios
Faculdades Católicas (PUC-RIO) Laboratório de ICPMS e ICP OES
Faróbio Laboratório Ambiental Ltda
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC Laboratório de Traços Metálicos
Fundação Ezequiel Dias Laboratório de Contaminantes Metálicos
Fundação Norte-Riograndense de Pesquisa E Cultura - FUNPEC Laboratório Central de Análises
FUNPAR / CEPPA Laboratório Espectometria de Absorção Atômica
Gonçalves & Passerini Ltda Laboratório Centerlab Ambiental
Grandis Assessoria e Análises Ambientais Ltda
HOFF & BRAIT LTDA Laboratório Exata
Instituto Adolfo Lutz Laboratório Seção de Equipamentos Especializados
Instituto de Geociências – USP Laboratório de Química e ICP-OES/MS
Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT Laboratório de Análises Químicas
Instituto de Tecnologia Do Paraná Laboratório de Química Ambiental
Laboratório Nacional Agropecuário – LANAGRO-MG
Laboratórios Químicos e Metrológicos Quimlab Ltda Laboratório Quimlab
LABRAS- Laboratório Brasileiro de Análises Agrícolas
Operator Assessoria E Análises Ambientais Ltda Operator Lab.
QUALITYLAB Consultoria em Química Ltda Laboratório Qualitylab
QUANTUM Ensaios Físico-Químicos e Biológicos Ltda Akvos Laboratório Ambiental e de Alimentos
SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Lab. Ens. Controle Qualidade Água e Esgoto RGOC

Tabela 35: (continuação).

Instituição
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI Laboratório de Meio Ambiente
SOCIESC – Sociedade Educacional de Santa Catarina
TASQA Serviços Analíticos LTDA
Universidade Estadual Paulista – UNESP Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais
Universidade Federal de Santa Catarina Laboratório de Espectrometria Atômica
Universidade Federal Fluminense Laboratório Espectroanalítica, Automação e Ambiental – GPEAA

Total de participantes: 39 laboratórios

9. Referências Bibliográficas

[1] ISO/IEC GUIDE 35, “Reference materials, General and statistical principles for certification”,2006.

[2] Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM”, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003

[3] ASTM E 826, “Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials", *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, Pa, 1996.

[4] NBR ISO Guia 30, “Termos e definições relacionados com materiais de referência”, ABNT, 2000.

[5] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.

[6] NBR ISO Guia 43 Parte I, “Ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais”, ABNT, 1999.

[7] Czaske, M., “Usage of the uncertainty of measurement by accredited calibration laboratories when stating compliance”, *Accred. Qual. Assur.*, 13, pp. 645-651, 2008.

[8] NBR ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, ABNT, 2005.

Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br