

Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Água - 6ª Rodada
Medição de Metais em Água



Inmetro
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

PEP-Inmetro

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ÁGUA – 6ª RODADA

MEDIÇÃO DE METAIS EM ÁGUA

Período de inscrição: 16/08/16 a 24/08/16

RELATÓRIO FINAL Nº 006/16

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



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

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci)
Janaína Marques Rodrigues (Inmetro/Dimci/Dquim)
José Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci)
Neivaldo Silva Nonato (Inmetro/Dimci)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci) - Coordenador PEP-Inmetro
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Emily Silva Dutra (Inmetro/Dimci/Dquim)
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dimci/Dquim)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)
Thiago de Oliveira Araujo (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução	3
2. Item de Ensaio	3
2.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio	3
2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio	4
2.2.1. Homogeneidade	4
2.2.2. Estabilidade.....	4
2.2.3. Caracterização.....	4
2.3. Rastreabilidade	4
3. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização e Atribuição dos Valores Designados	5
3.1. Homogeneidade	5
3.2. Estabilidade de curta e longa duração.....	5
3.3. Valores de referência e incerteza expandida.....	6
4. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios	8
4.1. Erro Normalizado	8
4.2. Índice z.....	8
5. Métodos Utilizados pelos Laboratórios	9
6. Resultados dos Participantes.....	9
7. Avaliação de Desempenho dos Participantes.....	27
7.1. Erro Normalizado	27
7.2. Índice z.....	32
8. Análise das Incertezas Declaradas no Formulário de Resultados	36
9. Confidencialidade	38
10. Conclusões.....	39
11. Participantes.....	40
12. Referências Bibliográficas.....	42
13. Histórico da Revisão.....	42

1. Introdução

O presente relatório apresenta os resultados do Ensaio de Proficiência de Água – 6ª rodada. Este EP teve como objetivo:

- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto;
- Identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza;
- Contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios;
- Contribuir para a melhoria contínua das técnicas de medição de cada laboratório.

A participação de laboratórios em ensaios de proficiência (EP) tem por finalidade a avaliação técnica da competência. Com isso, os resultados obtidos servem para identificar fontes de erro do laboratório, verificando a qualidade das atividades desenvolvidas, assim como se constituem em uma ferramenta de melhoria e possibilitam a tomada de ações corretivas ou preventivas, sendo um dos itens necessários para a acreditação de ensaios pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [1].

2. Item de Ensaio

O item de ensaio é uma amostra de aproximadamente 200 mL de água contida num frasco de polietileno de alta densidade devidamente identificado, contendo no rótulo o nome do EP e o número da rodada.

2.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio

O item de ensaio foi preparado a partir de água mineral fortificada gravimetricamente com materiais de referência certificados. A solução foi acidificada com ácido nítrico de alta pureza e sua concentração final é de aproximadamente 1,5 % (v/v). O material de referência foi envasado em frasco de polietileno de alta densidade contendo aproximadamente 200 mL da solução. Os itens de ensaio foram armazenados nas mesmas condições de envase até o envio aos laboratórios ($22\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$). Todas as medidas de segurança indispensáveis para a realização de trabalhos desta natureza foram adotadas.

A faixa de fração mássica esperada para cada analito, comunicada previamente aos participantes através do Protocolo, encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Faixa de concentração esperada para cada analito.

Analito	Faixa de fração mássica ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
As (Arsênio)	10 – 200
Cd (Cádmio)	1 – 20
Mn (Manganês)	20 – 400
Ni (Níquel)	10 – 200
Pb (Chumbo)	10 - 100

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

2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

Os estudos do item de ensaio do EP foram realizados de acordo com a ABNT ISO Guia 35 [2].

2.2.1. Homogeneidade

Para este estudo foram selecionados aleatoriamente 14 frascos e analisados em quadruplicada (total de 56 resultados para cada parâmetro). A análise da variância (ANOVA) com fator único foi utilizada para estimar a contribuição da incerteza referente à homogeneidade do lote produzido.

2.2.2. Estabilidade

A estabilidade do item de ensaio foi avaliada sob condições de transporte (curta duração) e armazenamento (longa duração). A estabilidade de longa duração foi avaliada no período de tempo compreendido após o preparo do item de ensaio e o prazo final de recebimento dos resultados enviados pelos laboratórios participantes do EP. Para o estudo de estabilidade de longa duração foi adotado o modelo clássico. Para o estudo de estabilidade de curta duração foi adotado o modelo isócrono, de forma a permitir que todas as medições fossem realizadas sob condições de repetibilidade.

2.2.3. Caracterização

O valor de propriedade designado foi baseado na combinação dos resultados obtidos no preparo gravimétrico do lote de amostra e nas determinações por ICP-MS e/ou ICP-OES. Para a determinação foram escolhidos 05 frascos aleatoriamente e quantificada a fração mássica dos analitos de interesse. A incerteza de medição foi estimada de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza da Medição [3], na qual foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização da amostra que incluem os padrões de calibração, a curva de calibração e a repetibilidade [4].

2.3. Rastreabilidade

Todas as medições realizadas nesse EP são rastreáveis aos certificados de balanças PT002 (RC 1512-002/2015 – Sartorius do Brasil Ltda), PT005 (Certificado DIMCI 0737/2016) e PT048 (Certificado DIMCI 0739/2016), e aos padrões listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rastreabilidade dos padrões utilizados.

Analito	MRC	Produtor	Lote
As	SRM 3103a	NIST	100818
Cd	SRM 3108	NIST	130116
Mn	SRM 3132	NIST	50429
Ni	SRM 3136	NIST	120619
Pb	SRM 3128	NIST	101026

3. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização e Atribuição dos Valores Designados

3.1. Homogeneidade

As análises do estudo de homogeneidade foram realizadas por ICP-MS e ICP OES. A avaliação da homogeneidade foi realizada por meio da análise de variância fator único (ANOVA). A incerteza da não homogeneidade foi calculada em função dos valores da média quadrática entre as garrafas (MQ_{entre}), dentro das garrafas (MQ_{dentro}) e graus de liberdade dentro das garrafas (gl_{dentro}), que são fornecidos pelo ANOVA. Para o cálculo, foram utilizadas as Equações 1 e 2 que fornecem o desvio-padrão entre garrafas ou incerteza da homogeneidade (s_{entre}), no entanto apenas o resultado da equação que confere a maior incerteza foi computado:

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

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

Onde:

MQ_{entre} = média quadrática entre garrafas;

MQ_{dentro} = média quadrática dentro das garrafas;

n = número de replicatas das amostras;

gl_{dentro} = graus de liberdade dentro das garrafas.

Além disso, a contribuição percentual ($\%_{homog}$) da incerteza da homogeneidade também foi calculada (Equação 3).

$$\%_{homog} = \left(\frac{U_{homog}}{MédiaGeral} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

U_{homog} = incerteza da homogeneidade;

$\%_{homog}$ = contribuição percentual da incerteza da homogeneidade.

3.2. Estabilidade de curta e longa duração

A avaliação da estabilidade das amostras foi realizada para todos os parâmetros analisados neste EP e determinada estatisticamente por meio de regressão linear aplicada aos resultados das medições. O valor de p , probabilidade obtida da regressão, foi utilizado como critério de decisão para avaliar a estabilidade dos parâmetros. Para valores de p maiores que 0,05 o parâmetro foi considerado estável com um nível de confiança equivalente a 95%.

A incerteza de cada parâmetro foi calculada através da Equação 4, multiplicando-se o desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta ou longa duração pelo tempo de estudo do material. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade também foi calculada.

$$u_{est} = s(b1) \cdot t \quad (4)$$

Onde:

$s(b1)$ = desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta ou longa duração;

t = tempo de estudo (dias).

3.3. Valores de referência e incerteza expandida

A incerteza expandida é expressa como o produto da incerteza combinada ($U_{\text{água}}$) versus o fator de abrangência, que neste estudo foi considerado igual a 2. Assim, a incerteza expandida é expressa como se segue:

$$U = U_{\text{água}} \cdot k \tag{5}$$

Onde:

U = incerteza expandida;

$U_{\text{água}}$ = incerteza-padrão combinada;

$k = 2$ = fator de abrangência.

A incerteza combinada para cada analito é a raiz quadrada da soma quadrática das incertezas-padrão da caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração. Assim, temos:

$$u_{\text{água}} = \sqrt{(u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2)} \tag{6}$$

Onde:

$U_{\text{água}}$ = incerteza-padrão combinada;

u_c = contribuição da incerteza-padrão da caracterização;

u_h = contribuição da incerteza-padrão da homogeneidade;

u_{ec} = contribuição da incerteza-padrão da estabilidade de curta duração;

u_{el} = contribuição da incerteza-padrão da estabilidade de longa duração.

As Tabelas, 3, 4, 5, 6 e 7 apresentam os valores de referência designados para os analitos As, Cd, Mn, Ni e Pb e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%) também são apresentadas.

Tabela 3 - Estudos de certificação - Valor de referência para As e suas respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão ($\mu\text{g/kg}$)
Caracterização		0,36
Homogeneidade		0,16
Estabilidade de curta duração		0,27
Estabilidade de longa duração		1,41
	As ($\mu\text{g/kg}$)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} ($\mu\text{g/kg}$)
Valor de referência	50,7	1,5
Incerteza Expandida	3,0	$k = 2$; 95%

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão (µg/kg)
Caracterização		0,062
Homogeneidade		0,015
Estabilidade de curta duração		0,024
Estabilidade de longa duração		0,162
	Cd (µg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (µg/kg)
Valor de referência	7,08	0,176
Incerteza Expandida	0,35	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão (µg/kg)
Caracterização		2,42
Homogeneidade		0,42
Estabilidade de curta duração		0,47
Estabilidade de longa duração		1,10
	Mn (µg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (µg/kg)
Valor de referência	196,6	2,74
Incerteza Expandida	5,5	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão (µg/kg)
Caracterização		1,05
Homogeneidade		0,29
Estabilidade de curta duração		0,65
Estabilidade de longa duração		0,42
	Ni (µg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (µg/kg)
Valor de referência	83,2	1,33
Incerteza Expandida	2,7	$k = 2; 95\%$

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

Resultados dos Estudos		Incerteza-padrão (µg/kg)
Caracterização		0,23
Homogeneidade		0,12
Estabilidade de curta duração		0,15
Estabilidade de longa duração		0,43
	Pb (µg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (µg/kg)
Valor de referência	25,1	0,53
Incerteza Expandida	1,1	$k = 2; 95\%$

4. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios

Para avaliar o desempenho dos laboratórios que informaram a incerteza expandida (U) de suas medições e o fator de abrangência (k) foi utilizado o erro normalizado (E_n). Para os demais laboratórios foi utilizado o índice z (z-score). Tanto o erro normalizado (E_n) quanto o índice z estão descritos no Anexo B da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 [5].

Conforme previsto no protocolo deste EP, na seção “MÉTODOS DE MEDIÇÃO”, o desempenho dos participantes que reportaram seus resultados como “n.d”, “< limite de detecção” ou “< limite de quantificação” não foram avaliados e seus resultados não foram considerados no EP.

4.1. Erro Normalizado

Este parâmetro serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado, levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 7.

$$E_{ni} = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (7)$$

Onde:

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

y_{ref} : é o valor designado deste EP, que foi considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência (Labin/Dquim/Inmetro);

U_{ref} : é o valor da incerteza expandida de y_{ref} obtida pelo (Labin/Dquim/Inmetro);

U_i : valor da incerteza expandida de y_i obtida pelo i-ésimo participante.

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|E_n| \leq 1,0$ indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

$|E_n| > 1,0$ indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

4.2. Índice z

O índice (z) representa uma medida da distância do resultado apresentado por um laboratório específico em relação ao valor designado do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado. O índice z foi calculado conforme a Equação 8.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (8)$$

Onde:

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

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

$\hat{\sigma}$: é o desvio-padrão para o ensaio de proficiência, que neste EP foi considerado o valor da incerteza expandida de y_{ref} obtida pelo (Labin/Dquim/Inmetro).

