

PROTOCOLO 002/2025

PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM AMOSTRAGEM NO RS



Matriz: Água tratada, água bruta e água residual

Última atualização: 27/01/2025 – Edição 00

ASSOCIAÇÃO REDE DE METROLOGIA E ENSAIOS DO RIO GRANDE DO SUL

Rua Santa Catarina, 40 – Salas 801 e 802 - PORTO ALEGRE – RS

CEP 91030-330 - FONE: (51) 2200-3988 - e-mail: interlab@redemetrologica.com.br

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO PROGRAMA.....	4
2. COORDENAÇÃO	5
3. INSCRIÇÃO E CRITÉRIOS DE PARTICIPAÇÃO	5
4. ITENS DE ENSAIO E RODADA	6
5. PREPARAÇÃO, CONTROLE DE QUALIDADE, ARMAZENAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO	8
6. SERVIÇOS PROVIDOS EXTERNAMENTE	8
7. LOCAIS DE COLETA E ORIENTAÇÕES DE CADA RODADA	9
8. TESTES DE HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE (PROVEDOR EXTERNO).....	12
8.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE.....	12
8.1.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE	12
8.1.2. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE.....	12
9. MÉTODOS ANALÍTICOS	13
10. REGISTRO E ENVIO DOS RESULTADOS	14
11. CONFIDENCIALIDADE E IMPARCIALIDADE.....	14
12. INFORMAÇÕES SOBRE RECLAMAÇÕES, APELAÇÕES OU SUGESTÕES E CASOS DE PERDA, DANO OU ATRASO DE AMOSTRAS.....	15
13. INFORMAÇÕES SOBRE FALSIFICAÇÕES E CONLUIO	16
14. POTENCIAIS FONTES DE ERROS NO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA	16
15. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	17
15.1. VALOR DESIGNADO (X_{pt})	17
15.2. INCERTEZA DO VALOR DESIGNADO - $u(X_{pt})$	18

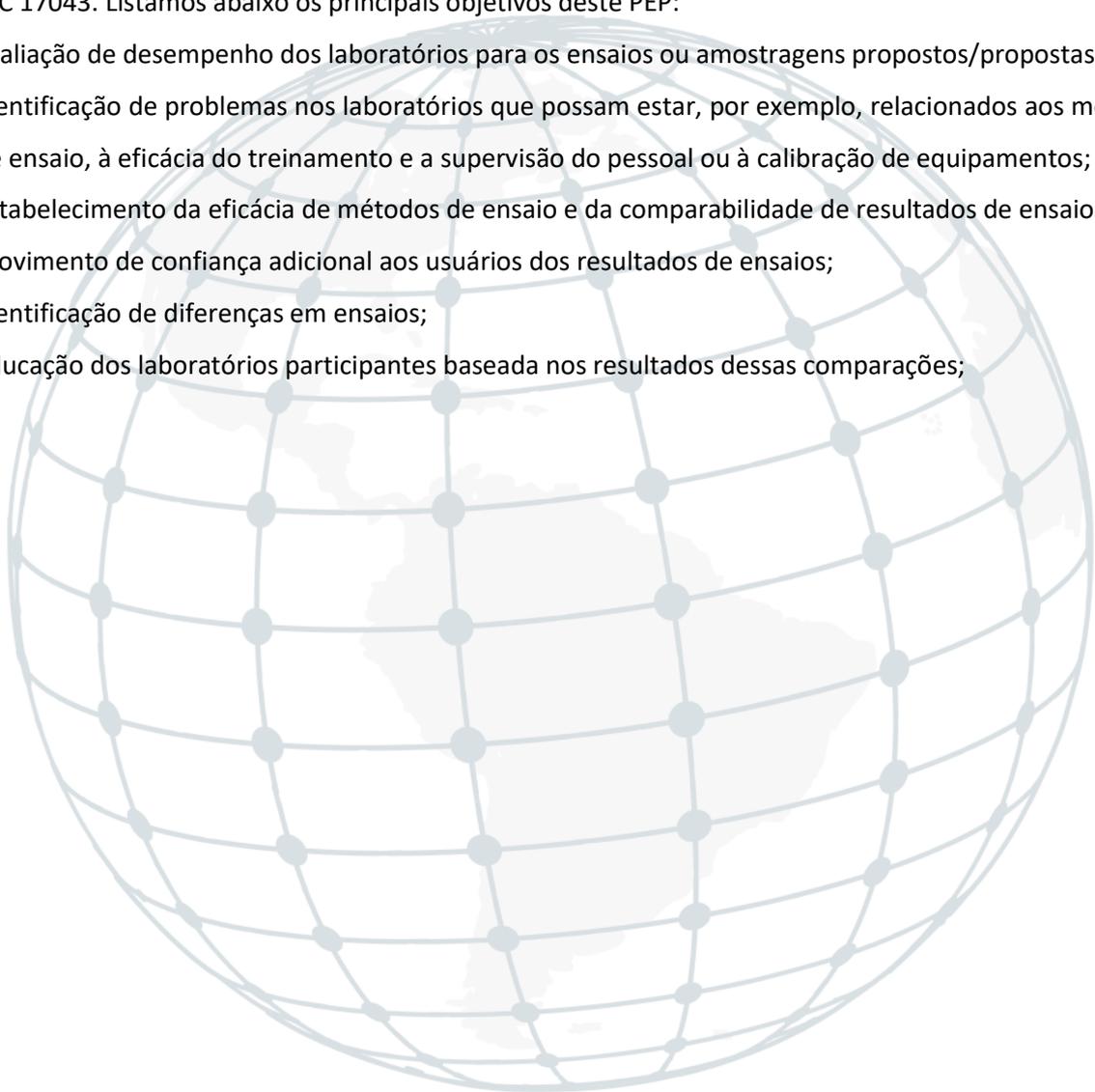
15.3.	DESVIO-PADRÃO DESIGNADO (σ_{pt})	19
15.4.	ESTIMATIVA DA REPRODUTIBILIDADE ENTRE OS LABORATÓRIOS (CVGrupo)	19
15.5.	ESTIMATIVA DE REPETIBILIDADE - CÁLCULO DO CV _{INTERNO}	20
15.6.	AVALIAÇÃO PARA VARIÁVEIS QUALITATIVAS.....	20
15.7.	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	21
15.8.	CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE A ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	22
16.	CERTIFICADOS E RELATÓRIOS DO PROGRAMA	23
17.	CUSTOS E FORMAS DE PAGAMENTO	24
18.	CRONOGRAMA DE ATIVIDADES - PRAZOS	25
19.	POLÍTICA DE CANCELAMENTO – DESISTÊNCIA DA PARTICIPAÇÃO	26
20.	REFERÊNCIAS NORMATIVAS.....	26
21.	PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PROJETO E IMPLEMENTAÇÃO DO PROGRAMA	27
22.	HISTÓRICO DE EDIÇÃO	27

