



Protocolo de EP Dimci/GT-PEP nº 009/2019 – Revisão nº 01

Ensaio de Proficiência em Água
9ª Rodada - Medição de Ânion Fluoreto em Água Mineral

ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro

Diretoria de Metrologia Científica e Tecnologia - Dimci

Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - 25250-020

Telefone: +55 21 2145-3003

E-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br

Site: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaio-proficiencia/ensaioProficiencia.asp>

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 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.

PARTICIPAÇÃO

Os participantes deste EP são prioritariamente os Laboratórios da Rede Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental que realizam medições de parâmetros de qualidade da água de consumo para o programa VIGIAGUA do Ministério da Saúde. Laboratórios de outras áreas afins que realizam medições de fluoreto em água ou matrizes similares poderão solicitar a participação.

O número máximo é de 60 (sessenta) participantes que serão inscritos levando-se em consideração a ordem de prioridade (laboratórios da Rede Nacional de Vigilância, laboratórios acreditados e outros laboratórios).

Para efetivar a participação os participantes deverão preencher a ficha de inscrição no site do Inmetro (www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaio-proficiencia/profiAgua.asp).

Ressaltamos que a participação neste EP será gratuita, sendo o prazo de inscrição de 23/09/19 a 14/10/19.

Ao se inscrever, o participante concorda com os termos seguintes e assume formalmente os compromissos abaixo:

- Receber, inspecionar o item do EP e enviar o formulário de recebimento preenchido à coordenação deste EP.
- Enviar o formulário de registro de resultados, obedecendo ao cronograma pré-estabelecido no protocolo;
- Realizar o número de medições determinado no protocolo e no formulário de registro de resultados;
- Concordar com a divulgação dos resultados pelo Inmetro em relatórios ou artigos, respeitando-se a confidencialidade do participante;
- Para o caso de laboratórios acreditados, concordar que sua identificação (código do laboratório) será conhecida pela Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre).

ITEM DE ENSAIO

Cada participante irá receber dois frascos contendo fluoreto em água (Amostra A e B). A amostra B deverá ser diluída conforme descrito no item **PREPARO E ACONDICIONAMENTO**. É mandatório que a amostra B seja diluída conforme o procedimento descrito, de modo que, a fração mássica de fluoreto no item diluído esteja dentro da faixa de medição descrita na Tabela 1.

A faixa de fluoreto esperada encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 - Faixa de medição de fluoreto esperada.

| Parâmetro | Faixa de medição (mg/kg) |
|-----------|--------------------------|
| Fluoreto | 0,40 – 5,00 |

Nota: Uma das amostras será utilizada para avaliar o desempenho dos participantes e uma amostra será utilizada apenas para fins de pesquisa científica.

RECEBIMENTO

O participante ao receber os itens do EP deve verificar se eles estão intactos e se não apresentam sinais de vazamento.

Após inspecionar as amostras A e B, os materiais deverão ser armazenados a (20 ± 5) °C. O resultado da inspeção deve ser registrado no formulário de recebimento do item de ensaio. O formulário deverá ser preenchido e enviado através do e-mail pep-inmetro@inmetro.gov.br.

Durante o armazenamento, transporte e manipulação o item do EP não deve ser submetido a temperaturas extremas (acima de 50° C).

MANUSEIO E SEGURANÇA

MANUSEIO

Utilizar equipamentos de proteção individual (EPI) para evitar o contato direto com o produto.

MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

| | |
|------------------------------|---|
| Contato com os olhos: | Lavar com água corrente. Caso apresente irritação ocular: consulte um médico. |
| Contato com a pele: | Remover imediatamente roupas e sapatos contaminados. Lavar a área atingida com água corrente e sabão. |
| Ingestão: | Lavar a boca com água. Não provocar vômito. Procurar o médico. |

MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

| | |
|---|--|
| Pequenos derramamentos e vazamentos: | Prevenir a inalação e contato com a pele, olhos e mucosas. Utilizar luvas, óculos de proteção e roupas adequadas para tratar o vazamento. Utilize material absorvente para reter o líquido. Recolha o material e armazene adequadamente para descarte. |
| Descarte do material: | O material deverá ser descartado em recipiente apropriado e encaminhado para descarte. |

CONFIDENCIALIDADE

Cada participante será identificado por código individual que será conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante receberá, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação no EP. Este código deverá ser utilizado como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade.