A interpretação do valor do índice z está descrita abaixo:

$|z| \leq 2,0$ - indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

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

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

5. Métodos Utilizados pelos Laboratórios

Neste EP cada participante utilizou o método de análise de sua escolha. Nas Tabelas 8, 9 10, 11 e 12 são apresentados seus resultados e, na coluna “Técnica”, o método utilizado por cada laboratório para realizar as medições. **Cada laboratório está identificado apenas pela parte final do seu código de identificação.**

6. Resultados dos Participantes

Nas Tabelas 8, 9, 10, 11 e 12 são apresentados os resultados das três alíquotas independentes analisadas pelos laboratórios participantes do EP, o fator de abrangência e a incerteza. Em cada tabela foi acrescentada uma coluna com o valor médio das 9 medições dos participantes, com o mesmo número de casas decimais usadas pelo laboratório para reportar os resultados. Conforme estabelecido no protocolo do EP, os resultados (fração mássica dos analitos e incerteza de medição) deveriam ser reportados pelo laboratório em $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tabela 8 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Arsênio.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As004	1	64,207	63,709	63,211	63,820	2,01	5,449	EAA
	2	63,211	64,207	62,714				
	3	64,207	64,207	64,704				
As010	1	56,345	56,368	56,267	56,327			EAA-Geração de Hidreto
	2	56,345	56,368	56,267				
	3	56,345	56,368	56,267				
As023	1	47,2632	46,5042	47,8249	46,9628	2	0,00002884	ICP-MS
	2	46,1409	46,8040	46,9817				
	3	46,5503	48,0367	46,5589				
As038	1	68,29	66,59	65,78	67,03	2	0,6	ICP OES
	2	67,89	66,79	66,08				
	3	68,09	67,39	66,38				
As070	1	48,5	49,2	50,4	50,2	3,3	0,03	ICP OES
	2	50,6	51,2	53,6				
	3	49,5	49,2	49,7				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As074	1	64,3	65,1	61,4	63,1	2	19,89	ICP OES
	2	63,3	60,0	65,6				
	3	62,4	58,2	67,6				
As077	1	54,1	48,6	46,8	49,5	2	0,059	ICP OES
	2	49,6	48,6	49,9				
	3	48,5	49,2	50,2				
As126	1	29,60	30,21	31,51	30,14	2,1	4,37	EAA-Geração de Hidreto
	2	26,97	32,54	32,33				
	3	28,81	30,03	29,23				
As128	1	67,67	61,80	64,19	65,03	2	0,0058	ICP OES
	2	64,09	67,07	65,78				
	3	66,18	64,48	64,05				
As141	1	50,2284	63,2877	68,3106	60,6089	2		EAA/ Geração de Hidreto
	2	50,2284	63,2877	68,3106				
	3	50,2284	63,2877	68,3106				
As142	1	54,3	55,4	53,5	54,5	2	3,2	EAA- Forno de Grafite
	2	55,1	54,0	52,7				
	3	54,9	52,6	57,7				
As173	1	45,05	45,91	45,95	45,73	2	5,5	ICP-MS
	2	45,75	45,77	45,98				
	3	46,02	44,62	46,48				
As209	1	53,39	53,30	53,00	53,65	2	0,00029	EAA – Forno de Grafite
	2	54,42	54,40	54,39				
	3	53,32	53,30	53,35				
As213	1	50,83	51,12	59,82	52,68	2	0,31	ICP OES
	2	51,01	51,54	52,51				
	3	51,25	52,53	53,55				
As246	1	39,47	39,46	39,47	39,48			EAA- Geração de Hidreto
	2	39,52	39,48	39,49				
	3	39,47	39,48	39,46				
As275	1	19	17	17	17	2	5,121	ICP OES
	2	16	14	14				
	3	19	14	19				
As286	1	46,61	50,08	48,69	53,27			ICP-MS
	2	56,18	56,38	56,35				
	3	55,43	56,33	53,37				
As294	1	46,27	46,27	45,26	47,72	2	0,1	ICP OES
	2	50,29	53,30	50,29				
	3	45,26	46,27	46,27				
As297	1	50,98	49,10	49,36	50,43			ICP OES
	2	48,94	51,45	50,01				
	3	51,43	49,16	53,42				
As302	1	0,04908	0,05018	0,05453	0,04739	2	0,004	ICP OES
	2	0,04755	0,04561	0,04289				
	3	0,04783	0,04714	0,04171				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As315	1	48,27	56,93	47,64	53,08	2	3,59	EAA- Forno de Grafite
	2	54,61	54,43	54,92				
	3	50,23	55,64	55,01				
As330	1	0,0924	0,0890	0,0934	0,0923	2	0,001	ICP OES
	2	0,0850	0,0925	0,0950				
	3	0,0950	0,0944	0,0940				
As337	1	41,2	41,4	41,2	41,7	1,96	3,6	ICP OES
	2	41,9	42,5	41,6				
	3	41,2	43,6	40,3				
As359	1	533	517	535	527	-	-	ICP OES
	2	523	521	524				
	3	512	546	533				
As366	1	58	57	57	56	2	5	ICP OES
	2	56	57	54				
	3	56	52	60				
As376	1	134,6210	136,0846	132,2169	133,1951	2,75	29,12	EAA- Geração de Hidreto
	2	128,6000	126,4100	122,5252				
	3	135,7240	142,3637	140,2105				
As378	1	116,00	115,03	115,24	116,44	2	1,07	EAA- Geração de Hidreto
	2	117,90	117,06	117,40				
	3	116,81	116,26	116,27				
As397	1	61,7850	64,0741	69,5738	63,9062	2	2,75	EAA- Forno de Grafite
	2	57,5091	64,4917	63,3542				
	3	59,2224	69,7321	65,4131				
As420	1	74,66	74,66	74,66	75,65	-	-	EAA- Geração de Hidreto
	2	74,66	74,66	74,66				
	3	77,64	77,64	77,64				
As435	1	44,9	44,0	44,7	45,3	2	2,4	ICP-MS
	2	45,6	45,4	45,5				
	3	44,9	46,6	46,3				
As469	1	47,299	49,388	47,299	48,735	2,13	2,453	ICP OES
	2	49,927	49,814	49,388				
	3	48,606	49,501	47,397				
As480	1	53,9868	51,3729	53,6852	51,6410	2	8	ICP OES
	2	42,8275	52,1771	55,6958				
	3	52,9814	50,4681	51,5739				
As484	1	53,70	52,02	52,26	52,48	-	-	Não Reportado
	2	51,31	51,73	53,33				
	3	52,25	51,40	54,34				
As490	1	57,694	57,694	59,683	59,352			EAA- Geração de Hidretos
	2	60,678	57,694	58,689				
	3	60,678	59,683	61,673				
As495	1	52,04	62,78	60,84	59,27	2	9,94	ICP OES
	2	63,78	60,05	58,11				
	3	56,41	61,85	57,54				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
As499	1	71,4690	71,1746	69,6231	70,5794	2	1,9216	EAA
	2	71,4039	71,3594	69,0225				
	3	71,4039	70,7125	69,0455				
As501	1	48,1031	49,5852	48,2324	48,6999	2	5,26	ICP OES
	2	46,3823	49,4658	45,5866				
	3	51,7337	49,5951	49,6150				
As550	1	50,10	48,64	50,58	49,99	13,97	3,7	ICP OES
	2	50,25	51,09	49,74				
	3	50,44	49,18	49,92				
As571	1	65	65	66	69	2	0,04	ICP OES
	2	70	71	70				
	3	72	70	70				
As582	1	<10,0	<10,0	<10,0		2	3,5	Espectrofotômetro
	2	<10,0	<10,0	<10,0				
	3	<10,0	<10,0	<10,0				
As586	1	45,40	46,73	45,75	45,37			ICP OES
	2	45,86	45,22	46,20				
	3	44,38	44,51	44,24				

Os participantes de códigos As062; As228; As234; As279; As369; As382; As486; As543 e As595 não enviaram os resultados.

Tabela 9 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Cádmio.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd006	1	0,00679	0,00646	0,00609	0,00632	2	0,0003	ICP OES
	2	0,00613	0,00639	0,00617				
	3	0,00618	0,00630	0,00639				
Cd033	1	69	69	69	69	-	-	ICP OES
	2	68	69	69				
	3	68	70	69				
Cd042	1	8,00	8,30	8,20	8,12	2	0,7	ICP OES
	2	8,20	8,10	8,00				
	3	8,10	8,10	8,10				
Cd045	1	6,981	6,935	7,459	7,043			ICP OES
	2	7,018	7,175	6,834				
	3	6,991	6,961	7,030				
Cd083	1	3,03	2,90	3,00	2,97	2	0,06	EAA- Forno de Grafite
	2	2,96	2,92	3,04				
	3	2,98	2,95	2,98				
Cd094	1	7,18718	7,18718	7,32654	7,35751	2	0,00017	ICP OES
	2	7,34645	7,34645	7,34645				
	3	7,48581	7,55549	7,43604				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd095	1	6,201	6,260	6,449	6,315			ICP OES
	2	6,129	6,329	6,434				
	3	6,239	6,378	6,415				
Cd096	1	7,4	7,4	7,1	7,3	1,96	1,2	ICP OES
	2	7,3	7,7	7,2				
	3	7,4	7,5	7,1				
Cd120	1	12,66	12,59	12,69	12,88	2	0,47	EAA- Forno de Grafite
	2	12,82	12,85	12,82				
	3	13,14	13,23	13,11				
Cd134	1	<5,00	<5,00	<5,00		2	10	EAA
	2	<5,00	<5,00	<5,00				
	3	<5,00	<5,00	<5,00				
Cd158	1	<5,00	<5,00	<5,00		2,0	9,95	ICP OES
	2	<5,00	<5,00	<5,00				
	3	<5,00	<5,00	<5,00				
Cd160	1	6,7	7,2	6,8	6,9	2	0,2	ICP OES
	2	6,9	7,0	6,8				
	3	6,6	7,1	7,1				
Cd182	1	7,39	7,10	7,43	7,07	2	0,5	ICP OES
	2	6,97	7,07	7,09				
	3	6,85	7,01	6,73				
Cd186	1	6,570	6,470	6,570	6,515	1,97	0,391	EAA
	2	6,470	6,570	6,371				
	3	6,470	6,570	6,570				
Cd194	1	12,47	11,90	12,45	12,09	2	0,27	EAA – Forno de Grafite
	2	12,22	11,93	11,92				
	3	11,94	12,01	12,00				
Cd196	1	13,68	11,67	12,07	12,47	2	0,2	ICP OES
	2	13,68	11,47	12,07				
	3	13,58	11,67	12,37				
Cd206	1	7	7	6	6	2	3,549	ICP OES
	2	6	6	6				
	3	6	6	6				
Cd211	1	2,587	3,881	3,284	3,295	2	0,0058	ICP OES
	2	3,184	2,786	3,184				
	3	3,483	3,582	3,682				
Cd232	1	8,083	8,273	8,256	8,113	2,13	2,018	ICP OES
	2	8,076	7,868	7,938				
	3	8,279	8,159	8,085				
Cd242	1	6,64	6,57	6,65	6,70	2	0,79	EAA
	2	6,67	6,61	6,85				
	3	6,77	6,83	6,74				
Cd252	1	6,1810	6,6160	6,9290	6,4695	2,75	34,45	EAA
	2	6,5360	6,5740	6,2931				
	3	6,1610	6,4980	6,4378				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd260	1	6,931	7,039	7,016	6,892			ICP OES
	2	6,980	6,982	6,902				
	3	6,660	6,711	6,806				
Cd283	1	7,013	7,013	6,784	6,936			ICP OES
	2	7,013	7,013	6,784				
	3	7,013	7,013	6,784				
Cd314	1	6,90	7,34	7,30	7,24	2,14	0,7	EAA- Forno de Grafite
	2	6,87	7,31	7,45				
	3	7,59	7,34	7,06				
Cd324	1	6,97	7,07	7,35	7,11	2	0,84	ICP-MS
	2	6,96	6,96	7,39				
	3	6,98	6,88	7,42				
Cd342	1	nd	nd	nd		2	0,063	EAA
	2	nd	nd	nd				
	3	nd	nd	nd				
Cd350	1	5,6194	5,4465	5,4438	5,5624	2	0,0685	EAA- Forno de Grafite
	2	5,6387	5,5495	5,5508				
	3	5,5330	5,5083	5,7718				
Cd362	1	20,7481	19,8868	18,5774	19,6816	2	1,762	EAA- Forno de Grafite
	2	20,2016	20,0588	18,3121				
	3	20,2158	20,7252	18,4087				
Cd365	1	7,26	6,86	7,06	7,02	2	0,0587	ICP OES
	2	6,96	6,86	6,96				
	3	7,26	6,96	6,96				
Cd390	1	7,81	7,84	7,85	7,83	2	0,000072	EAA- Forno de Grafite
	2	7,72	7,75	7,76				
	3	7,88	7,92	7,90				
Cd398	1	6,0274	6,0275	6,0274	6,0274	2		EAA
	2	6,0274	6,0275	6,0274				
	3	6,0274	6,0275	6,0274				
Cd401	1	6,4878	6,5834	6,2767	6,3356	2	0,00003	ICP OES
	2	6,187	6,2124	6,4474				
	3	6,3055	6,344	6,1759				
Cd411	1	6,5347	6,2331	6,6352	6,5124	2	0,2	ICP OES
	2	6,6352	6,4342	6,7358				
	3	6,6352	6,6352	6,1326				
Cd426	1	5,961	5,956	5,960	5,959			EAA
	2	5,960	5,958	5,963				
	3	5,956	5,963	5,958				
Cd429	1	0,0062	0,0060	0,0067	0,0065	2	0,004	ICP OES
	2	0,0067	0,0065	0,0067				
	3	0,0065	0,0063	0,0065				
Cd437	1	5,73	5,73	5,63	6,02	2	0,1	ICP OES
	2	6,03	6,23	6,33				
	3	6,23	6,03	6,23				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Cd442	1	6,0	6,7	6,6	6,2	2,2	0,01	ICP OES
	2	5,9	6,1	5,7				
	3	6,2	6,1	6,2				
Cd452	1	8	8,3	8,2	8,1	2	0,7	ICP OES
	2	8,2	8,1	8				
	3	8,1	8,1	8,1				
Cd462	1	7,910	7,736	7,827	7,921	2	0,4	ICP OES
	2	7,858	7,719	8,097				
	3	8,355	7,986	7,803				
Cd465	1	6,2	6,2	6,4	6,2	2	0,04	ICP OES
	2	6,3	6,0	6,4				
	3	5,9	6,1	6,1				
Cd488	1	6,12	6,37	6,36	6,20	2	0,45	ICP-MS
	2	6,09	5,94	6,33				
	3	6,15	6,27	6,17				
Cd518	1	6,394	6,257	6,337	6,432	2,65	0,4	ICP OES
	2	6,374	6,519	6,498				
	3	6,610	6,390	6,507				
Cd529	1	4,631	4,591	4,416	4,390	2	0,175	ICP OES
	2	4,290	4,334	4,246				
	3	4,246	4,292	4,466				
Cd567	1	7,263	7,243	7,222	7,273	-	-	
	2	7,314	7,273	7,249				
	3	7,238	7,300	7,359				
Cd570	1	6,6	6,0	6,8	6,2	2	1,2	
	2	6,2	6,0	6,2				
	3	6,0	6,0	6,1				
Cd590	1	6,824	6,542	6,652	6,590	2	0,065	
	2	6,543	6,742	6,365				
	3	6,632	6,462	6,551				

Os participantes de códigos Cd222; Cd247; Cd289; Cd296; Cd334; Cd361; Cd531; Cd554 e Cd593 não enviaram os resultados.