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO PROGRAMA

Este protocolo apresenta o programa denominado como “PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM AMOSTRAGEM NO RS”. A Rede Metrológica RS é acreditada pela Cgcre e cadastrada no EPTIS.

Este programa foi estruturado, integralmente, com base nos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17043 e ISO 13528:2022. Existem vários propósitos típicos de ensaio de proficiência, conforme descrito na ABNT NBR ISO/IEC 17043. Listamos abaixo os principais objetivos deste PEP:

- avaliação de desempenho dos laboratórios para os ensaios ou amostragens propostos/propostas;
- identificação de problemas nos laboratórios que possam estar, por exemplo, relacionados aos métodos de ensaio, à eficácia do treinamento e a supervisão do pessoal ou à calibração de equipamentos;
- estabelecimento da eficácia de métodos de ensaio e da comparabilidade de resultados de ensaios;
- provimento de confiança adicional aos usuários dos resultados de ensaios;
- identificação de diferenças em ensaios;
- educação dos laboratórios participantes baseada nos resultados dessas comparações;



2. COORDENAÇÃO

A Coordenação deste Ensaio de Proficiência será conduzida pela Rede Metrológica RS, com o devido apoio do Grupo técnico em amostragem.

Integrantes do Grupo Técnico de Amostragem:

Nome	Entidade	E-mail
*Andréa Vidal dos Anjos	Conformità	contato@conformita-rs.com.br
*Aline Scherer de Alves	CORSAN Aegea	aline.alves@corsan.com.br
Patrícia Furtado		patricia.furtado@corsan.com.br
Aline Nicolau		aline.nicolau@corsan.com.br
Eliane Lemos	Autônoma	eliane_els@hotmail.com
Joelson Pescador	Autônomo	-
Ricardo Germano Zimmer	Zimmer Gestão e Desenvolvimento	ricardo@zimmergestao.com.br
Giovani Zandoná	Econsulting	giovani@econsulting.com.br
Bruna Bertoletti		bruna@econsulting.com.br
Julia Mendes	Eurofins Ambiental Rio Claro	Julia.Mendes@eurofinslatam.com

* Responsável pelo GT

Contatos:

Vinícius Silveira Almeida (Gerente Técnico) – interlab@redemetrologica.com.br

Verônica Fantinel (Coordenadora de operações) – bonus@redemetrologica.com.br

Lauren Ramos (Gerente da Qualidade) – qualidade@redemetrologica.com.br

3. INSCRIÇÃO E CRITÉRIOS DE PARTICIPAÇÃO

O Programa de Ensaio de Proficiência em Amostragem no RS da Rede Metrológica RS está aberto a todos os participantes que manifestarem interesse em participar. As inscrições devem ser realizadas exclusivamente pelo site: [Interlaboratoriais – Rede Metrológica RS \(redemetrologica.com.br\)](http://Interlaboratoriais – Rede Metrológica RS (redemetrologica.com.br)).

O número mínimo de participantes será de 12 e o máximo será de 75. Caso a rodada não atinja ao número mínimo de participantes, a rodada será cancelada.