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 e a identificação dos participantes ao provedor. Quando isto ocorrer, o provedor do EP notificará esta ação aos participantes.

Ao final deste EP, será fornecido certificado de participação aos participantes que enviaram seus resultados. Este certificado conterá o código de identificação do participante.

APELAÇÕES OU RECLAMAÇÕES

Caso o participante deseje formalizar uma reclamação ou apelação referente ao ensaio de proficiência deverá enviar e-mail para pep-inmetro@inmetro.gov.br.

INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Através do protocolo deste EP os participantes terão as informações e regras. O contato com a Coordenação ou Comitês deste EP poderá ser feito pelo telefone (21) 2145-3003 ou através do e-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br.

DOCUMENTOS DO EP

Os documentos da EP são:

- (1) Protocolo da EP contendo todas as informações pertinentes, incluindo o cronograma de todas as etapas da EP e qualquer informação sobre método de medição e ou preparação necessária;
- (2) Ficha de inscrição;
- (3) Código(s) de identificação do participante do EP;
- (4) Formulário de recebimento do item do EP;
- (5) Formulário de registro de resultados de medição;
- (6) Relatório preliminar do EP;
- (7) Relatório final do EP; e
- (8) Certificado de participação no EP.

Os documentos 1, 2, 4, 5 e 7 serão disponibilizados pelo *site* do Inmetro (www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaio-proficiencia/profiAgua.asp), os documentos 3 e 6 serão enviados por correio eletrônico e o 8 por serviço postal.

CRONOGRAMA

| Descrição | Data de Início | Data de Término/ Data limite |
|---|----------------|---------------------------------|
| Período de inscrições. | 23/09/19 | 14/10/19 |
| Envio dos itens de ensaio aos participantes. | --- | 14/11/2019 |
| Envio dos códigos dos participantes inscritos (confirmação da inscrição). | --- | 21/10/2019 |
| Envio dos resultados pelos participantes. | --- | 09/12/2019 |
| Envio do relatório preliminar aos participantes. | --- | 10/02/2020 |
| Envio, pelos participantes, das considerações do relatório preliminar à Coordenação deste EP. | --- | 04/03/2020 |
| Solicitação de disponibilização do relatório final no <i>site</i> do Inmetro para <i>download</i> . | --- | 20/03/2020 |
| Envio do certificado de participação no ensaio. | --- | 03/04/2020 |

PREPARO E ACONDICIONAMENTO

Para a medição da amostra B será necessário efetuar a diluição, transferindo 1 mL (1000 uL) dessa solução para um balão volumétrico de 1000 mL. Em seguida, o volume da solução deverá ser ajustado para um litro com água tipo 1 e homogeneizado. As amostras A e B deverão ser conservadas na temperatura de $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

MÉTODOS DE MEDIÇÃO

Os participantes deste EP deverão utilizar seus métodos de medição rotineiros na análise da amostra. A temperatura das amostras durante as medições deverá estar na faixa de temperatura de 18 °C a 25 °C. Deverão ser analisadas em três (3) alíquotas independentes das amostras enviadas, ou seja, para cada alíquota, o participante, deverá realizar três (3) medições totalizando 9 resultados para cada amostra (A e B).

A fração mássica do fluoreto reportada pelo participante deverá ser em mg/kg. Os resultados que não estiverem em mg/kg não serão analisados. Cada participante é responsável por fazer a conversão para fração mássica de acordo com o valor da massa específica informada no formulário de registro de medições de fluoreto.

Observação 1: É recomendável que os participantes utilizem pipetas e balões calibrados.

Observação 2: É obrigatória a realização de 3 (três) medições independentes de cada amostra recebida pelos participantes. Caso contrário, o participante **não terá o seu desempenho analisado.**

Observação 3: Os participantes deverão reportar o **resultado final** e a incerteza expandida de medição, quando calculada, no campo especificado do formulário de registro de resultados de medição.

Observação 4: Conforme o item 7.2.6 do Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM2008, o valor numérico da incerteza expandida pode ser expresso com até dois algarismos significativos.