Tabela 10 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Manganês.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn026	1	191	189	192	192	2	0,05	ICP OES
	2	190	193	195				
	3	194	192	193				
Mn028	1	193,353	199,622	197,433	199,434	2	0,0066	ICP OES
	2	201,712	198,328	200,916				
	3	198,627	200,816	204,100				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn064	1	195	199	208	198	2	18	ICP OES
	2	199	195	201				
	3	196	194	198				
Mn075	1	188,79	190,48	188,99	191,37	2	25,19	EAA
	2	190,98	191,48	190,58				
	3	193,86	193,47	193,66				
Mn090	1	207	202	201	204	2	0,0043	EAA
	2	209	204	200				
	3	207	202	200				
Mn100	1	239,904	237,913	240,900	245,324	2	0,011	EAA
	2	241,895	245,877	241,895				
	3	248,863	256,827	253,841				
Mn102	1	0,0735	0,0707	0,0650	0,0695	2	0,063	EAA
	2	0,0738	0,0707	0,0650				
	3	0,0735	0,0713	0,0620				
Mn115	1	187,4	187,8	189,1	188,0	2	7,7	ICP OES
	2	187,6	189,1	189,4				
	3	187,4	185,7	188,4				
Mn151	1	199	199	197	196	2	16	ICP OES
	2	191	187	197				
	3	199	206	191				
Mn166	1	185	186	187	188	2	0,0587	ICP OES
	2	187	188	188				
	3	191	190	189				
Mn192	1	198,34	200,13	198,94	198,77	2	4,23	ICP OES
	2	197,44	198,84	194,96				
	3	202,42	197,55	200,33				
Mn200	1	194,4	197,6	197,8	193,8			ICP OES
	2	195,2	192,3	186,1				
	3	198,3	183,9	198,7				
Mn202	1	0,10199	0,10071	0,10016	0,09845	2	0,002	ICP OES
	2	0,09683	0,09835	0,10007				
	3	0,09578	0,09810	0,09406				
Mn218	1	165,6800	164,0715	165,3784	168,4280	2	2,579148	EAA
	2	175,1302	165,3784	171,4105				
	3	169,2993	168,4950	171,0083				
Mn233	1	88,60	87,21	78,99	83,92	2,75	20	EAA
	2	82,34	77,28	82,57				
	3	83,59	86,74	87,92				
Mn264	1	203,072	203,072	202,077	202,298	2,11	7,856	EAA
	2	202,077	203,072	201,082				
	3	201,082	201,082	204,068				
Mn269	1	201,17	200,16	204,18	205,51	2	0,1	ICP OES
	2	205,19	209,20	205,19				
	3	207,20	209,12	208,20				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn290	1	197,9	196,9	196,9	197,3			ICP OES
	2	197,9	196,9	196,9				
	3	197,9	196,9	196,9				
Mn305	1	182,2	190,0	191,3	188,8	4,53	7,7	ICP OES
	2	185,8	191,6	191,9				
	3	183,4	192,1	190,5				
Mn318	1	223,1	222,5	218,1	219,3	-	-	Não reportado
	2	218,5	217,2	210,1				
	3	219,4	218,5	225,8				
Mn320	1	172,9185	175,9345	174,4265	174,0076	2,11	28,01	ICP OES
	2	171,9131	175,9345	173,9238				
	3	172,4158	174,9292	173,6725				
Mn333	1	239,2	234,5	235,6	236,5	2	8,58	EAA- Chama
	2	241,9	231,1	234,2				
	3	246,8	233,8	231,5				
Mn341	1	192	190	191	192	2	6	ICP OES
	2	191	192	192				
	3	191	193	192				
Mn346	1	191,6178	190,0093	191,4167	191,6848	2	4,8	ICP OES
	2	193,9301	190,7130	191,0146				
	3	191,2157	190,7130	194,5333				
Mn371	1	166,4843	165,2779	167,0875	166,8976	2	0,5885	EAA-Chama
	2	166,4843	167,6907	166,1827				
	3	167,0875	167,6907	168,0928				
Mn384	1	200,9134	200,9134	200,9134	200,9134	2		EAA
	2	200,9134	200,9134	200,9134				
	3	200,9134	200,9134	200,9134				
Mn392	1	182,66	185,37	180,45	182,94	2	3	ICP OES
	2	182,78	185,62	180,36				
	3	183,07	185,36	180,82				
Mn393	1	161,13	161,15	161,08	161,14			EAA
	2	161,18	161,13	161,17				
	3	161,11	161,15	161,15				
Mn394	1	140	140	130	134	1,96	0,02	Espectrofotômetro
	2	120	130	140				
	3	140	130	140				
Mn407	1	190,1	187,3	194,2	191,9	2	1,2	ICP OES
	2	192,3	190,2	195,2				
	3	188,8	195,2	193,6				
Mn410	1	154	148	149	150	1,96	11	ICP OES
	2	146	153	150				
	3	149	150	148				
Mn418	1	180	180	180	180	2	10	EAA
	2	180	180	180				
	3	180	180	180				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Mn433	1	159,02	157,40	155,80	156,20	2	3,42	ICP OES
	2	157,60	156,40	148,60				
	3	157,50	155,90	157,60				
Mn443	1	189,999	189,271	187,849	188,263	2,03	1,902	ICP OES
	2	188,861	187,582	187,266				
	3	188,976	187,600	186,960				
Mn444	1	204,21	204,69	203,94	203,94	2	9,94	ICP OES
	2	203,13	203,54	202,66				
	3	204,82	203,99	204,47				
Mn448	1	192,9	194,4	194,7	194,0	2	13	ICP-MS
	2	195,3	191,5	195,5				
	3	193,3	194,4	193,7				
Mn470	1	180,0	180,2	178,8	179,7	2	2,2	ICP OES
	2	180,4	179,8	179,3				
	3	180,3	179,9	178,4				
Mn507	1	198,6	195,7	193,8	196,5	2	29,84	ICP OES
	2	199,1	199,0	200,0				
	3	195,0	193,0	194,0				
Mn520	1	173	167	170	170	2	3,772	ICP OES
	2	172	172	170				
	3	169	170	170				
Mn535	1	198	200	198	197	2,1	0,02	ICP OES
	2	199	193	196				
	3	197	199	197				
Mn544	1	156,8	159,5	160,8	159,0	2	3,09	EAA - Chama
	2	154,8	158,8	162,1				
	3	158,3	160,9	158,7				
Mn547	1	180,2	180,3	183,9	183,0			ICP OES
	2	178,8	186,9	184,8				
	3	183,2	181,6	187,0				
Mn548	1	211,87	211,82	211,89	211,85			EAA
	2	211,79	211,84	211,83				
	3	211,87	211,87	211,89				
Mn558	1	209,58	194,40	208,99	208,20	2	5,19	EAA – Forno de Grafite
	2	208,04	215,11	210,59				
	3	209,02	210,39	207,64				
Mn563	1	202,2	200,5	198,3	200,7			ICP OES
	2	199,8	199,1	206,1				
	3	199,1	199,8	201,1				
Mn572	1	184,1	184,2	183,6	183,5	-	-	ICP OES
	2	183,6	182,6	183,3				
	3	181,5	184,7	184,3				
Mn573	1	0,189	0,187	0,189	0,185	2	0,005	ICP OES
	2	0,180	0,180	0,183				
	3	0,187	0,184	0,187				

Os participantes de códigos Mn238; Mn244; Mn251; Mn254; Mn256; Mn266; Mn277; Mn339; Mn356 e Mn576 não enviaram os resultados.

Tabela 11 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Níquel.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni005	1	89,12	89,22	88,92	88,91	2	12,86	EAA- Chama
	2	86,94	86,83	87,93				
	3	89,42	90,52	91,31				
Ni009	1	76,0037	78,6176	63,4370	70,9934	2	6,689174	EAA
	2	75,3000	68,6113	74,8978				
	3	69,4690	69,4690	63,1354				
Ni019	1	64	67	67	67	2	2,749	ICP OES
	2	67	69	67				
	3	64	69	65				
Ni020	1	81,6	79,3	79,5	80,8	2	1,9	EAA- Forno de Grafite
	2	81,2	81,1	81,9				
	3	81,2	80,5	81,2				
Ni030	1	83	88	89	85	2	8	ICP OES
	2	81	86	85				
	3	84	88	84				
Ni058	1	103,5	104,3	107,0	102,8	2	19,89	ICP OES
	2	92,5	98,5	104,4				
	3	107,4	98,5	109,5				
Ni072	1	72,34	70,50	72,47	72,79			ICP OES
	2	73,90	71,54	71,28				
	3	71,31	76,28	75,48				
Ni081	1	81,0299	80,5322	80,7313	81,6714	2	0,0014	ICP OES
	2	81,0299	81,2290	81,4281				
	3	82,5231	84,2154	82,3240				
Ni097	1	85,34	85,38	84,39	84,80	2	9,94	ICP OES
	2	84,56	83,77	85,34				
	3	85,04	84,86	84,56				
Ni109	1	90,4110	80,3654	90,4110	87,0625	2		EAA
	2	90,4110	80,3654	90,4110				
	3	90,4110	80,3654	90,4110				
Ni122	1	57,76	59,74	63,22	60,78	2	3,95	ICP OES
	2	58,03	58,94	55,87				
	3	63,98	66,28	63,22				
Ni145	1	71	70	72	71	2	0,04	ICP OES
	2	72	71	72				
	3	72	71	70				
Ni147	1	85,4733	83,9397	85,9844	84,9053	2	1,186	EAA-Chama
	2	81,8949	83,4284	84,4509				
	3	84,4509	87,0068	87,5181				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni183	1	288	252	258	270	2,12	20	Espectrofotômetro
	2	272	264	269				
	3	293	284	251				
Ni198	1	83,62	75,37	82,55	81,26	2	0,42	ICP OES
	2	80,45	78,56	84,32				
	3	81,38	79,88	85,21				
Ni224	1	68,4637	71,2786	73,3898	71,9935	2	5,7	ICP OES
	2	75,3000	73,1888	72,8872				
	3	71,3791	70,9770	71,0775				
Ni245	1	77,954	77,616	77,546	78,475	2	2,5	ICP OES
	2	77,635	77,596	77,784				
	3	79,824	80,898	79,426				
Ni250	1	84,292	84,049	83,494	83,290	2,13	2,267	ICP OES
	2	83,874	83,310	82,280				
	3	83,291	83,345	81,672				
Ni270	1	79,77	78,98	78,98	79,24			ICP OES
	2	79,77	78,98	78,98				
	3	79,77	78,98	78,98				
Ni288	1	73,81	73,82	73,82	73,82			EAA
	2	73,83	73,83	73,85				
	3	73,81	73,80	73,81				
Ni298	1	0,0788	0,0799	0,0789	0,0784	2	0,004	EAA
	2	0,0759	0,0765	0,0785				
	3	0,0796	0,0785	0,0786				
Ni301	1	76,41	77,41	76,91	75,40	2,1	13,8	ICP OES
	2	72,38	78,42	75,40				
	3	74,40	73,39	73,89				
Ni312	1	800	803	799	799	-	-	ICP OES
	2	792	804	798				
	3	791	800	801				
Ni322	1	77,6	78,6	77,6	78,9	2	0,02423	ICP OES
	2	80,6	79,6	81,6				
	3	79,6	77,6	77,6				
Ni326	1	70	70	70	77	2	10	EAA
	2	80	80	80				
	3	80	80	80				
Ni347	1	81,627	81,627	83,618	81,959	2,09	2,441	EAA
	2	80,632	81,627	82,623				
	3	82,623	82,623	80,632				
Ni373	1	0,07619	0,07584	0,07534	0,07604	2	0,001	ICP OES
	2	0,07724	0,07560	0,07631				
	3	0,07579	0,07664	0,07541				
Ni389	1	60,53	61,77	61,68	61,87			ICP OES
	2	60,95	61,83	63,65				
	3	61,87	60,64	63,92				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni403	1	80,97	78,12	79,36	79,44	2	2	ICP OES
	2	80,82	77,97	79,45				
	3	81,09	77,82	79,37				
Ni404	1	79,1	67,2	59,9	69,0	1,96	17	ICP OES
	2	79,6	68,0	61,2				
	3	78,5	67,3	60,1				
Ni414	1	79,4	79,4	79,4	79,6	2,4	0,03	ICP OES
	2	79,1	79,2	79,1				
	3	80,1	79,5	80,9				
Ni454	1	70,41	69,40	68,39	71,19	2	0,1	ICP OES
	2	71,41	70,41	72,41				
	3	73,42	74,43	70,41				
Ni457	1	107,43	107,48	107,39	107,42			EAA
	2	107,49	107,37	107,44				
	3	107,38	107,39	107,44				
Ni467	1	83,43	81,79	81,43	81,82	-	-	Não Reportado
	2	80,96	80,64	81,46				
	3	84,63	80,12	81,93				
Ni475	1	64,1	64,1	65,8	66,2	2	3	ICP-MS
	2	66,9	66,7	68,1				
	3	66,6	67,8	65,9				
Ni503	1	77,92	81,98	83,06	82,35	2	1,52	EEA – Forno de Grafite
	2	83,94	81,88	82,57				
	3	83,17	82,48	84,19				
Ni506	1	77,97	77,89	78,25	78,29	4,53	9	ICP OES
	2	79,44	78,43	77,85				
	3	78,50	78,23	78,07				
Ni516	1	79,5	79,1	78,2	79,4	2	9,4	ICP-MS
	2	78,7	79,3	80,5				
	3	80,5	78,4	80,4				
Ni526	1	77	77	76	77	2	8	ICP OES
	2	74	72	78				
	3	81	76	79				
Ni539	1	74,26	77,79	74,88	74,41			ICP OES
	2	73,98	75,69	73,79				
	3	73,91	72,71	72,63				
Ni552	1	69,42	69,50	69,47	69,72	2	0,00059	EAA- Forno de Grafite
	2	70,11	69,90	69,91				
	3	69,61	69,71	69,87				
Ni557	1	76	78	78	78	2	3	ICP OES
	2	77	78	78				
	3	77	79	78				
Ni565	1	71,2	63,0	70,1	68,4	2	1,48	EAA-Chama
	2	72,6	62,5	70,8				
	3	71,4	64,2	69,7				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Ni577	1	79,510	78,416	79,311	79,079	2	0,5%	ICP OES
	2	78,714	81,501	79,212				
	3	78,814	77,222	79,013				
Ni580	1	nd	nd	nd	nd	2	0,063	EAA
	2	nd	nd	nd				
	3	nd	nd	nd				