4. ITENS DE ENSAIO E RODADA

O Programa de Ensaio de Proficiência em Amostragem no RS será realizado, em 2025, em 02 rodadas e possui as seguintes opções de parâmetros:

Parâmetro	Unidade	Faixas prováveis	Quantidade de amostra a ser fornecida (aprox.)
Opção 1: Rodada 1 (Água tratada)			
Cloro residual livre	mg/L de Cl ₂	0,05 – 3,00	O laboratório coletará a amostra e a quantidade necessária
Cloro total	mg/L de Cl ₂	0 - 10	
Condutividade a 25°C	µS/cm	30 - 300	
Oxigênio dissolvido	mg/L de O ₂	4 - 20	
pH	-	3 - 13	
Temperatura – água	°C	15 - 30	
Temperatura – ar	°C	15 - 30	
Opção 2: Rodada 1 (Água bruta)			
Condutividade a 25°C	µS/cm	30 - 300	O laboratório coletará a amostra e a quantidade necessária
Oxigênio dissolvido	mg/L de O ₂	4 - 20	
pH	-	3 - 13	
Sólidos Dissolvidos totais	mg/L SDT	15 - 300	
Temperatura – água	°C	15 - 30	
Temperatura – ar	°C	15 - 30	
Turbidez	NTU	10 - 50	
Opção 3: Rodada 1 (Água residual – Coleta com Bomba de Baixa Vazão)			
Condutividade a 25°C	µS/cm	30 - 300	O laboratório coletará a amostra e a quantidade necessária
Oxigênio dissolvido	mg/L de O ₂	1 - 10	
ORP	mV	100 - 700	
pH	-	3 - 13	
Temperatura - água	°C	15 - 30	
Turbidez	NTU	5-100	
Opção 4: Rodada 2 (Água residual)			
Condutividade a 25°C	µS/cm	30 - 500	O laboratório coletará a amostra e a quantidade necessária
Oxigênio dissolvido	mg/L de O ₂	4 - 20	
pH	-	3 - 13	
Sólidos Suspensos Totais	mg/L Ss	10 - 100	
Temperatura – água	°C	15 - 30	
Temperatura – ar	°C	15 - 30	
Opção 5: Rodada 2 (Água residual e/ou bruta – Simulação em 01 frasco e região delimitada da lagoa)			

Determinação da Aparência	Límpido ou turvo	NA	Fracos identificados no local para as análises qualitativas pelo laboratório
Corantes Artificiais	Presença ou ausência		
Materiais Flutuantes	Presença ou ausência		
Óleos e Graxas Visíveis	Presença ou ausência		
Resíduos Sólidos Objetáveis	Presença ou ausência		

As análises propostas deverão ser realizadas em **duplicatas**, devendo constar o registro dos **02** resultados na ficha eletrônica de resultados, EXCETO, para a opção 2 (Água residual – Coleta com Bomba de Baixa Vazão) que as análises deverão ser realizadas em **triplicadas**, devendo constar o registro dos **03** resultados na ficha eletrônica de resultados.

Observações em relação a execução dos ensaios:

Os parâmetros sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais só serão avaliados caso pelo menos 15 laboratórios manifestem interesse na participação no parâmetro.

Para oxigênio dissolvido a profundidade definida para as coletas (em água bruta e água residual) é de 30 cm.

Determinação de aparência será realizada:

Amostra artificial – laboratórios analisando individualmente a amostra;

Região delimitada do lago – todos os laboratórios analisando simultaneamente.

Nota: Por se tratar de amostras originadas de matrizes naturais, com a presença de interferentes, nem sempre e não necessariamente, os resultados encontrados pelos participantes vão ficar dentro das faixas de concentração citadas na tabela acima.

5. PREPARAÇÃO, CONTROLE DE QUALIDADE, ARMAZENAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO

Preparação: o único item em que há “produção” de amostra, é para a amostra artificial da determinação de aparência. Essa amostra é produzida pela coordenadora do grupo técnico e pela equipe da Rede Metrológica RS, com presença ou ausência os parâmetros de avaliação. Os demais ensaios são realizados em amostras de água tratada, água bruta e efluente industrial coletado pelos próprios participantes.

Controle de qualidade: com o objetivo de garantir que os itens de ensaio permaneçam homogêneos e estáveis durante este ensaio de proficiência, será feita a avaliação da homogeneidade e estabilidade dos itens de ensaio durante o período da realização deste programa por meio de ensaios realizados por um laboratório acreditado na ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e análises estatísticas de tais dados que serão realizadas pela gerência da Rede Metrológica RS, conforme as diretrizes da “ISO 13528:2022 - Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison”.

Armazenamento e distribuição: os itens de ensaio deste programa não serão armazenados ou distribuídos uma vez que a amostragem e o ensaio serão realizados em campo, por todos os laboratórios que tiverem interesse em participar deste programa. Os únicos parâmetros que podem ser realizados em laboratório são: Sólidos dissolvidos totais (rodada 1) e sólidos suspensos totais (rodada 2) e para estes parâmetros o armazenamento e transporte deverá ser realizado conforme as condições de rotina do laboratório.

6. SERVIÇOS PROVIDOS EXTERNAMENTE

Os serviços providos externamente neste programa de ensaio de proficiência são:

- Execução dos ensaios referentes às avaliações de homogeneidade pelo laboratório Eurofins | Ambiental Rio Claro – CRL 0267.
- Serviços de apoio operacional, como: amostragem de água bruta/efluente industrial, local para preparação e preservação dos itens de ensaio e produção de água reagente.

NOTA: A Rede Metrológica RS tem total responsabilidade pelas atividades do laboratório provedor externo.