Observação 5: Os laboratórios acreditados de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 devem estabelecer e demonstrar a rastreabilidade de suas medições, bem como, reportar a incerteza associada aos seus resultados.

REGISTRO DAS MEDIÇÕES E ENVIO DOS RESULTADOS

Para este EP haverá um arquivo com formulário de registro de resultados. Os participantes deverão fazer o registro das medições num arquivo Excel denominado “Formulário de registro de resultados”. Antes de preencher as informações e os resultados na(s) planilha(s) correspondente(s) ao(s) registro(s) dos resultados, é importante ler as orientações na planilha “Instruções”. Após o preenchimento dos dados, a planilha deverá ser protegida com uma senha. A senha é a assinatura digital do participante e garantirá a integridade dos dados. Se o laboratório utilizar o Office 2007 ou 2010, clicar na aba "Revisão" e depois em "Proteger Planilha". Irá abrir uma caixa de diálogo onde será necessário definir uma senha conhecida apenas pelo participante. Depois, clicar em "OK" e salvar a planilha. Se o participante utilizar uma versão do Office anterior a 2007, clicar no menu "Ferramentas", depois em "Proteger" e "Proteger Planilha". Definir uma senha na caixa de diálogo, conhecida apenas pelo participante, clicar em "OK" e salvar a planilha.

Para que o Comitê Técnico possa acessar os dados enviados pelos participantes é importante seguir as instruções de proteção da planilha descritas acima. Em que caso de dúvida, entrar em contato com a coordenação do EP.

Informações necessárias para o preenchimento do formulário de registro de resultados são dadas na aba “Instruções” e no próprio formulário ao clicar na célula a ser preenchida. Os participantes devem verificar as informações requisitadas no formulário antes de realizar as medições.

Os participantes devem conferir as informações reportadas no formulário de registro de resultados, pois não poderão ser corrigidas ou alteradas após o prazo limite para recebimento dos mesmos.

O arquivo, com a planilha protegida com senha, deverá ser enviado à coordenação do EP até 09/12/19.

Observação 1: Somente serão analisados os resultados reportados no formulário de registro de resultados com o código de identificação do participante (enviado pela coordenação do EP), protegidos com senha e dentro do prazo estabelecido no cronograma.

Observação 2: É obrigatório o envio dos resultados das duas amostras, caso contrário **não terá o seu desempenho analisado.**

VALOR DESIGNADO E SUA INCERTEZA

A atribuição do valor designado deste EP será por meio do uso de valor de referência determinado pelo Setor de Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) da Divisão de Metrologia Química e Térmica do Inmetro. O Labin será responsável pela preparação, envase, estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade das amostras que serão fornecidas como item de ensaio.

A incerteza-padrão combinada do valor designado levará em consideração a contribuição da homogeneidade, estabilidade (armazenamento), estabilidade de transporte e caracterização conforme descrito no item 7.2.2, ISO 13528:2015.

Se a incerteza-padrão combinada do valor designado for maior que 30 % do desvio-padrão escolhido para avaliar a proficiência dos participantes, a equação 1 deverá ser utilizada para recalculá-lo.

$$\hat{\sigma}' = \sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2} \quad (1)$$

Na qual,

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

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

u_x é a incerteza-padrão combinada do valor de referência do EP.

AValiação DE DESEMPENHO

Neste EP os participantes realizarão medições da fração mássica de fluoreto em água e o desempenho dos participantes será avaliado em relação aos resultados do laboratório de referência. O Labin preparará os itens de ensaio determinando o valor designado da fração mássica do analito considerado neste EP. No item “VALOR DESIGNADO” estão os critérios para estabelecimento do valor designado e incerteza para a fração mássica de fluoreto.

A avaliação de desempenho será realizada por meio do índice z ou z' para todos os participantes. O índice z' será utilizado apenas nos casos em que a incerteza-padrão combinada do valor de referência for superior a 30 % do valor do desvio-padrão escolhido para avaliar o desempenho dos participantes.

Como uma forma de ajudar os participantes a melhorarem os seus procedimentos da estimativa de incerteza da medição, em caráter apenas informativo, também será avaliado o índice zeta (ζ) em conjunto com o índice z para os participantes que reportarem a incerteza de medição e o fator de abrangência (ver item 9.6.3, ISO 13528:2015).