Os participantes de códigos Ni022; Ni119; Ni132; Ni219; Ni262; Ni291; Ni352; Ni386; Ni424; Ni478; Ni533; Ni575 não enviaram os resultados.

O participante Ni577 reportou a incerteza de medição (destacada na tabela acima em fundo amarelo) com unidade diferente da solicitada no formulário de registro de resultados. O comitê técnico não alterou o dado enviado pelo participante, avaliando o resultado do participante como se a incerteza tivesse sido reportada na unidade solicitada, $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tabela 12 – Resultados reportados pelos laboratórios participantes para Chumbo.

(Os valores de incerteza de medição reportados em desacordo com a instrução do formulário de resultados de medição estão grafados em vermelho)

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb012	1	23	26	23	24	2,2	0,02	ICP OES
	2	23	25	24				
	3	25	24	24				
Pb015	1	0,01960	0,01561	0,01807	0,01704	2	0,001	ICP OES
	2	0,01427	0,01985	0,01587				
	3	0,01544	0,01892	0,01572				
Pb032	1	23,31	23,04	23,06	23,58			ICP-MS
	2	25,11	24,73	24,63				
	3	22,71	23,03	22,64				
Pb036	1	24,6208	23,9522	22,7911	23,6468	2	0,0001348	ICP-MS
	2	24,4619	23,6094	22,6744				
	3	24,5122	23,6034	22,5960				
Pb037	1	20,71	20,79	27,44	24,44	2,75	20	EAA- Forno de Grafite
	2	24,36	25,03	26,43				
	3	25,26	25,16	24,81				
Pb049	1	32,2	39,4	44,0	38,6	2	1,12	EAA - Chama
	2	33,0	38,2	43,1				
	3	33,9	39,9	43,6				
Pb051	1	21,62	21,12	20,82	21,24	2	3	ICP OES
	2	21,63	21,38	20,89				
	3	21,66	21,29	20,79				
Pb104	1	20,0913	20,0913	20,0913	20,0913	2		EAA
	2	20,0913	20,0913	20,0913				
	3	20,0913	20,0913	20,0913				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb110	1	22,56	22,34	22,11	22,02			ICP OES
	2	21,63	22,57	22,10				
	3	21,31	21,26	22,32				
Pb146	1	21,08	21,11	21,09	21,09			EAA
	2	21,13	21,12	21,09				
	3	21,08	21,08	21,06				
Pb154	1	24	23	19	22	2	7	ICP OES
	2	22	20	19				
	3	23	22	23				
Pb164	1	18,20	17,57	17,73	19,08	2	1,398	ICP OES
	2	17,74	19,97	19,98				
	3	20,60	19,98	19,96				
Pb179	1	23,22	23,44	23,61	23,31	2	2,8	ICP-MS
	2	23,43	22,48	23,05				
	3	23,39	23,33	23,86				
Pb190	1	25	24	28	25	2	2	ICP OES
	2	27	26	24				
	3	25	25	25				
Pb197	1	21,754	22,012	21,018	21,458	2	2,05	ICP OES
	2	23,315	22,430	21,058				
	3	20,660	19,963	20,908				
Pb215	1	29,73	29,26	29,35	29,85	2	9,94	ICP OES
	2	30,00	34,23	30,12				
	3	27,71	27,94	30,31				
Pb216	1	41,38	41,27	41,68	38,24	2	3,68	EAA - Chama
	2	38,19	37,80	36,80				
	3	36,40	34,81	35,81				
Pb226	1	31,44	41,23	30,98	35,89	2	0,21	ICP OES
	2	35,87	38,55	32,99				
	3	34,75	40,76	36,43				
Pb230	1	24,22	23,91	24,01	24,86	2	0,00057	EAA – Forno de Grafite
	2	24,04	23,73	23,95				
	3	26,92	26,61	26,32				
Pb282	1	28,01	28,78	27,96	28,52	2	0,86	EAA – Forno de Grafite
	2	28,36	28,32	29,22				
	3	28,83	28,49	28,70				
Pb292	1	26,8773	26,4791	26,9768	27,1538	2	0,0011	ICP OES
	2	27,0763	27,0763	27,1759				
	3	27,8727	27,6736	27,1759				
Pb307	1	21,6	21,1	21,5	21,8	2	2,3	ICP-MS
	2	21,9	22,0	21,7				
	3	21,9	22,1	22,3				
Pb309	1	292	291	298	295	-	-	ICP OES
	2	289	299	296				
	3	295	300	295				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb328	1	35	34	35	36	2	0,0594	ICP OES
	2	35	36	36				
	3	37	36	36				
Pb343	1	25,00	23,44	24,52	24,75	4,53	6,1	ICP OES
	2	24,75	24,92	24,96				
	3	25,20	24,46	25,52				
Pb358	1	22,05	22,06	22,33	21,45	2,13	3,3	EAA – Forno de Grafite
	2	21,15	22,53	20,79				
	3	20,42	21,49	20,25				
Pb375	1	nd	nd	nd	nd	2	0,063	EAA
	2	nd	nd	nd				
	3	nd	nd	nd				
Pb379	1	34,3946	33,5074	33,9899	32,9332	2	0,6525	EAA- Forno de Grafite
	2	33,2117	33,1650	32,5268				
	3	32,3556	31,5150	31,7330				
Pb380	1	27,15	28,25	28,85	28,08			ICP OES
	2	27,15	28,25	28,85				
	3	27,15	28,25	28,85				
Pb405	1	23,194	23,592	23,692	24,189	2,03	2,731	EAA
	2	24,090	24,389	24,289				
	3	24,886	24,588	24,985				
Pb422	1	22	26	27	25	2	0,04	ICP OES
	2	24	26	28				
	3	20	22	27				
Pb446	1	29	34	30	31	2	2,8	ICP OES
	2	31	30	29				
	3	34	31	32				
Pb456	1	25,3346	23,1228	22,8212	22,5084	2	1,4	ICP OES
	2	23,9271	23,4244	19,0009				
	3	22,6202	20,6095	21,7153				
Pb471	1	66	69	69	68	2	2,582	ICP OES
	2	67	68	69				
	3	70	69	68				
Pb493	1	23,7	22,8	21,3	22,5	1,96	3,5	ICP OES
	2	23,9	22,5	21,1				
	3	23,1	22,4	22,1				
Pb494	1	27,47	27,17	25,69	25,79	-	-	Não Reportada
	2	26,15	24,37	24,82				
	3	26,89	24,09	25,42				
Pb497	1	26,15	27,16	26,15	24,92	2	0,1	ICP OES
	2	25,14	24,14	26,15				
	3	22,13	25,14	22,13				
Pb510	1	30,1566	29,4067	29,8941	29,8091	2	6,1243	EAA – Forno de Grafite
	2	30,1971	29,3257	29,7721				
	3	29,5689	29,6702	30,2907				

Código do Laboratório	Alíquota	Fração Mássica ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			Média ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fator de Abrangência (k)	Incerteza de medição ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Técnica
Pb512	1	25,865	24,724	21,216	23,443	2,13	3,583	ICP OES
	2	24,038	22,019	25,115				
	3	22,099	24,218	21,693				
Pb522	1	26	27	29	28	2	18	ICP OES
	2	26	28	26				
	3	30	29	27				
Pb525	1	42,1	42,8	41,8	40,2	2	19,89	ICP OES
	2	40,6	39,8	37,8				
	3	39,4	37,8	39,8				
Pb538	1	25	25	25	25	1,97	1,5	ICP-MS
	2	25	25	25				
	3	25	25	25				
Pb561	1	0,0305	0,0285	0,0298	0,0314	2	0,009	ICP OES
	2	0,0312	0,0307	0,0342				
	3	0,0328	0,0312	0,0341				
Pb589	1	<10,0	<10,0	<10,0		2	10	EAA
	2	<10,0	<10,0	<10,0				
	3	<10,0	<10,0	<10,0				
Pb597	1	23,68	23,89	23,79	23,52			ICP OES
	2	23,58	23,43	23,72				
	3	23,08	23,35	23,13				
Pb599	1	< LQ = 5	< LQ = 5	< LQ = 5		2	0,006	ICP OES
	2	< LQ = 5	< LQ = 5	< LQ = 5				
	3	< LQ = 5	< LQ = 5	< LQ = 5				

Os participantes de códigos Pb017; Pb138; Pb170; Pb205; Pb430; Pb458; Pb461; Pb474; Pb481; Pb513 e Pb545 não enviaram os resultados.

Nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5 são apresentadas as médias dos valores e incertezas reportados pelos participantes para as medições de arsênio, cádmio, manganês, níquel e chumbo, respectivamente. As barras de erro representam a incerteza expandida das medições. A linha preta do gráfico representa o valor de referência (Ref) e a linha verde representa o valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ($\text{Ref} \pm U$). A linha contínua azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ($\text{Ref} \pm 2U$) e a linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ($\text{Ref} \pm 3U$).

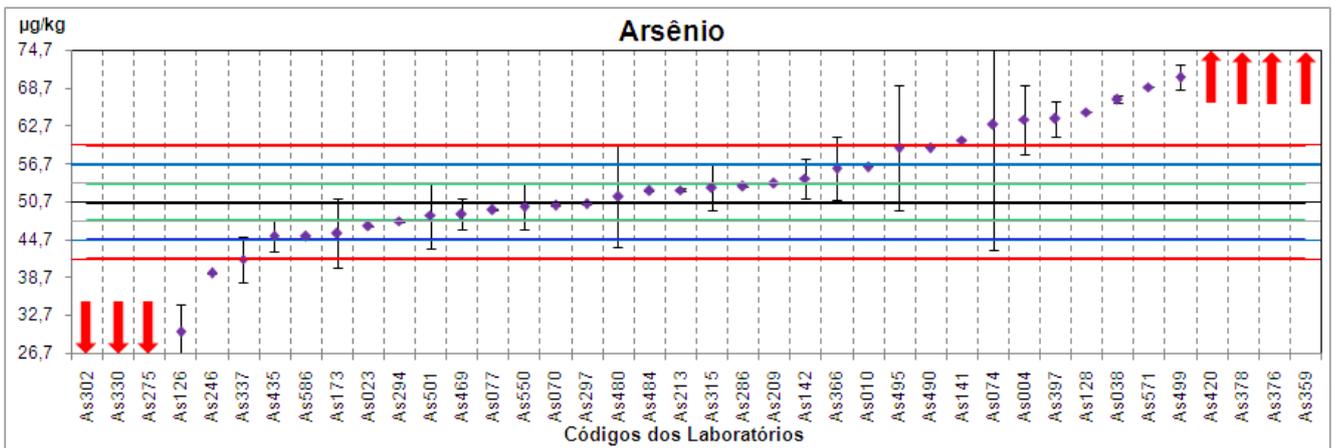


Figura 1 - Medições para Arsênio realizadas pelos participantes do EP.

