

REDE
METROLÓGICA
.....RS

PEP EM ANÁLISES AMBIENTAIS (Físico-químicos e Íons)



Produto: Amostras de Água tratada, Água bruta e Efluente Industrial

ANEXO AO PLANO DE AÇÃO PARA O ANO DE 2018

Última atualização: 18/04/2018

Apoio:



ASSOCIAÇÃO REDE DE METROLOGIA E ENSAIOS DO RIO GRANDE DO SUL

AV. ASSIS BRASIL, 8787 - CEP 91140-001 PORTO ALEGRE - RS - BRASIL

FONE/FAX: (0XX51) 3347-8745 - CNPJ: 97.130.207/0001-12

e-mail: interlab@redemetrologica.com.br - Internet: <http://www.redemetrologica.com.br>



• INTRODUÇÃO

Este Plano apresenta as atividades a serem realizadas no PEP em Análises Ambientais em 2018 da Rede Metrológica RS, de acordo com o ABNT ISO/IEC 17043 e ISO 13528.

• OBJETIVO

O Programa de Ensaio de Proficiência (PEP) tem o propósito de:

- determinar o desempenho individual dos participantes para os ensaios propostos;
- monitorar continuamente o desempenho dos participantes;
- propiciar subsídios aos participantes para a identificação e solução de problemas analíticos;
- identificar diferenças interlaboratoriais;
- agregar valor ao controle da qualidade dos participantes; e
- fornecer confiança adicional aos clientes dos participantes.

• COORDENAÇÃO

A Coordenação deste Ensaio de Proficiência será conduzida pela Rede Metrológica RS, com o devido apoio do Grupo técnico na área ambiental da Rede Metrológica RS.

Integrantes do Grupo Técnico de águas na área Análises Ambientais:

Nome	Entidade	E-mail
Andréa Vidal dos Anjos	Conformità	andrea.vanjos@gmail.com
Aline Maria Signori	Corsan DEAL	aline.signori@corsan.com.br
Daniela Fernandes Graffitti	Corsan DEAL	daniela.graffitti@corsan.com.br
Renata Guazzelli e Rafaela Barros	Bioagri	renata.guazzelli@mxns.com rafaela.barros@mxns.com
Eliane Lemos Santos	Corsan	eliane.lemos@corsan.com.br
Glauco Fabio de Souza da Silva	Eurofins	glaucosilva@eurofins.com
Jeferson Lucimar R. Dias	Celulose Riograndense	jldias@cmpcrs.com.br
Lucilena Rebelo Monteiro	CNEN/IPEN	luciremo@uol.com.br
Ricardo Germano Zimmer	Zimmer Gestão e Desenvolvimento	ricardo@zimmergestao.com.br
Sandra Cassali	Corsan DEAL	sandra.cassali@corsan.com.br
Vanderli Regina Ramos	Braskem	vanderli.ramos@braskem.com

Responsável pelo grupo técnico deste Programa:

Ricardo Germano Zimmer - ricardo@zimmergestao.com.br

Contatos na Secretaria Executiva:

João Carlos Guimarães Lerch (Secretario Executivo) – redemetrologica@terra.com.br

Marília Rodrigues (Coordenadora dos EP ou PI)– interlab@redemetrologica.com.br

Filipe Albano (Coordenador da Qualidade) – qualidade@redemetrologica.com.br



• **PARTICIPANTES**

O PEP em Análises Ambientais – Ensaio Físico-Químicos da Rede Metrológica RS está aberto a todos os participantes de ensaios com atuação na área que desejarem participar, mediante preenchimento de uma ficha de inscrição on-line, disponível no site www.redemetrologica.com.br/link Interlaboratoriais, e pagamento da taxa de participação no prazo limite estipulado neste documento.

O número mínimo de participantes será 20 e o número máximo de participantes será de 130 por bloco. Cada laboratório receberá um código para garantir a confidencialidade do Programa. Somente o laboratório saberá o seu código.

• **CERTIFICADOS**

Ao final do programa, serão fornecidos certificados de participação (via sistema) a todos os participantes. Aqueles que desejarem obter um certificado de desempenho (em pdf), evidenciando a desempenho do laboratório ao longo do programa, deverão efetuar solicitação por escrito (via e-mail) à Rede Metrológica RS e enviar cópia do código de seu laboratório.

• **ITENS DE ENSAIO E RODADA**

O PEP em Análises Ambientais para estes parâmetros **NÃO ACREDITADOS** será realizado em 2018, em 06 rodadas.