7. LOCAIS DE COLETA E ORIENTAÇÕES DE CADA RODADA

1ª Rodada – OPÇÃO 1 (ÁGUA TRATADA): As amostras serão disponibilizadas para coleta, a partir da utilização da matriz água tratada (Opção 1) – coletas a serem realizadas dia **29/04/2025 às 09:00**.

Local da coleta: Comando Ambiental da Brigada Militar

Endereço: R. João Moreira Maciel, 370 - Navegantes, Porto Alegre - RS, 90250-680

1ª Rodada – OPÇÃO 2 (ÁGUA BRUTA): As amostras serão disponibilizadas para coleta, a partir da utilização da matriz água bruta (Opção 2), o local será o mesmo definido para água tratada no dia **29/04/2025 às 10:45**. A coleta poderá ser realizada de cima do trapiche disponível no local.

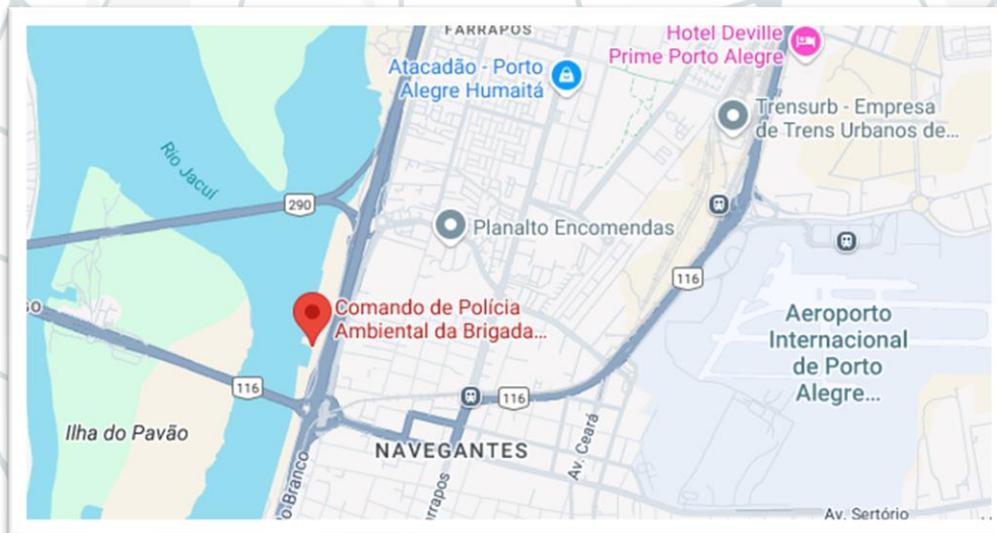
1ª Rodada – OPÇÃO 3 (BOMBA DE BAIXA VAZÃO): Para a coleta/medição com Bomba de Baixa vazão (opção 3 – água residual), o local será o mesmo definido para água tratada no dia **29/04/2025 às 14:30**. Nessa coleta será realizada uma situação simulada em caixa d'água onde os laboratórios deverão trazer sua estrutura de coleta para montagem e acrescentar sua bomba na caixa, conforme fotos abaixo.



Para a rodada o laboratório/empresa deverá levar:

- 15m de mangueira,
- Bomba de amostragem (peristáltica ou de bexiga)
- Célula de fluxo
- Equipamento multiparâmetros que atendam aos métodos de ensaio estabelecidos neste programa
- Soluções MR e MRC para verificação e ajuste
- Mesa de apoio
- Guarda sol ou equivalente, caso necessário.

Localização Comando Ambiental da Brigada Militar – Porto Alegre RS



2ª Rodada – OPÇÕES 4 e 5 (ÁGUA RESIDUAL E DETERMINAÇÃO DE APARÊNCIA): A coleta da 2ª rodada (Opção 4 – água residual e opção 5 – determinação da aparência) será realizada na Estação de Tratamento de Esgoto da Corsan – Sitel no Polo Petroquímico em Triunfo/RS (a ser realizada dia **07/10/2025 às 14h00min**).

Endereço: BR 386 – Km 419 – Via 3 S/N – Polo Petroquímico do Sul – Bairro Bom Jardim – Triunfo – RS

Telefones: (51)3215-5432 / 3215-5435

Para aqueles laboratórios que incluírem a opção das análises para determinação de aparência de forma qualitativa analisando as amostras nos frascos (opção 5), após as medições da água residual o laboratório

poderá verificar as duas amostras e realizar sua análise crítica e registros. Cada laboratório terá de 5 a 7 minutos para suas análises.

Localização CORSAN Sítel – Triunfo RS



8. TESTES DE HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE (PROVEDOR EXTERNO)

8.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE

8.1.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE

Para a avaliação da homogeneidade, serão utilizados os critérios estabelecidos pela norma ISO 13528:2022. Serão coletadas 10 amostras ao longo da coleta dos itens de ensaio. O provedor externo para estes ensaios são:

Eurofins | Ambiental Rio Claro – CRL 0267.

Após o tratamento dos dados, as amostras são consideradas homogêneas o seguinte critério for atendido:

$$s_s \leq 0,3\sigma_{PT}$$

Onde:

s_s = desvio-padrão entre as amostras avaliadas no teste de homogeneidade;

σ_{PT} = desvio-padrão designado

8.1.2. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE

Para avaliação da estabilidade, também serão utilizados os critérios estabelecidos pela norma ISO 13528:2022. Serão coletadas 3 amostras ao longo da coleta dos itens de ensaio. Os parâmetros avaliados foram os mesmos descritos no item 7.1.1, nas mesmas matrizes e pelo mesmo provedor externo.