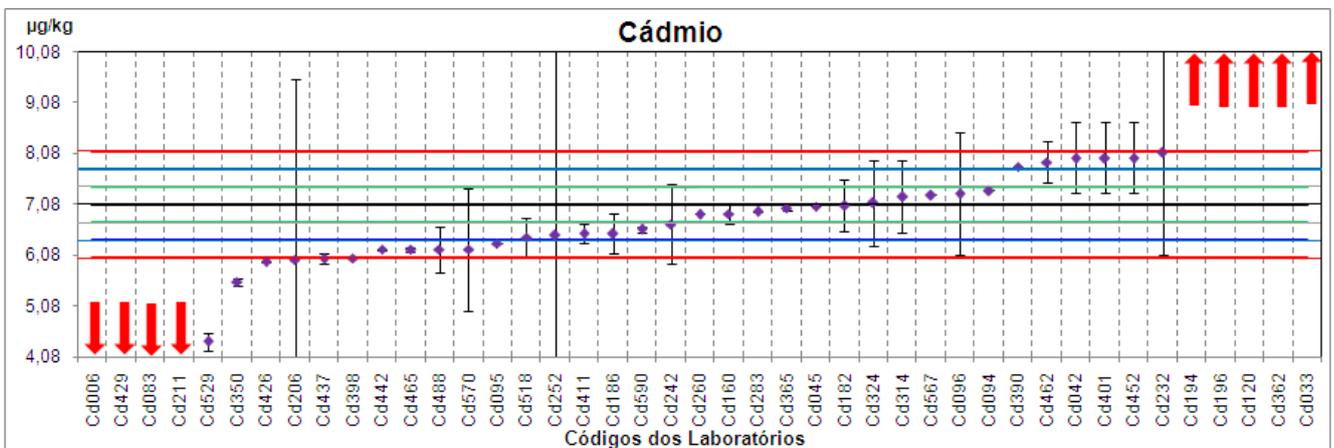


Figura 2 - Medições para Cádmi realizadas pelos participantes do EP

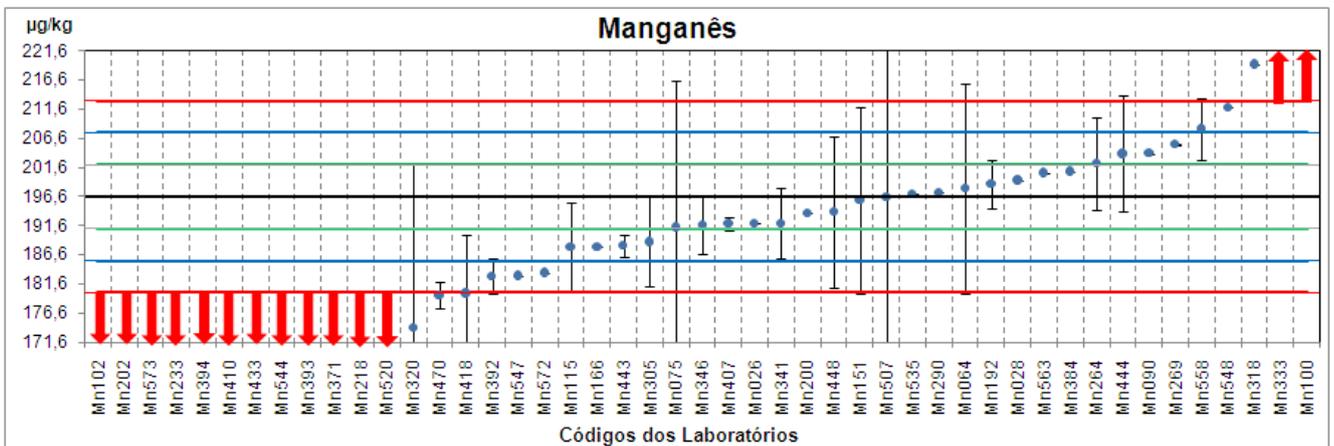


Figura 3 - Medições para Manganês realizadas pelos participantes do EP

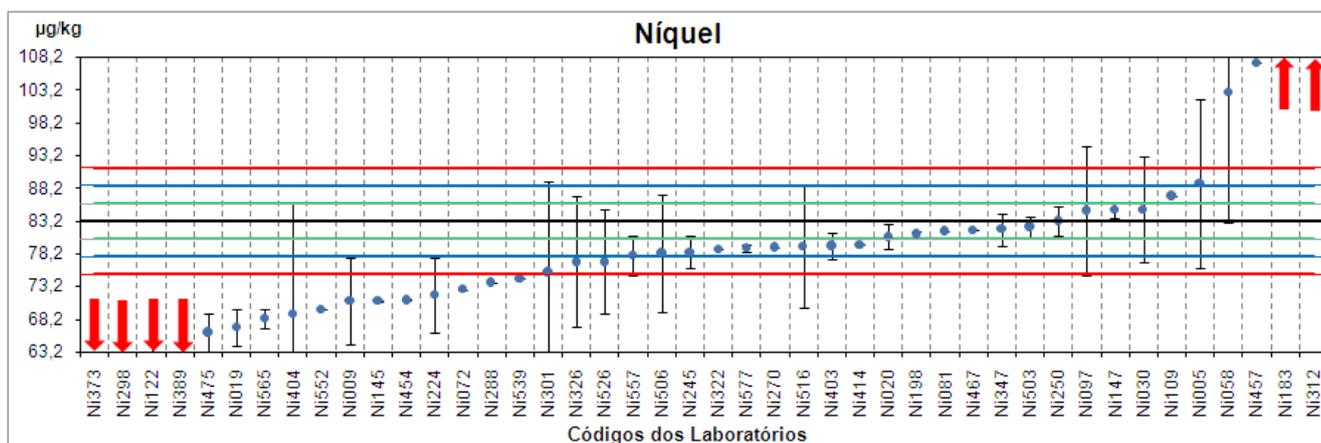


Figura 4 - Medições para Níquel realizadas pelos participantes do EP

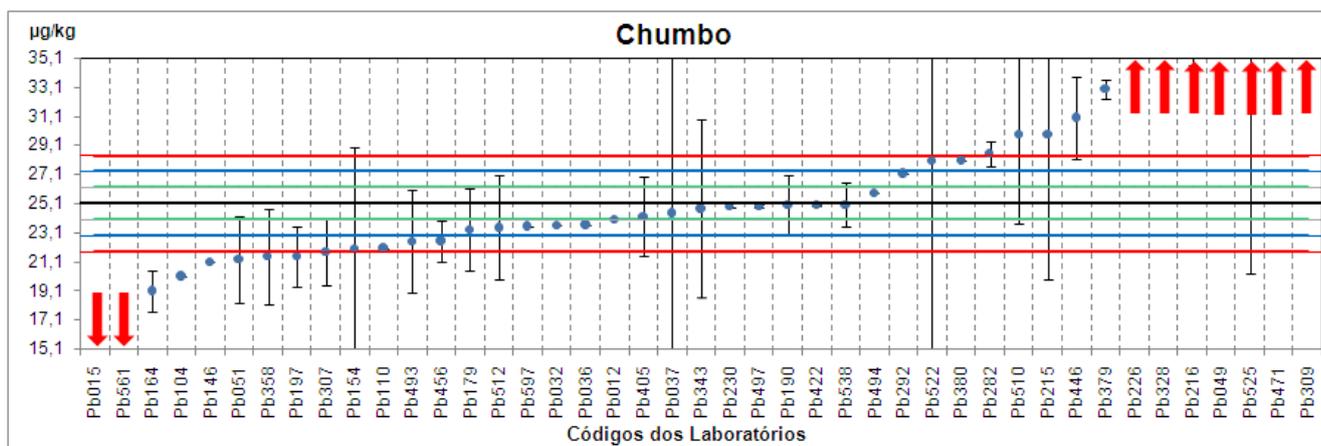


Figura 5 - Medições para Chumbo realizadas pelos participantes do EP

7. Avaliação de Desempenho dos Participantes

7.1. Erro Normalizado

Para os participantes que informaram a incerteza expandida e o fator de abrangência de suas medições, a avaliação de desempenho foi através do cálculo do normalizado (E_n).

Os valores do erro normalizado são apresentados nas Tabelas 13, 14, 15, 16 e 17 e nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10.

Tabela 13 – Valores do erro normalizado para Arsênio.

Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n
As004	2,11	As142	0,87	As330	-16,87	As480	0,11
As023	-1,25	As173	-0,79	As337	-1,92	As495	0,83
As038	5,34	As209	0,98	As366	0,91	As499	5,58
As070	-0,17	As213	0,66	As376	2,82	As501	-0,33
As074	0,62	As275	-5,68	As378	20,64	As550	-0,15
As077	-0,40	As294	-0,99	As397	3,25	As571	6,10
As126	-3,88	As302	-16,88	As435	-1,41		
As128	4,78	As315	0,51	As469	-0,51		

Resultado insatisfatório

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 13 reportaram incertezas-padrão combinada ($k = 1$) subestimadas (53 % dos resultados reportados pelos participantes), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado.

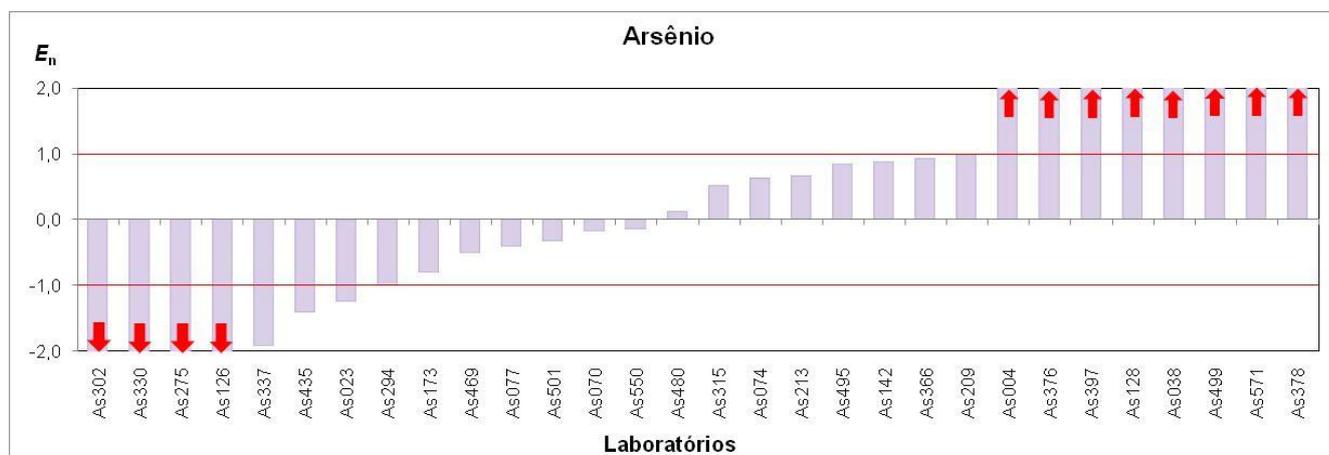


Figura 6 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para Arsênio.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de arsênio demonstrou que:

- 15 (quinze) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 15 (quinze) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 14 – Valores do erro normalizado para Cádmio.

Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n
Cd006	-20,21	Cd194	11,33	Cd350	-4,26	Cd452	1,18
Cd042	1,18	Cd196	13,37	Cd362	7,01	Cd462	1,58
Cd083	-11,57	Cd206	-0,30	Cd365	-0,17	Cd465	-2,50
Cd094	0,79	Cd211	-10,81	Cd390	2,14	Cd488	-1,54
Cd096	0,18	Cd232	0,50	Cd401	1,18	Cd518	-1,22
Cd120	9,90	Cd242	-0,44	Cd411	-1,41	Cd529	-6,87
Cd160	-0,45	Cd252	-0,02	Cd429	-20,21	Cd570	-0,70
Cd182	-0,02	Cd314	0,20	Cd437	-2,91	Cd590	-1,38
Cd186	-1,08	Cd324	0,03	Cd442	-2,51		

Resultado insatisfatório

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 14 reportaram incertezas-padrão combinada ($k = 1$) subestimadas (54 % dos resultados reportados pelos participantes), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado. Os participantes destacados em fundo amarelo na Tabela 14 reportaram incertezas superestimadas (9 % dos resultados reportados pelos participantes), influenciando de maneira significativa a avaliação de desempenho por meio do E_n . Na sessão 8 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

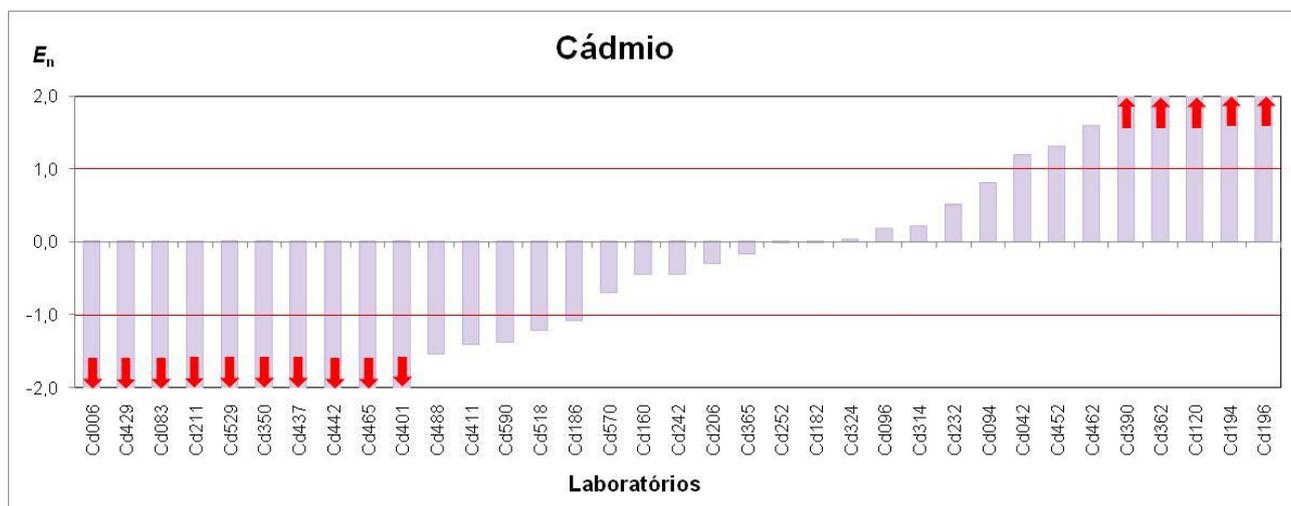


Figura 7 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para cádmio.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de cádmio demonstrou que:

- 12 (doze) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 23 (vinte e três) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 15 – Valores do erro normalizado para manganês.