Nota: Somente uma das amostras será utilizada para avaliar o desempenho dos participantes. A outra amostra será utilizada apenas para fins de pesquisa científica.

Índice z (z-score)

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 valor de z é calculado de acordo com a equação 2:

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (2)$$

Na qual:

x_i é o valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

X é o resultado médio das 9 medições de um participante específico i ;

$\hat{\sigma}$ é o desvio-padrão para o ensaio de proficiência, que nessa rodada equivale a 10 % do valor de referência (X). Ver Nota.

A interpretação do valor do índice z está descrita abaixo:

$|z| \leq 2$ - indica desempenho “satisfatório”;

$2 < |z| < 3$ - indica desempenho “questionável”;

$|z| \geq 3$ - indica desempenho “insatisfatório”.

Nota: O desvio-padrão de proficiência deve ser determinado de acordo com os objetivos do EP. Pode ser extraído, por exemplo, da legislação ou do histórico do desvio-padrão dos participantes considerados proficientes em outras rodadas do EP. Objetivando servir de ferramenta para a melhoria da qualidade dos laboratórios de análise química de água, utilizou-se o nível de precisão exigido pela DIRECTIVA 98/83/CE DO CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA de 3 de novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, como referência para o desvio-padrão de proficiência.

Índice z'

$$z' = \frac{\sqrt{x_i - X}}{\hat{\sigma}'} \quad (3)$$

Na qual:

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

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

$\hat{\sigma}'$ é o desvio-padrão recalculado de acordo com a equação 6.

A interpretação do valor do z' -score é similar ao z -score e está descrita abaixo:

$|z'| \leq 2,0$ - indica desempenho “satisfatório”;

$2,0 < |z'| < 3,0$ - indica desempenho “questionável”;

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

Índice Zeta (ζ)

O índice Zeta pode ser útil quando um dos objetivos do EP é avaliar a habilidade do participante de produzir resultados próximos ao valor de referência considerando a incerteza declarada. O índice Zeta é calculado de acordo com a equação 4:

$$\zeta_i = \frac{x_i - x}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x)}} \quad (4)$$

Na qual,

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

x é o valor designado deste EP, que será considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência

(Labin/Dimqt/Inmetro);

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

$u(x)$ é o valor da incerteza-padrão combinada de X obtida pelo (Labin/Dimqt/Inmetro);

A interpretação do valor do índice Zeta (ζ) para avaliação do desempenho de cada participante é semelhante ao índice z tradicional e está descrita abaixo:

$\zeta \leq 2,0$ indica desempenho “satisfatório”;

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

$\zeta > 3,0$ indica desempenho “insatisfatório”.

RELATÓRIO PRELIMINAR E FINAL

Os resultados dos participantes serão apresentados em um Relatório Preliminar que será enviado aos participantes para análise e passível de propostas de correções, apelações e reclamações. Estas considerações serão analisadas pelos Comitês do Inmetro e, se julgadas pertinentes, serão incorporadas no relatório final do EP. Todas as considerações recebidas serão respondidas pela coordenação deste EP.

O relatório final será emitido pelo Inmetro e divulgado em sua página da internet (www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaio-proficiencia/profiAgua.asp).

Os relatórios, preliminar e final, conterão informações como:

- Nome e detalhes de contato do provedor do ensaio de proficiência e do coordenador;
- Data de emissão e situação do relatório (por exemplo: preliminar ou final);
- Declaração da extensão da confidencialidade dos resultados;
- Identificação do item de ensaio, incluindo detalhes sobre sua preparação;
- Resultados dos participantes, identificados apenas por seus códigos, apresentados em tabelas e gráficos;
- Procedimentos utilizados para a análise estatística dos dados, incluindo detalhes sobre os valores designados e faixas de resultados aceitáveis e representações gráficas;
- Procedimentos utilizados para estabelecer os valores designados, detalhes da rastreabilidade metrológica e das incertezas de medição;
- Relação com nomes de todas as instituições participantes.

HISTÓRICO DA REVISÃO

- - Alteração da forma de envio do formulário de recebimento do item de ensaio.
-