Após o tratamento dos dados, as amostras são consideradas estáveis se o seguinte critério for atendido:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3\sigma_{PT}$$

Onde:

\bar{y}_1 = média dos resultados obtidos no teste de homogeneidade;

\bar{y}_2 = média dos resultados obtidos no teste de estabilidade;

σ_{PT} = desvio-padrão designado

9. MÉTODOS ANALÍTICOS

Os participantes do Programa de Ensaio de Proficiência em Amostragem no RS 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
Determinação de aparência	SMWW 24ª Edição, 2023 Método 2110 – Análise visual
Cloro residual livre	Colorimétrico
Cloro total	Colorimétrico, como o cloro livre ou titulométrico
Condutividade a 25°C	Condutivimétrico
Corantes Artificiais	SMWW 24ª Edição, 2023 Método 2110 – Análise visual
Materiais Flutuantes	SMWW 24ª Edição, 2023 Método 2110 – Análise visual
Oxigênio dissolvido	Luminescência, eletrodo de membrana
Óleos e Graxas Visíveis	SMWW 24ª Edição, 2023 Método 2110 – Análise visual
ORP	Potenciométrico ou Eletrométrico
pH	Potenciométrico ou Eletrométrico
Resíduos Sólidos Objetáveis	SMWW 24ª Edição, 2023 Método 2110 – Análise visual
Sólidos Dissolvidos totais	Gravimétrico
Sólidos Suspensos Totais	Gravimétrico
Temperatura – água	Medição direta (informar na obs o instrumento)
Temperatura – ar	Medição direta (informar na obs o instrumento)
Turbidez	Nefelométrico ou Turbidimétrico

Informamos que se o laboratório utilizar um método ou técnica diferente das sugeridas e equivalentes deste programa, este **NÃO** será considerado nos resultados do grupo para definição da média robusta e desvio robusto, mas terá seu desempenho avaliado. As metodologias analíticas consideradas equivalentes foram definidas pelo Grupo Técnico do programa na área de amostragem, sendo aprovadas pelo responsável pelo GT.

10. REGISTRO E ENVIO DOS RESULTADOS

Os dados serão enviados via site em 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 portal que será informado pela Rede, visando manter a confidencialidade do processo. Em caso de dúvida entrar em contato com a coordenação do EP até a data estipulada para envio de resultados no cronograma.

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 (via 1) e esta informação também deve ser descrita nas observações.

11. CONFIDENCIALIDADE E IMPARCIALIDADE

A Rede Metrológica RS se compromete em assegurar a confidencialidade quanto às informações identificadas pelos participantes. Os resultados de cada participantes serão apresentados no relatório de cada rodada através de um código/senha de identificação único. Apenas o laboratório terá acesso a este código e deverá mantê-lo em sigilo.

A Rede Metrológica RS não identifica individualmente os laboratórios participantes, assegurando também desta forma a confidencialidade em relação à sua identificação.

O provedor não assegura a confidencialidade da identidade dos participantes do programa de ensaio de proficiência de amostragem, tendo em vista que no momento da coleta muitos participantes estão com identificação clara de sua empresa, como: camiseta, carro e equipamentos.

Todas as atividades da Rede Metrológica RS são realizadas de forma imparcial e o provedor adota algumas políticas para manter este compromisso, como:

- Não aceitar resultados após o prazo estabelecido no item 17, nem permitir a alteração destes;
- Não aceitar qualquer tipo de pressão comercial ou financeira;
- Não divulgar previamente resultados de homogeneidade e estabilidade para algum participante ou membro do grupo técnico;
- Não divulgar resultados antecipados (antes do relatório preliminar) de forma individual para qualquer participante.

O grupo técnico recebe o relatório preliminar antes da emissão oficial para análise crítica e técnica dos dados. O provedor não altera resultados após o envio do relatório para o grupo técnico.

O laboratório deve comprometer-se a não tornar públicas as análises realizadas, os resultados de outros laboratórios e a manter sigilo sobre os resultados das medições realizadas para esse programa até a emissão do certificado de participação individual.

A Rede Metrológica RS não divulgará nenhuma informação confidencial a qualquer organismo de terceira parte, a menos que o laboratório participante renuncie formalmente sua confidencialidade. Caso se faça necessário, os resultados dos laboratórios poderão ser divulgados para uma autoridade reguladora, os participantes ficarão cientes de tal prática com antecedência. Os resultados do programa poderão, também, ser utilizados para compor dados para publicação de artigos científicos.

12. INFORMAÇÕES SOBRE RECLAMAÇÕES, APELAÇÕES OU SUGESTÕES E CASOS DE PERDA, DANO OU ATRASO DE AMOSTRAS

Caso o participante desejar formalizar uma reclamação, apelação ou sugestão sobre o Ensaio de Proficiência deverá preencher o formulário FR 61 – Formulário para reclamação de clientes disponível no *link* “Downloads” filtrar por Qualidade no site www.redemetrologica.com.br, este documento permite que os participantes apelem contra a avaliação do seu desempenho no programa de ensaio 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. O prazo para apelação é de 15 dias corridos após a emissão do relatório final. A Rede Metrológica RS tem como política avaliar, e em caso de procedência, atender todas as reclamações, apelações e sugestões.