Parâmetro	Faixas prováveis Unidade	Unidade	Quantidade de amostra a ser fornecida (aprox.)
BLOCO A (Metais – Sem refrigeração) – 02 rodadas			
Cobalto total	NA	mg de Co/L	Frasco de 1.125mL de Efluente industrial
Molibdênio		mg de Mo/L	
Potássio	0,25 - 5,00	mg de K/L	Frasco de 1.125mL de Água tratada
Magnésio	1,50 -20,00	mg de Mg/L	
BLOCO C (Com refrigeração) – 02 rodadas			
Prata	0,001 até 0,100	mg de Ag/L	Frasco de 500mL de Água tratada

As análises propostas deverão ser realizadas em triplicata, devendo constar o registro dos 03 resultados na ficha eletrônica de registro dos resultados.

O provedor informa aos participantes que caso o valor encontrado no ensaio seja inferior ao LQ, o valor do LQ do laboratório deve ser reportado como resultado encontrado no PEP e esta informação também deve ser descrita nas observações.

• **LOCAL DA PREPARAÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO, OBTENÇÃO DA MATRIZ PARA PREPARAÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO (SUBCONTRATADO)**

As amostras serão preparadas a partir da utilização de matrizes (água tratada, bruta e efluente industrial) e padrões, no Laboratório Central de Águas - DEAL da Corsan, (Av. Antônio de Carvalho 2667 – Porto Alegre – RS).

A obtenção da água reagente é realizada no Laboratório Central de Águas - DEAL da Corsan, (Av. Antônio de Carvalho 2667 – Porto Alegre – RS). A água natural é coletada pelo Laboratório



Central de Águas - DEAL da Corsan. O efluente industrial é coletado pela Bioagri/RS (Rua Argentina, 294 - Canoas – RS).

• **PREPARAÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO (ADIÇÃO E FORMULAÇÃO)**

A preparação das amostras é de responsabilidade da Rede Metrológica RS, contando com o apoio do Grupo Técnico da área. Os analitos de interesse serão preparados no laboratório subcontratado pelo responsável pelo EP (que não faz parte de nenhum laboratório participante do programa) e adicionados às amostras de água tratada, efluente industrial e água bruta, quando aplicável. Os barrilhetes serão homogeneizados e após os frascos serão envasados em ordem, fechados e etiquetados. Estes serão mantidos em geladeiras para posterior envio, conforme o cronograma de cada rodada.

• **TESTES DE HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE (SUBCONTRATADO)**

A Rede Metrológica RS executa uma análise estatística com relação à homogeneidade, visando verificar se a variabilidade proveniente da eventual falta de homogeneidade ou estabilidade das amostras não é significativa perante a variabilidade total dos ensaios. Para estas amostras, a Rede Metrológica designará alguns laboratórios acreditados, de acordo com a ISO/IEC 17025, para a realização dos ensaios em questão. Para a realização dos ensaios em questão, os laboratórios subcontratados serão: Corsan DEAL, (Av. Antônio de Carvalho 2667 – Porto Alegre – RS) – CRL 0156, Bioagri SP (Rua Aujovil Martini, nº 201 – Piracicaba – SP) - CRL 0172 e Bioagri RS (Rua Argentina, 294 – Canoas – RS) – CRL 0690. Os testes de homogeneidade e estabilidade serão realizados durante a rodada do ensaio de proficiência. Os testes de homogeneidade e estabilidade serão realizados durante a rodada do ensaio de proficiência.

A análise estatística dos dados provenientes destes ensaios será conduzida por um profissional de formação de nível superior em engenharia.

Norma utilizada e justificativa para escolha: A norma utilizada para avaliação de desempenho e testes de homogeneidade e estabilidade é a **ISO 13528** - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*, sendo esta norma recomendada pela norma **ISO/IEC 17043**.

Obs: "as amostras do PEP devem ser tratadas como amostras de rotina"

• **ENVIO DOS ITENS DE ENSAIO**

Em data previamente determinada será realizado o envio e cada laboratório receberá em suas instalações as amostras para análise dos itens de ensaio. Este envio será realizado mediante a contratação de serviços de transporte com esta finalidade. Os custos de transporte já estão incluídos no valor da inscrição.

• **ESCOLHA DO MÉTODO DE ENSAIO**

Os participantes do PEP em Análises Ambientais – Ensaios Físico-Químicos devem utilizar seus procedimentos de rotina na análise dos itens de ensaio.