Código do Laboratório	En						
Mn026	-0,84	Mn192	0,31	Mn346	-0,67	Mn448	-0,18
Mn028	0,52	Mn202	-35,73	Mn371	-5,37	Mn470	-2,85
Mn064	0,07	Mn218	-4,64	Mn392	-2,18	Mn507	-0,003
Mn075	-0,20	Mn233	-5,43	Mn394	-11,38	Mn520	-3,99
Mn090	1,35	Mn264	0,59	Mn407	-0,83	Mn535	0,07
Mn100	8,86	Mn269	1,62	Mn410	-3,79	Mn544	-5,96
Mn102	-35,73	Mn305	-0,82	Mn418	-1,45	Mn558	1,53
Mn115	-0,91	Mn320	-0,79	Mn433	-6,24	Mn573	-35,71
Mn151	-0,04	Mn333	3,92	Mn443	-1,43		
Mn166	-1,56	Mn341	-0,57	Mn444	0,65		

Resultado insatisfatório

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 15 reportaram incertezas-padrão combinada ($k = 1$) subestimadas (53 % dos resultados reportados pelos participantes), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado. O participante destacado em fundo amarelo na Tabela 15 reportou incerteza superestimada (3 % dos resultados reportados pelos participantes), influenciando de maneira significativa a avaliação de desempenho por meio do E_n . Na sessão 8 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

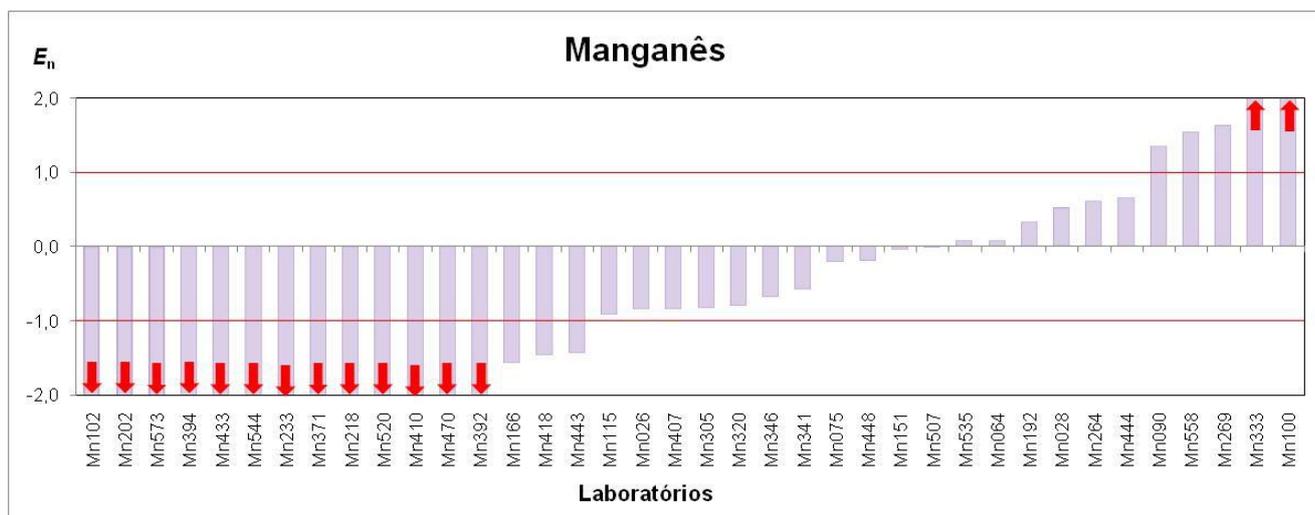


Figura 8 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para manganês.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de manganês demonstrou que:

- 17 (dezessete) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 21 (vinte e um) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 16 – Valores do erro normalizado para níquel.

Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n
Ni005	0,43	Ni145	-4,52	Ni322	-1,59	Ni503	-0,27
Ni009	-1,69	Ni147	0,58	Ni326	-0,60	Ni506	-0,52
Ni019	-4,20	Ni183	9,26	Ni347	-0,34	Ni516	-0,39
Ni020	-0,73	Ni198	-0,71	Ni373	-30,79	Ni526	-0,73
Ni030	0,21	Ni224	-1,78	Ni403	-1,12	Ni552	-4,99
Ni058	0,98	Ni245	-1,28	Ni404	-0,82	Ni557	-1,29
Ni081	-0,57	Ni250	0,03	Ni414	-1,33	Ni565	-4,81
Ni097	0,16	Ni298	-30,79	Ni454	-4,45	Ni577	-1,53
Ni122	-4,69	Ni301	-0,55	Ni475	-4,21		

Resultado insatisfatório

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 16 reportaram incertezas-padrão combinada ($k = 1$) subestimadas (51 % dos resultados reportados pelos participantes), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado. Na sessão 8 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

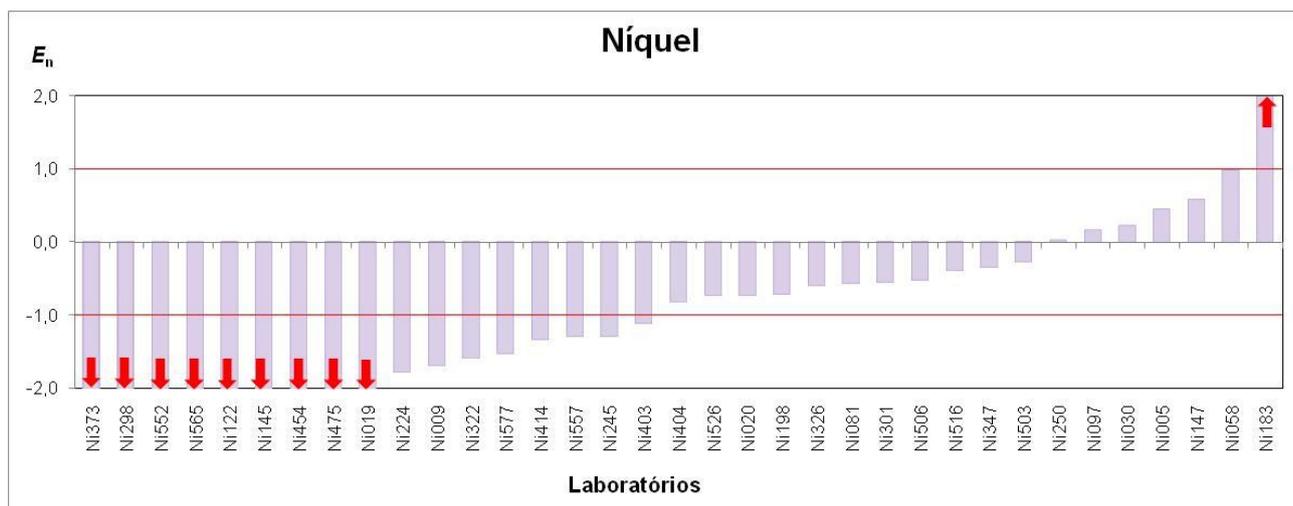


Figura 9 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para níquel.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de níquel demonstrou que:

- 17 (dezesete) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 18 (dezoito) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 17 – Valores do erro normalizado para chumbo.

Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n	Código do Laboratório	E_n
Pb012	-1,00	Pb190	-0,04	Pb328	9,89	Pb493	-0,71
Pb015	-22,80	Pb197	-1,57	Pb343	-0,06	Pb497	-0,16
Pb036	-1,32	Pb215	0,47	Pb358	-1,05	Pb510	0,76
Pb037	-0,03	Pb216	3,42	Pb379	6,12	Pb512	-0,44
Pb049	8,60	Pb226	9,64	Pb405	-0,31	Pb522	0,16
Pb051	-1,21	Pb230	-0,22	Pb422	-0,09	Pb525	0,76
Pb154	-0,44	Pb282	2,45	Pb446	1,96	Pb538	-0,05
Pb164	-3,38	Pb292	1,87	Pb456	-1,46	Pb561	-22,79
Pb179	-0,60	Pb307	-1,29	Pb471	15,29		

Resultado insatisfatório

Os participantes destacados em fundo laranja na Tabela 17 reportaram incertezas-padrão combinada ($k = 1$) subestimadas (49 % dos resultados reportados pelos participantes), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado. Os participantes destacados em fundo amarelo na Tabela 17 reportaram incertezas superestimadas (9 % dos resultados reportados pelos participantes), influenciando de maneira significativa a avaliação de desempenho por meio do E_n . Na seção 8 deste relatório são apresentadas as considerações do comitê técnico na avaliação da incerteza reportada pelos participantes.

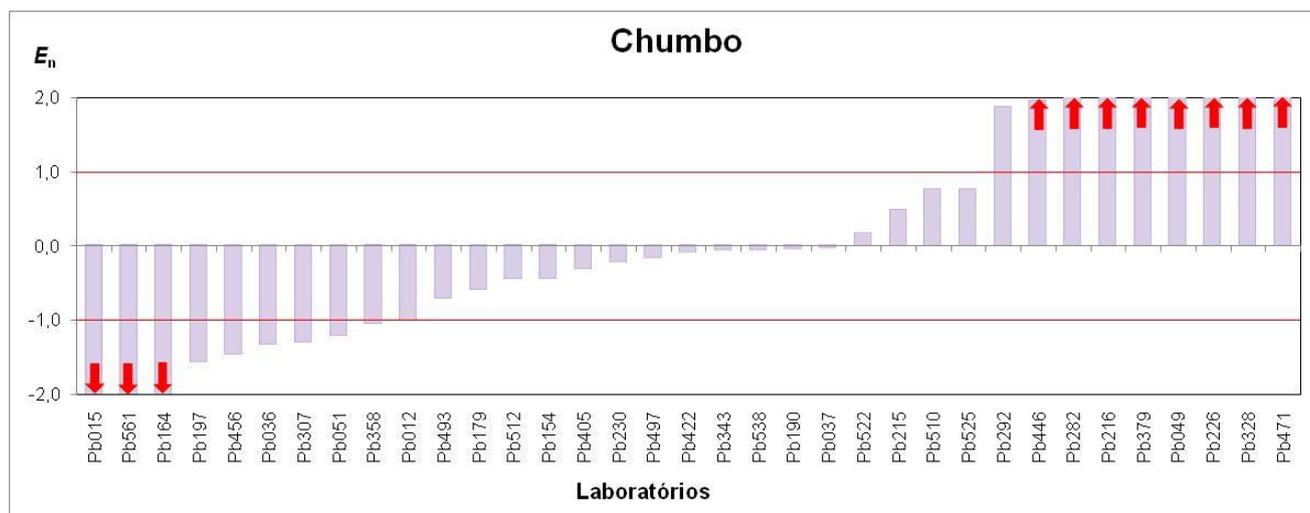


Figura 10 – Avaliação de desempenho pelo erro normalizado para os resultados obtidos para chumbo.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de chumbo demonstrou que:

- 17 (dezessete) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 18 (dezoito) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

7.2. Índice z

Os participantes que não informaram a incerteza expandida e o fator de abrangência de suas medições, a avaliação de desempenho foi através do cálculo do índice z.

Os valores do índice z são apresentados nas Tabelas 18, 19, 20, 21 e 22 e nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15.

Tabela 18 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - arsênio.