Caso o participante apresente alguma perda, dano ou atraso nas amostras enviadas pelo provedor, deve entrar em contato por e-mail 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 no EP.

13. INFORMAÇÕES SOBRE FALSIFICAÇÕES E CONLUIO

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. Cada laboratório participante deverá se comprometer a não compartilhar seus resultados com outros laboratórios, mantendo sigilo até o recebimento do relatório final.

O procedimento, caso o provedor suspeite de conluio ou falsificação, pode ser cancelar o parâmetro analítico ou excluir o laboratório da rodada de comparação. Caso haja a suspeita de conluio ou falsificação por parte dos laboratórios participantes, estes terão a oportunidade de se explicar antes de ser tomada qualquer decisão. Caso seja realmente evidenciado conluio e/ou falsificação, o laboratório será excluído do EP.

14. POTENCIAIS 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 principais fontes de erros analíticos para este ensaio de proficiência são:

- Falta ou problemas de uso relacionados aos materiais de referência;
- Utilização de equipamentos não calibrados;
- Falta de treinamento dos analistas envolvidos;
- Não cumprimento das orientações estabelecidas pelo PEP;
- Erro de unidade de medida;
- Realização da coleta e/ou do ensaio fora dos requisitos dos métodos indicados no programa;

15. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

A análise dos dados será executada pela gerência técnica da Rede Metrológica RS. A análise estatística será realizada utilizando a norma ISO 13528:2022 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*.

15.1. VALOR DESIGNADO (X_{pt})

O método estatístico utilizado será o da estatística robusta para determinar o valor designado (X_{pt}). As técnicas de estatística robusta são utilizadas para minimizar influência de valores dispersos (*outliers*) sobre as estimativas de média e desvio-padrão, mesmo assim o provedor fará uma análise de dados e quando pertinente não considera estes outliers no cálculo do valor designado como referência. O cálculo do valor designado para cada parâmetro será realizado conforme previsto no Anexo C da norma ISO 13528:2022, norma específica de métodos estatísticos para uso em EP por comparações interlaboratoriais.

O valor designado (X_{pt}) será avaliado para cada parâmetro com um $N \geq 12$ participantes, de acordo com os métodos/técnicas sugeridas e equivalentes e após a retirada de valores considerados outliers. Para qualquer parâmetro com um $6 < N \leq 11$ participantes o provedor determinou o valor designado (X_{pt}) conforme o Anexo C da norma ISO 13528:2022 e o desvio-padrão (σ_{pt}) utilizado foi o desvio de Horwitz, desde que a razão HorRat tenha sido inferior a 2.

15.2. INCERTEZA DO VALOR DESIGNADO - $u(X_{pt})$

A incerteza de medição padrão (u) do valor designado será determinada, para cada parâmetro avaliado, por valor de consenso do grupo de participantes e calculada pela fórmula:

$$u(X_{pt}) = \frac{1,25 * s^*}{\sqrt{n}}$$

Onde:

s^* é a estimativa robusta do desvio-padrão.

n = número de participantes que forneceram resultados e foram considerados no cálculo.

u = incerteza padrão.

CRITÉRIO DA AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DO VALOR DESIGNADO:

$$u(X_{pt}) < 0,3 \sigma_{pt}$$

Onde:

$u(X_{pt})$ = incerteza padrão do valor designado.

σ_{pt} = desvio-padrão designado.

Para os parâmetros em que incerteza não atenda ao critério de ser menor do que $0,3 \sigma_{pt}$, a $u(X_{pt})$ será somada quadraticamente ao desvio-padrão designado. Como na $u(X_{pt})$ já estão incluídas as componentes de incerteza devido a não homogeneidade e/ou instabilidade (nota 1 do item 7.7.7 da ISO 13528:2022), a incerteza da não homogeneidade e/ou instabilidade não precisará ser incluída para estes parâmetros.

15.3. DESVIO-PADRÃO DESIGNADO (σ_{pt})

O desvio-padrão designado para avaliação da proficiência dos laboratórios participantes será calculado como recomendado no item 7.7 da norma ISO 13528:2022. O desvio-padrão robusto será calculado a partir dos resultados dos participantes, usando o algoritmo A do anexo C desta norma.

Outra opção para cálculo do desvio-padrão (Equação de Horwitz):

O desvio designado para avaliação da proficiência dos laboratórios participantes poderá ser calculado como recomendado no item 8.4.3 da norma ISO 13528:2022. O desvio-padrão é calculado utilizando as equações propostas originalmente por Horwitz e modificadas por Thompson, levando em considerações os níveis de concentração do analito expressos em fração mássica. As equações para realização dos cálculos são:

Se $c < 1,2 \times 10^{-7}$:

$$\sigma_{PT} = 0,22 \times c$$

Se: $1,2 \times 10^{-7} < c < 0,138$:

$$\sigma_{PT} = 0,02 \times c^{0,8495}$$

Se $c > 0,138$:

$$\sigma_{PT} = 0,1 \times c^{0,5}$$

15.4. ESTIMATIVA DA REPRODUTIBILIDADE ENTRE OS LABORATÓRIOS (CV_{Grupo})

O Coeficiente de Variação do grupo de laboratórios participantes (CV_{Grupo}) é um parâmetro que representa a dispersão entre os resultados dos laboratórios participantes. O CV_{Grupo} foi calculado para cada parâmetro realizado na rodada.