Os métodos/técnicas analíticas **sugeridos e equivalentes** para o programa são:

Parâmetro	Método/técnica sugerido e equivalente
Prata	ICP: OES ou MS, Absorção Atômica: chama ou forno de grafite Colorimetria.
Cobalto total	ICP: OES ou MS, Absorção Atômica: chama ou forno de grafite Colorimetria.



Molibdênio	ICP: OES ou MS, Absorção Atômica: chama ou forno de grafite Colorimetria.
Potássio	ICP: OES ou MS Absorção Atômica: chama ou forno de grafite Colorimetria e Espectrofotometria Cromat. Ionica
Magnésio	ICP: OES ou MS Absorção Atômica: chama ou forno de grafite Colorimetria e Espectrofotometria Cromat. Ionica

Informamos que se o laboratório utilizar um método ou técnica diferente das sugeridas e equivalentes deste programa, o mesmo não será considerado nos resultados do grupo para definição da média robusta e desvio robusto. As metodologias analíticas consideradas equivalentes foram definidas pelo Grupo Técnico do programa na área, sendo aprovadas pelo responsável pelo GT.

- **REGISTRO E ENVIO DOS RESULTADOS**

Os dados serão enviados via site, onde foi desenvolvido um *software* para registro eletrônico dos resultados. Para ter acesso a este portal, cada participante receberá um nome de usuário (código) e uma senha. A partir deste momento, o participante deverá entrar no site www.redemetrologica.com.br/programainterlaboratorial e recadastrar sua senha, visando manter a confidencialidade do processo.

O manual de instrução para utilização do portal de registros de resultados ou instruções de como utilizar o site está disponível no site www.redemetrologica.com.br *link* Documentos – RM 80.

- **CONFIDENCIALIDADE**

A política da Rede Metrológica RS visa manter confidencialidade sobre os participantes do Ensaio de Proficiência. Portanto, os participantes inscritos recebem um código/senha de identificação. Apenas é identificada no relatório do programa uma lista com todos os participantes inscritos.

- **INFORMAÇÕES SOBRE APELAÇÕES E PERDA/DANO DE AMOSTRAS**

Caso o participante desejar formalizar uma reclamação sobre o Ensaio de Proficiência deverá preencher o formulário FR 61 – Formulário para reclamação de cliente disponível no *link* “documentos” do site www.redemetrologica.com.br, este documento permite que os participantes apelem contra a avaliação do seu desempenho no programa de ensaios de proficiência. Após preenchimento o laboratório poderá enviar o documento para a sede da Rede Metrológica RS através do e-mail interlab@redemetrologica.com.br. Caso o participante apresente alguma perda ou dano nas amostras enviadas pelo provedor, o mesmo deve entrar em contato por email em até 5 dias úteis após o envio das amostras na data prevista neste documento. Se o dano ou perda forem responsabilidade do provedor e forem procedentes, novas amostras serão enviadas aos cuidados do responsável técnico inscrito na comparação.

- **INFORMAÇÕES SOBRE FALSIFICAÇÕES**

Pode haver uma tendência entre alguns participantes a fornecer uma falsa impressão otimista sobre suas capacidades. Fraudes podem ocorrer de forma que dados verdadeiramente independentes não sejam apresentados. É fundamental que a participante analise criticamente seus resultados, verificando as informações nas instruções do programa e no site para envio de resultados. Embora seja recomendável que todas as medidas razoáveis sejam tomadas pelos coordenadores para prevenir fraudes, convém que os participantes sejam os responsáveis por evitá-las.



• **POTENCIAS FONTES DE ERROS NO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**

Na execução dos ensaios deste programa o laboratório pode, eventualmente, obter um resultado questionável ou insatisfatório. Dentro deste contexto, o participante deve investigar as causas de variação existentes e tomar ações corretivas adequadas. As potenciais fontes de erro podem ser devido ao treinamento do analista, desempenho do equipamento (ajuste, manutenção ou calibração), uso de padrões ou materiais de referência inadequados, condições ambientais da análise, execução do método de ensaio, erro de unidade de medida ou diluição aplicada, entre outros.

• **ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS**

O método estatístico utilizado será o da estatística robusta. A estatística robusta sofre pouca influência de valores dispersos (*outliers*). A análise dos dados será executada por um profissional estatístico. A análise estatística será realizando utilizando a norma ISO 13258 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons* e a *Guide to Proficiency Testing Australia (PTA)*.

Seguindo o critério de desempenho pelo Z escore para avaliação da exatidão é utilizada a fórmula abaixo:

$$Z = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Onde:

x_i é a média aritmética dos resultados obtidos pelo participante;

x_{pt} é o valor da média robusta dos participantes;

σ_{pt} é o desvio robusto.