Código do Laboratório	Índice z
As010	1,88
As141	3,3**
As246	-3,74**
As286	0,86
As297	-0,09
As359	158**
As420	8,32**
As484	0,59
As490	2,88*
As586	-1,78

*resultado questionável; **resultado insatisfatório

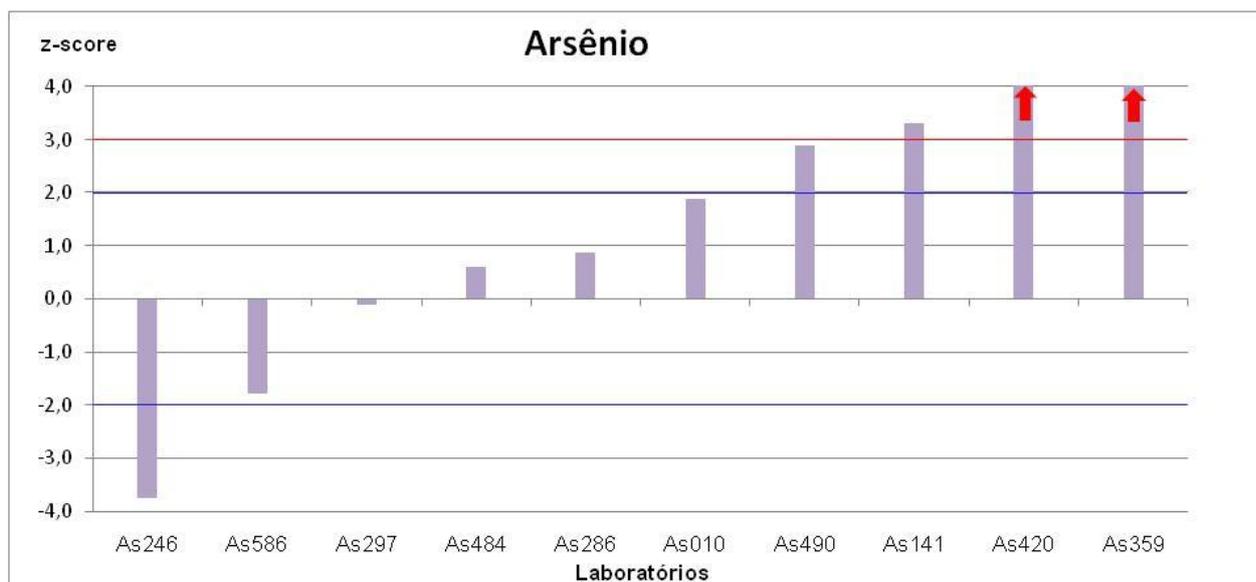


Figura 11 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para arsênio.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de arsênio demonstrou que:

- 5 (cinco) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 1 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 4 (quatro) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 19 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - cádmio.

Código do Laboratório	Índice z
Cd033	176**
Cd045	-0,11
Cd095	-2,2*
Cd260	-0,54
Cd283	-0,41
Cd398	-3,01**
Cd426	-3,2**
Cd567	0,55

*resultado questionável; **resultado insatisfatório

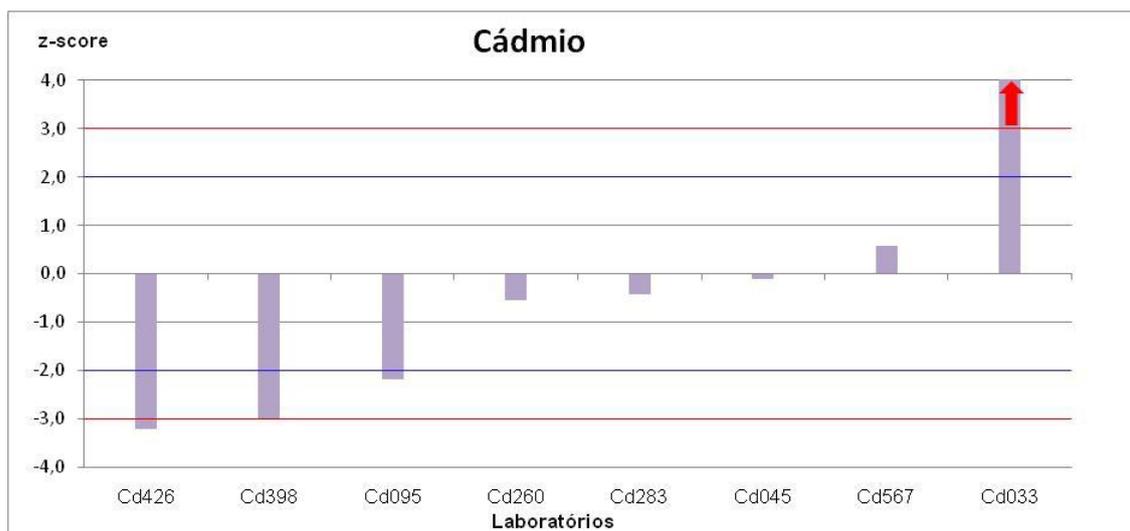


Figura 12 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para cádmio.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de cádmio demonstrou que:

- 4 (quatro) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 1 (um) participante apresentou desempenho questionável;
- 3 (três) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 20 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - manganês.

Código do Laboratório	Índice z
Mn200	-0,51
Mn290	0,13
Mn318	4,13**
Mn384	0,78
Mn393	-6,45**
Mn547	-2,47*
Mn548	2,77*
Mn563	0,75
Mn572	-2,38*

*resultado questionável; **resultado insatisfatório

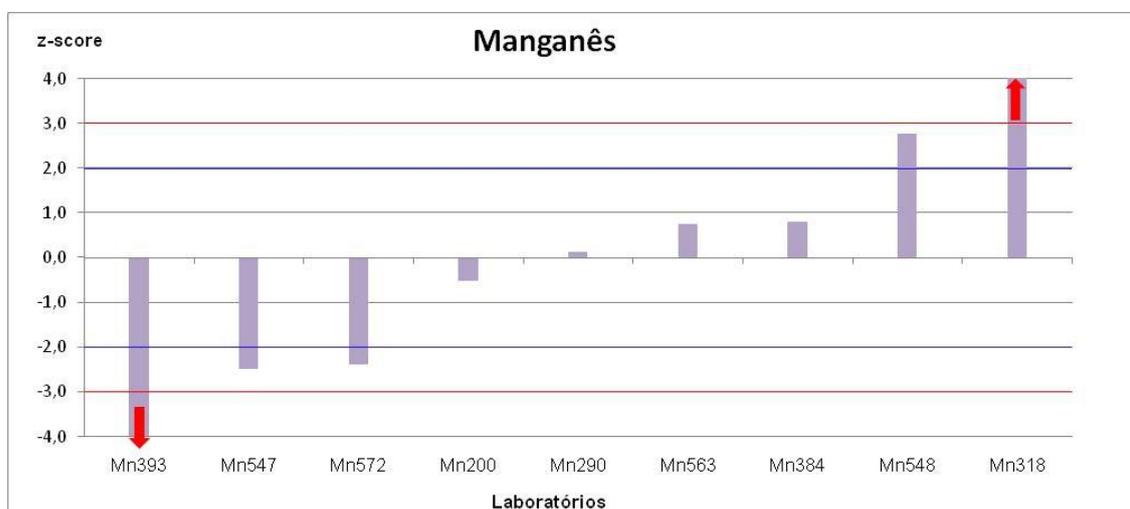


Figura 13 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para manganês.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de manganês demonstrou que:

- 4 (quatro) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 3 (três) participantes apresentaram desempenho questionável;
- 2 (dois) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 21 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - níquel.

Código do Laboratório	Índice z
Ni072	-3,86**
Ni109	1,43
Ni270	-1,47
Ni288	-3,47**
Ni312	265**
Ni389	-7,9**
Ni457	8,97**
Ni467	-0,51
Ni539	-3,26**

*resultado questionável; **resultado insatisfatório

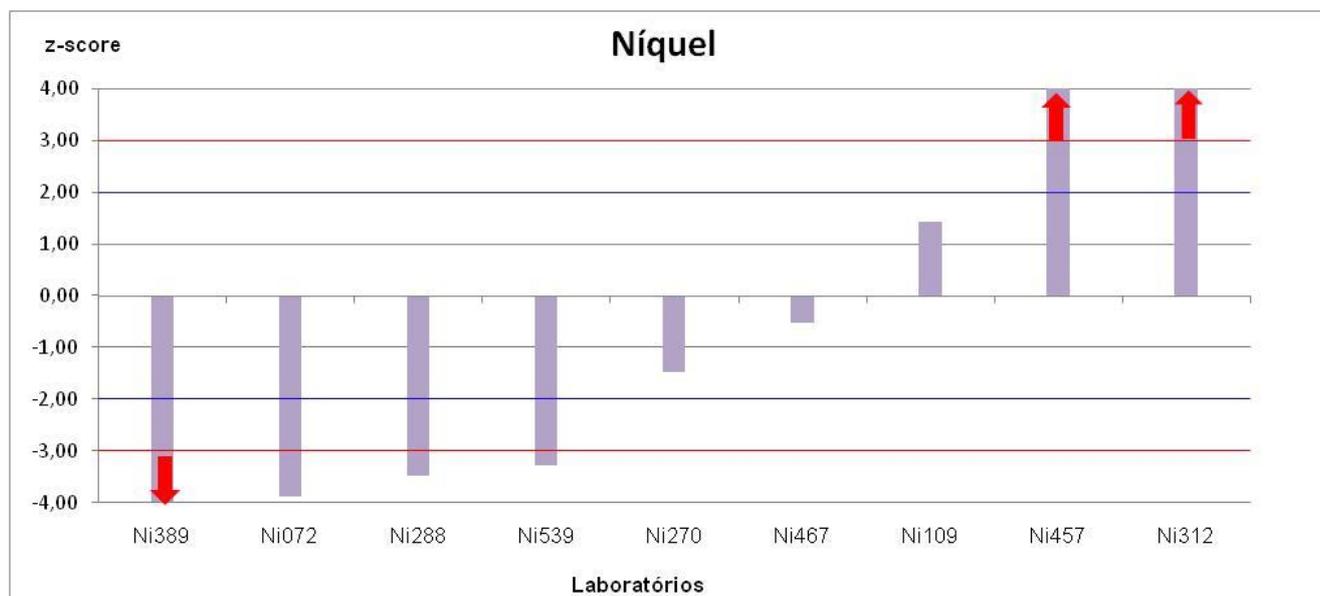


Figura 14 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para níquel.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de níquel demonstrou que:

- 3 (três) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 6 (seis) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Tabela 22 – Valores do índice z dos laboratórios que não reportaram incerteza - chumbo.

Código do Laboratório	Índice z
Pb032	-1,38
Pb104	-4,55**
Pb110	-2,8*
Pb146	-3,65**
Pb309	245**
Pb380	2,71*
Pb494	0,63
Pb597	-1,44

*resultado questionável; **resultado insatisfatório

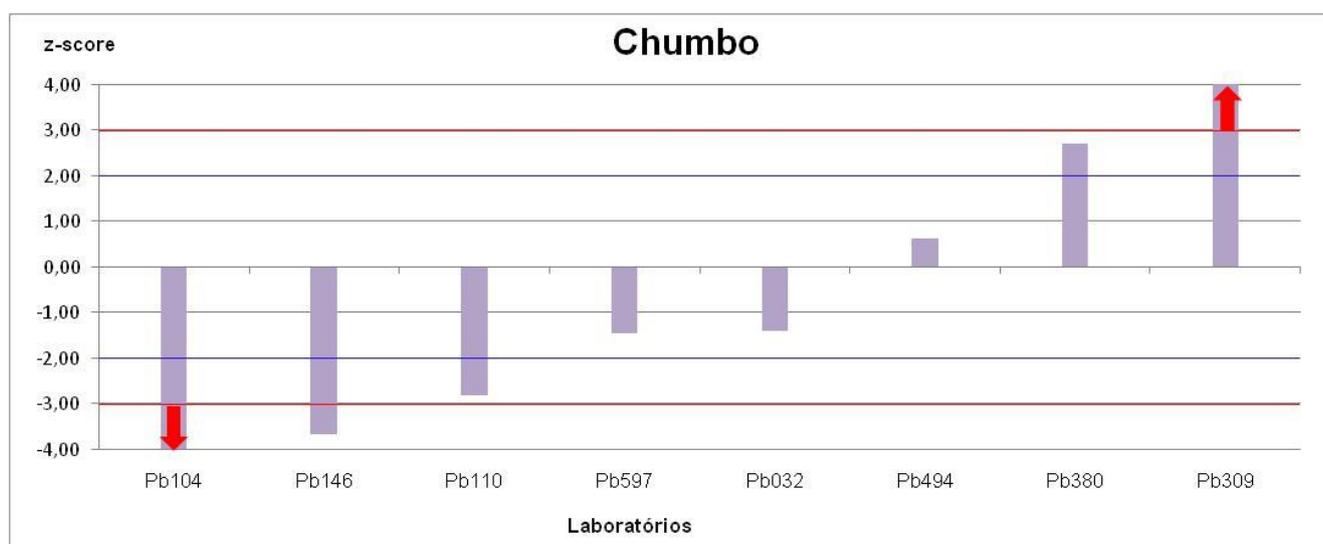


Figura 15 – Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para chumbo.