Para o cálculo do coeficiente de variação foi utilizada a equação:

$$CV_{Grupo}(\%) = \frac{\sigma_{PT}}{X_{PT}} \times 100\%$$

Onde:

σ_{pt} é o desvio-padrão designado;

X_{pt} é o valor designado

15.5. ESTIMATIVA DE REPETIBILIDADE - CÁLCULO DO CV_{INTERNO}

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

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 (repetibilidade):

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

Se $CV_{\text{Interno}}(\%) \geq 10\%$ = Resultado Insatisfatório (legenda: **)

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.

15.6. AVALIAÇÃO PARA VARIÁVEIS QUALITATIVAS

Para os ensaios qualitativos os valores de referências serão obtidos através da moda dos resultados dos participantes. A moda é o valor que aparece com maior frequência em um conjunto de dados.

O desempenho de cada laboratório, neste caso, será avaliado e classificado entre “satisfatório” e “insatisfatório”, comparando o resultado frente ao valor designado como referência, de acordo com a equação a seguir.

Se $x_i = X$; satisfatório

Se $x_i \neq X$; insatisfatório (legenda: **)

Onde:

x_i é o valor do participante;

X é o valor da moda do grupo de participantes.

15.7. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

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.

- Se a incerteza do valor designado for menor do que $0,3 * \sigma_{pt}$, a fórmula utilizada será:

$$Z = \frac{(X_i - X_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Onde:

Z = Z-Score obtido pelo participante "i";

X_i = média aritmética dos resultados obtidos pelo participante "i";

X_{pt} = valor designado;

σ_{pt} = desvio designado.

- Se a incerteza do valor designado for maior do que $0,3 * \sigma_{pt}$, a fórmula utilizada será:

$$Z' = \frac{(X_i - X_{pt})}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(X_{pt})}}$$

Onde:

Z' = Z'-Score obtido pelo participante "i";

X_i = média aritmética dos resultados obtidos pelo participante "i";

X_{pt} = valor designado;

σ_{pt} = desvio designado;

$u(X_{pt})$ = incerteza padrão do valor designado;

ORIENTAÇÕES A RESPEITO DA INTERPRETAÇÃO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA:

O Z-Score reportado para cada parâmetro no item 4 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-Score. A mesma lógica se aplica em caso de avaliação por Z'-Score.

CASO A ANÁLISE ESTATÍSTICA SEJA QUALITATIVA

A avaliação de desempenho será realizada pela MODA e serão classificados como resultados **SATISFATÓRIO** ou **INSATISFATÓRIO**, dependendo da maior quantidade de resultados do grupo.

OBSERVAÇÃO:

A análise estatística de desempenho por **consenso** será realizada apenas para os parâmetros que tiveram **no mínimo 06 participantes com métodos equivalentes**. Caso esse número não seja atendido, a avaliação de desempenho será realizada, assim como não foi informado os dados de média e desvio-padrão robustos do parâmetro não avaliado.

O provedor após análise crítica dos resultados, o provedor poderá optar por não reportar avaliação de desempenho, caso o parâmetro tenha problemas significativos de homogeneidade e/ou estabilidade ou eventuais problemas técnicos. Caso isso aconteça, a justificativa estará descrita nas considerações finais (item 11).

Responsável pelos cálculos: Eng. Vinícius Almeida, Gerente Técnico da Rede Metrológica RS.

15.8. CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS SOBRE A ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados serão avaliados segundo as recomendações das normas ABNT ISO/IEC 17043:2024 e ISO 13528:2022. Será realizada uma análise dos resultados enviados pelos participantes para identificação de *outliers*. Caso sejam encontrados valores aberrantes, estes serão excluídos da análise estatística para definição do valor designado, mas terão mantida a avaliação do desempenho. Portanto, todos os resultados numéricos reportados pelos laboratórios serão avaliados, independentemente de serem aberrantes ou de terem entrado no cálculo do X_{pt} e do σ_{pt} .

Os algarismos significativos são importantes no momento de expressar o valor de uma dada grandeza medida experimentalmente. No caso deste ensaio de proficiência, recomendamos que os participantes reportem seus resultados com o número de casas decimais, conforme estabelecido na ficha de instruções técnicas disponibilizada pelo provedor.

Responsável pelos cálculos: Eng. Vinícius Almeida, Gerente Técnico da Rede Metrológica RS.

16. CERTIFICADOS E RELATÓRIOS DO PROGRAMA

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 o desempenho do laboratório ao longo do programa, deverão efetuar solicitação via e-mail à Rede Metrológica RS e enviar cópia do código de seu laboratório. Este certificado possui um custo adicional de R\$ 200,00.

Será elaborado pela equipe da Rede Metrológica RS um relatório 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. O relatório final será enviado 10 dias corridos após o envio do relatório preliminar.