A avaliação dos laboratórios em relação a sua precisão é realizada através do Coeficiente de Variação Interno (CV_{Interno}). A fórmula e os critérios para interpretação dos resultados estão descritos a seguir:

- Fórmula para o Cálculo do CV_{Interno}:

$$CV_{Interno} (\%) = \frac{(s_{Lab})}{\bar{X}_{Lab}} \times 100\%$$

Onde: \bar{X}_{Lab} é a média aritmética dos resultados obtidos pelo participante;

s_{Lab} Desvio padrão das vias do laboratório participante.

- Classificação dos Desempenhos dos participantes para precisão (repetitividade):

Se CV_{Interno}(%) < 10% = Resultado Satisfatório

Se CV_{Interno}(%) ≥ 10% = Resultado Insatisfatório



Nota 1: O critério do CV interno para classificação de desempenho pode ser modificado dependendo do PEP que está sendo conduzido, adequando o mesmo aos métodos avaliados.

Responsáveis pelos cálculos: Marília Rodrigues e Filipe Albano (Rede Metrológica RS).

• AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E DETERMINAÇÃO DO VALOR DESIGNADO

O desempenho de cada laboratório participante do Ensaio de Proficiência será avaliado a partir da análise estatística dos resultados enviados, sendo definida a estimativa do valor de consenso.

O Escore Z será reportado e os desempenhos dos participantes serão classificados como SATISFATÓRIO, QUESTIONÁVEL ou INSATISFATÓRIO, para cada um dos parâmetros em análise.

Se $|Z| \leq 2$ = Resultado Satisfatório

Se $2 < |Z| < 3$ = Resultado Questionável

Se $|Z| \geq 3$ = Resultado Insatisfatório

A incerteza de medição do valor designado é calculada pelo provedor para cada parâmetro analisado com base na rodada de comparação, através o desvio robusto utilizado no cálculo do Z escore.

OBSERVAÇÃO:

A análise estatística de desempenho será realizada apenas para os parâmetros que tiverem **no mínimo 12 participantes com métodos equivalentes**. Caso esse número não seja atendido, a avaliação de desempenho não será realizada.

O provedor após análise crítica dos resultados poderá não reportar avaliação de desempenho caso o parâmetro tenha problemas significativos de homogeneidade e/ou estabilidade ou eventuais problemas técnicos. A justificativa estará descrita nas considerações finais.

Responsáveis pelos cálculos: Marília Rodrigues e Filipe Albano (Rede Metrológica RS).

• RELATÓRIOS DO PROGRAMA

Será elaborado pela equipe da Rede Metrológica RS um Relatório Parcial da rodada do Ensaio de Proficiência, contendo informações como:

- identificação clara dos itens de ensaio, incluindo detalhes de preparação das amostras;
- participantes identificados apenas por códigos e seus resultados;
- procedimentos utilizados para a análise estatística dos dados;
- dados estatísticos incluindo a estimativa do valor real e os desempenhos dos participantes;
- comentários sobre o desempenho dos participantes.

Este Relatório será enviado por e-mail para todos os participantes do Programa e disponibilizado na página da Rede Metrológica RS na Internet.

REFERÊNCIAS NORMATIVAS:



ABNT NBR ISO/IEC 17025 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

ABNT ISO/IEC 17.043 – Avaliação da Conformidade – Requisitos Gerais para Ensaio de proficiência.

ABNT NBR ISO 9001 – Sistema de gestão da qualidade – Requisitos.

ISO 5725 – 5 – Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.

ISO 5725 – 6 – Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values.

ISO 13528 – Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

ISO GUIDE 35 – Reference materials – General and statistical principles for certification.

ISO GUM – Guia para a Expressão da Incerteza de Medição.

MONTGOMERY, D.C. (2004), Introdução ao controle estatístico da qualidade. LTC: Rio de Janeiro.

PROFICIENCY TESTING AUSTRALIA (PTA). Guide to Proficiency Testing Australia. Revised July, 2012.

PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PROJETO E IMPLEMENTAÇÃO DO PROGRAMA:

RM82 - Manual da Qualidade do Provedor de Ensaio de Proficiência

RM 36 - Procedimento para realização de Ensaio de Proficiência.

RM85 - Procedimento para Designação do Valor de Referência e Cálculo de Incerteza na área de Ensaio

RM72 - Cartilha para Preparação de Amostras Líquidas