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de chumbo demonstrou que:

- 3 (três) participantes apresentaram desempenho satisfatório;
- 2 (dois) participantes apresentaram desempenho questionável;
- 3 (três) participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

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

8. Análise das Incertezas Declaradas no Formulário de Resultados

De acordo com o parágrafo 0.1 do JCGM 100: 2008 [3]: “Quando se relata o resultado de medição de uma grandeza deve-se sempre dar alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência. É, portanto, necessário que exista um procedimento que seja de pronta aplicação, fácil compreensão e

ampla aceitação para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, isto é, para avaliar e expressar sua incerteza”.

Os laboratórios que reportam a incerteza associada a um valor de medição devem avaliar cuidadosamente o impacto de seus resultados na tomada de decisão por terceiros. No caso específico deste EP, incertezas superestimadas ou subestimadas podem levar a conclusões errôneas na avaliação de desempenho por meio do erro normalizado.

Com o objetivo de contribuir com os laboratórios participantes na análise crítica de seus resultados, o comitê técnico estabeleceu por meio de dados disponíveis na literatura um limite máximo de incerteza considerada aceitável para cada analito deste EP.

A função modificada de Horwitz [6,7] foi utilizada para estimar o desvio-padrão de Horwitz (σ_H) para cada analito deste EP, conforme as equações 9 e 10.

$$\sigma_H = 0,022 \cdot c, \text{ se } c < 1,2 \times 10^{-7} \quad (9)$$

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

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

A Tabela 22 apresenta os valores estimados do desvio-padrão de Horwitz para os analitos As, Cd, Ni e Pb (calculados de acordo com a equação 9) e Mn (calculado de acordo com a equação 10).

Tabela 22: Desvios-padrão esperados de Horwitz

Analito	(σ_H) (%)*
As	22
Cd	22
Mn	20
Ni	22
Pb	22

*Desvio-padrão de Horwitz relativo ao mensurando

Além do desvio-padrão de Horwitz, o comitê técnico avaliou os limites que detecção instrumental dos métodos normalizados utilizados pelos participantes. Por exemplo, para o método EPA 6010C (2000) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os limites de detecção instrumental para os analitos As, Cd, Mn, Ni e Pb são respectivamente: 35; 2,3; 0,93; 10 e 28 $\mu\text{g/L}$ [8].

Considerando-se que alguns participantes desta rodada de EP utilizaram métodos normalizados que apresentam limites de detecção instrumental próximos aos valores de referência designados, o comitê técnico julgou aceitável incerteza de medição de até duas vezes o desvio-padrão de Horwitz.

A análise inicial dos dados demonstra que a incerteza expandida reportada pelos participantes varia de 0,001 % a 532 % em relação ao valor de mensurando.

Segundo o critério descrito acima, o comitê técnico analisou os formulários de registros dos resultados dos participantes e constatou que as incertezas expandidas reportadas pelos participantes Cd206, Cd252, Cd429, Mn102, Pb037 e Pb522 estão superestimadas. Esta superestimação, embora

produza uma avaliação satisfatória desses participantes pelo critério do erro normalizado, indica que este critério não é adequado para avaliar o desempenho do laboratório.

Para efeito de comparação, o comitê técnico detectou que dos participantes com incerteza superestimadas apenas os participantes Cd252 e Pb037 obtiveram desempenho satisfatório pelos critérios do E_n e índice z .

Para os laboratórios que reportaram incerteza-padrão combinada menor que o desvio-padrão das nove medições, as incertezas foram consideradas subestimadas (As023, As038, As070, As077, As128, As209, As213, As294, As302, As315, As330, As378, As397, As499, As550, As571, Cd006, Cd083, Cd094, Cd160, Cd194, Cd196, Cd211, Cd350, Cd362, Cd365, Cd390, Cd401, Cd411, Cd437, Cd442, Cd462, Cd465, Cd529, Cd590, Mn026, Mn028, Mn090, Mn100, Mn166, Mn202, Mn218, Mn269, Mn305, Mn333, Mn371, Mn392, Mn394, Mn407, Mn433, Mn443, Mn535, Mn544, Mn558, Mn573, Ni009, Ni019, Ni081, Ni122, Ni145, Ni147, Ni183, Ni198, Ni322, Ni326, Ni373, Ni403, Ni414, Ni454, Ni503, Ni552, Ni565, Ni577, Pb012, Pb015, Pb036, Pb049, Pb164, Pb190, Pb216, Pb226, Pb230, Pb292, Pb328, Pb379, Pb422, Pb446, Pb456, Pb497 e Pb512), prejudicando o desempenho do laboratório na avaliação pelo critério do erro normalizado.

Em ambos os casos, o comitê técnico recomenda que estes participantes revejam e identifiquem a(s) fonte(s) de erro(s).

Notoriamente, para análise de elementos tóxicos em água, estimativas de incerteza expandida relativa superiores a 50 % são valores superestimados, considerando o desenvolvimento tecnológico dos equipamentos empregados nas análises. Por outro lado, levando em consideração que o cálculo da incerteza-padrão combina diferentes fontes de incerteza, dentre elas o desvio-padrão da determinação, é evidente que a incerteza-padrão combinada precisa ser maior que o desvio-padrão da determinação.

Ressaltamos que os critérios estabelecidos pelo comitê técnico, na avaliação das incertezas reportadas, são apenas parâmetros qualitativos para identificar valores de incertezas superestimadas ou subestimadas. É responsabilidade dos laboratórios adotarem as melhores práticas para estimar a incerteza de suas medições, bem como, garantir que os padrões utilizados atendem os requisitos de um material de referência certificado.

9. Confidencialidade

Cada participante foi identificado por códigos individuais que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, os seus códigos de identificação correspondente à sua participação no EP. Estes códigos foram utilizados como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido no item 4.10.4 da ABNT ISO/IEC 17043:2011, em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

10. Conclusões

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão (figuras 1, 2, 3, 4 e 5) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos laboratórios para os analitos arsênio, cádmio, manganês, níquel e chumbo, respectivamente, estão bastante dispersas em relação ao valor designado determinado pelo Inmetro, evidenciando a necessidade do aumento da confiabilidade das medições para esses metais em água. Os resultados reportados evidenciam a carência da utilização de materiais de referência certificados para este tipo de análise, o que, com certeza, implicaria numa maior confiabilidade e exatidão das medições.

Dos 30 resultados de arsênio avaliados pelo erro normalizado, 50% (15 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 50% (15 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 35 resultados de cádmio avaliados pelo erro normalizado, 34,3% (12 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 65,7% (23 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 38 resultados de manganês avaliados pelo erro normalizado, 44,7% (17 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 55,3% (21 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 35 resultados de níquel avaliados pelo erro normalizado, 48,6% (17 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 51,4% (18 laboratórios) com desempenho insatisfatório. Dos 35 resultados de chumbo avaliados pelo erro normalizado, 48,6% (17 laboratórios) apresentaram desempenho satisfatório contra 51,4% (18 laboratórios) com desempenho insatisfatório.

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

Recomenda-se que os laboratórios que aparentemente superestimaram ou subestimaram a estimativa de incerteza que revisem cuidadosamente seus cálculos. Alguns participantes reportaram valores de incerteza que eram incompatíveis com o valor de medição reportado. Como exemplo, o participante Cd252 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 532 % (relativo ao valor reportado). Já o participante Pb036 reportou um valor de incerteza expandida que corresponde a aproximadamente 0,001% (relativo ao valor reportado).

Os participantes As582, Cd134, Cd158, Pb589 e Pb599 reportaram resultados que estavam abaixo do limite de detecção (LD) ou quantificação (LQ) de seus métodos. É importante ressaltar que em todos os casos os valores de referência para analitos As, Cd e Pb desta rodada de EP são maiores que os valores de LD ou LQ reportado pelos participantes. O comitê técnico recomenda que os participantes listados revisem cuidadosamente seus métodos de análise.

Os participantes As330, As302, Cd429, Cd006, Mn573, Mn202, Ni298, Ni373, Pb561 e Pb015 reportaram resultados cerca de mil vezes menores que os valores de referência. Após a avaliação dos métodos analíticos empregado por estes participantes, o comitê detectou que os resultados foram reportados em mg/kg ao invés de $\mu\text{g}/\text{kg}$ (conforme especificado no protocolo e no formulário de resultados).

É importante ressaltar que a análise de contaminantes em águas é uma análise de rotina e tem impacto direto na saúde da população. Os laboratórios analíticos devem avaliar criteriosamente se seus métodos analíticos são adequados ao propósito (limite de detecção, limite de quantificação e incerteza de medição).

O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP, por constituir uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições dos laboratórios, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade.

11. Participantes

Sessenta laboratórios se inscreveram neste EP. No ato da inscrição os participantes informaram o(s) analito (s) que iriam analisar. Dos sessenta participantes, dez não enviaram resultados. Tivemos um total de 50 participantes nesta rodada. Dos que enviaram resultados 40 analisaram arsênio (As), 43 analisaram cádmio (Cd), 47 analisaram manganês (Mn), 44 analisaram níquel (Ni) e 43 analisaram chumbo (Pb). Dos participantes envolvidos, apenas 37 analisaram os 5 analitos.

Ainda tivemos participantes que apesar de terem feito sua inscrição para um determinado analito, não enviaram estes resultados, sendo eles identificados pelos seguintes códigos: As062, Ni262, Ni291 e Pb545.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 23. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos participantes na apresentação dos resultados.

Tabela 23 - Participantes do Ensaio de Proficiência em Água – 6ª rodada

	Instituição
1	A3Q LABORATÓRIOS LTDA
2	Alfa Laboratório de Análise e Diagnóstico Ambiental Ltda
3	AMBIOTEC Laboratório de Tecnologia Ambiental EIRELI
4	AMPRO Laboratório e Engenharia Ltda EPP
5	Araxá Ambiental Ltda – Laboratório Bioética Ambiental
6	Bioagri Ambiental Ltda - Laboratório Mérieux nutriSciences
7	Campo - Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental
8	Centro de Biologia Experimental Oceanus Ltda - Laboratório Oceanus
9	Centro de Qualidade Analítica Ltda. - CQA Laboratórios
10	Cetem - Centro de Tecnologia Mineral – Coam-Coordenação De Análises Minerai.
11	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM
12	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerai - LAMIN-MA
13	Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA - Laboratório Central - DVQA
14	Consortio Intermunicipal de Saneamento do Parana - Cispar
15	Controle Analítico Análises Técnicas Ltda
16	Corplab Serviços Analíticos Ambientais Ltda
17	Digicrom Analítica Ltda - DIGIMED
18	Ecolabor Comercial Consultoria e Análises Ltda
19	Engequisa Engenharia Química Sanitária e Ambiental Ltda
20	Faculdades Católicas - Laboratório de Caracterização de Águas
21	Fundação Paulista de Tecnologia e Educação - CETEC / LACI
22	Green Lab Análises Químicas e Toxicológicas Ltda
23	Holcim Brasil S.A - Laboratório GEOCYCLE
24	INSTITUTO BOLIVIANO DE METROLOGÍA
25	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento Laboratório de Absorção Atômica
26	Johnson Controls PS do Brasil Ltda
27	Laboratorio Costarricense de Metrología
28	Laboratório de Contaminantes Metálicos do LACEN - MG
29	MEC-Q Soluções de Metrologia Industrial Ltda.
30	LABORTECHNIC TECNOLOGIA LTDA - EPP
31	LGQ - Laboratório para Garantia da Qualidade
32	NSF Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises e Certifi
33	QMC SANEAMENTO LTDA
34	S&S Analítica
35	SABESP - Laboratório de Ensaio de Controle de Qualidade de Água e Esgoto - RGOC
36	SENAI - Laboratório de Traços Metálicos
37	SENAI - Laboratório de meio ambiente
38	SENAI - Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química
39	SENAI - Laboratório de Análise de Alimentos, Bebidas e Meio Ambiente - LABMA
40	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Laboratório: CTS Ambiental

	Instituição
41	SGS CRONOLAB Referência em Análises Químicas e Ambientais
42	Sumatex Ambiental
43	TASQA Serviços Analíticos Ltda
44	Tecpar - Instituto de Tecnologia do Paraná - Centro de Tecnologia em Saúde e Meio Ambiente
45	Toxilab Laboratório de Análises Ltda
46	TÜV SÜD SFDK Laboratório de Análise de Produtos Ltda
47	UFPR - Universidade Federal do Paraná - UFPR/LACAUT
48	Universidade Estadual de Campinas - Central Analítica - Instituto de Química
49	Universidade Federal de Ouro Preto - Laboratório de Espectrometria Atômica
50	Visão Ambiental LTDA - Laboratório de Ensaio Visão Ambiental

Total de participantes: 50

12. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, "Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração", 2a Edição, 2005.
- [2] ABNT ISO GUIA 35:2012, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação.
- [3] JCGM 100:2008 Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 1995 com pequenas correções. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *JCGM 100:2008 - Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, do BIPM*. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.
- [4] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1ª Edição Luso – Brasileira.
- [5] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaio de proficiência.
- [6] M. Thompson, A natural history of analytical methods, *Analyst*, 124, 991, 1999.
- [7] M. Thompson, Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentration in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 125, 385-386, 2000.
- [8] EPA 2007. "Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry," Revision 3.

13. Histórico da Revisão

Revisão	Item Revisado
00	Emissão inicial



Programa de Ensaio da Proficiência do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - PEP-Inmetro
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250-020
Tel/Fax: +55 21 2679-9745 - www.inmetro.gov.br - E-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br