17. CUSTOS E FORMAS DE PAGAMENTO

Os participantes que desejarem participar deste Ensaio de Proficiência deverão preencher a ficha de inscrição, disponível no site da Rede Metrológica RS, e efetuar o pagamento da taxa, conforme o caso abaixo:

Valor por opção escolhida:

- Participantes associados à Rede Metrológica RS	R\$ 900,00
- Participantes NÃO associados à Rede Metrológica RS.....	R\$ 1.150,00

OBS: Os participantes que contratarem a **opção 1** e/ou **opção 2**, juntamente com a **opção 3**, terão direito a um almoço, que será disponibilizado no mesmo local definido para a coleta.

Será fornecido almoço para, no máximo, **duas pessoas por laboratório**.

O pagamento poderá ser efetuado à vista, **ou parcelado em duas vezes**, de igual valor.

Forma de pagamento:

Forma de pagamento: boleto bancário

Prazo de Pagamento: 30 (trinta) dias a contar da data de emissão da nota fiscal.

Condições Especiais de Pagamento como depósito bancário e parcelamento uma solicitação deve ser encaminhada para o e-mail: administrativo@redemetrologica.com.br no ato da inscrição, estando sujeita à aprovação.

Os empenhos/Ordem de compra/Pedido de Compra deverão ser encaminhados antes do envio das amostras para o e-mail: administrativo@redemetrologica.com.br.

Cancelamento de notas fiscais devem ser solicitados no mesmo mês da emissão.

A inadimplência impossibilitará o acesso ao(s) certificado(s).

Não se esqueça de informar na observação qual(is) a(s) opção(ões) da inscrição.

Opção 1: água tratada

Opção 2: água bruta

Opção 3: água residual (coleta com Bomba de baixa vazão).

Opção 4: água residual (esgoto).

Opção 5: determinação de Aparência – amostras em frascos

18. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES - PRAZOS

- Prazo Limite para Inscrição no Programa: **07 de abril de 2025**
- Pagamento em 30 dias após confirmação do PEP por e-mail aos inscritos.
- Envio das senhas: até **14 de abril de 2025**
- **Coletas marcadas e horários de realização:**
 - 1ª Rodada (água tratada, água bruta e/ou bomba de baixa vazão): **29 de abril de 2025;**
 - Opção 1: água tratada – 9h
 - Opção 2: água bruta – 10h45min
 - Opção 3: água residual (coleta com Bomba de baixa vazão) – 14h30min
 - 2ª Rodada (água residual e/ou determinação de aparência em frascos): **07 de outubro de 2025.**
 - Opção 4: água residual (esgoto) – 14h
 - Opção 5: determinação de aparência – amostras em frascos – 14h

Observação:

Será permitida uma tolerância de até 10 minutos após o horário previamente definido para o início das atividades. Após esse limite, as coletas serão iniciadas conforme o cronograma estabelecido.

A coleta será realizada conforme a ordem de chegada dos laboratórios.

- **Envio de resultados**, via site - O site será informado para todos os participantes na ficha de orientações que será enviada por e-mail:
 - 1ª Rodada (água tratada, água bruta e/ou bomba de baixa vazão): **15 de maio de 2025;**
 - 2ª Rodada (água residual e/ou determinação de aparência em frascos): **20 de outubro de 2025;**
- **Divulgação dos relatórios parciais** aos participantes (para as 03 rodadas):
 - 1ª Rodada (água tratada, água bruta e/ou bomba de baixa vazão): **04 de julho de 2025;**
 - 2ª Rodada (água residual e/ou determinação de aparência em frascos): **28 de novembro de 2025;**

Qualquer dúvida sobre o programa ou sobre o processo de inscrição, pedimos a gentileza de contatar a gerência da Rede Metrológica RS.

19. POLÍTICA DE CANCELAMENTO – DESISTÊNCIA DA PARTICIPAÇÃO

Os laboratórios inscritos poderão manifestar interesse no cancelamento da contratação do programa até a data do envio das senhas, conforme descrito no item 18. Caso o cancelamento seja solicitado até essa data, o valor pago será reembolsado integralmente ao contratante.

Se o cancelamento for solicitado após o envio das senhas, será cobrada uma taxa de 50% do valor contratado para a efetivação do cancelamento da inscrição.

No caso de o cancelamento ser solicitado após o envio das amostras contratadas, o provedor não realizará reembolso de nenhum valor pago.

Para formalizar o cancelamento ou esclarecer dúvidas, entre em contato conosco por meio do e-mail pep@redemetrologica.com.br.

20. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

ABNT NBR ISO/IEC 17043 – Avaliação da Conformidade – Requisitos gerais para a competência de provedores de ensaio de proficiência.

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

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.*

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, 2019.*

Inmetro. NIT-Dicla-026 - Requisitos para a Participação de Laboratórios em Atividades de Ensaio de Proficiência.

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 24ª edição, 2023.

21. PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NO PROJETO E IMPLEMENTAÇÃO DO PROGRAMA

RM82 - Manual da Qualidade do Provedor de Ensaios de Proficiência

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

RM72 - Cartilha para Preparação de Amostras Líquidas

MOD13 – Diretrizes para o preparo de amostras do PEP em Amostragem.

22. HISTÓRICO DE EDIÇÃO

Edição	Data	Histórico de Alteração
00	27/01/2025	Publicação inicial do protocolo