



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE  
COORDENADORIA DE CONTROLE DE DOENÇAS  
INSTITUTO ADOLFO LUTZ



**RELATÓRIO DE PROGRAMA PROVEDOR DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**

**Centro de Contaminantes**

**Chumbo em Sangue**

**61ª Rodada – Fevereiro de 2016**

Programa acreditado como Provedor de Ensaio de Proficiência para Chumbo em Sangue pela Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO)

**ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO**

Instituto Adolfo Lutz

Centro de Contaminantes

Núcleo de Contaminantes Inorgânicos

Centro de Materiais de Referência

**COORDENADORES DO PROGRAMA**

Coordenador Técnico: Maria de Fátima Henriques Carvalho – Pesquisadora Científica – IAL

Coordenador Técnico Substituto: Márcia Liane Buzzo – Pesquisadora Científica – IAL

Telefone: 11 3068 2923

Endereço eletrônico: [provedorpb@ial.sp.gov.br](mailto:provedorpb@ial.sp.gov.br)

Endereço: Av. Dr. Arnaldo, 355 – CEP 01246-902 - São Paulo – SP

**EQUIPE TÉCNICA**

Paulo Tiglea – Pesquisador Científico – IAL

Luciana Juncioni de Arauz – Pesquisadora Científica – IAL

Lidiane Raquel Verola Mataveli – Pesquisadora Científica – IAL

Camila Cardoso de Oliveira – Pesquisadora Científica – IAL

Edna Emy K. Arakaki – Pesquisadora Científica – IAL

Maria do Rosário Vígeta Lopes – Pesquisadora Científica – IAL

Richard Matsuzaki – Agente de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica

Luci Elaine Machado – Auxiliar de Serviços

**Relatório Final (Revisão 01)**

Este relatório substitui e cancela o Relatório Preliminar (Revisão 00)

Responsável pela aprovação: Maria de Fátima Henriques Carvalho

Data: 07/03/2016

## **INTRODUÇÃO**

O Instituto Adolfo Lutz vem coordenando o Programa Interlaboratorial de Controle da Qualidade Analítica para Chumbo em Sangue desde 1990. A partir de 2003, este Programa foi convertido no Programa de Ensaio de Proficiência para Chumbo em Sangue (PEP-Pbs) e habilitado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em fevereiro de 2004. Em setembro de 2011, o Programa foi acreditado como Provedor de Ensaio de Proficiência para Chumbo em Sangue pela Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), segundo a norma ILAC-G:13:8:2007 e, em 2012, segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17043, que sucedeu a ILAC-G:13:8:2007. O PEP-Pbs tem como objetivo principal a melhoria da qualidade analítica dos resultados dos laboratórios participantes, obtida por meio da avaliação de seus desempenhos e, além da norma ABNT NBR ISO/IEC 17043, atende aos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. O PEP-Pbs é aberto à participação de laboratórios públicos (LACENs e Fundações), de laboratórios de Universidades públicas e privadas e de laboratórios privados de toxicologia.

A participação de laboratórios em programas interlaboratoriais, além de ser um requisito da norma ABNT NBR/ISO/IEC 17025 para obtenção de acreditação/habilitação junto aos órgãos competentes, oferece as seguintes principais vantagens:

- permite a auto-avaliação de desempenho do laboratório e do analista;
- complementa a validação da metodologia analítica utilizada;
- permite a comparação de desempenho entre os laboratórios participantes;
- identifica erros analíticos (tendências);
- permite a implementação de ações corretivas;
- evidencia a necessidade de treinamentos e mudanças nos procedimentos analíticos;
- reduz o custo da análise, evitando repetições;
- aumenta a confiança por parte dos clientes.

## **OBJETIVOS**

- Organizar, promover e oferecer programas de ensaio de proficiência com a finalidade de subsidiar a melhoria da qualidade dos resultados dos laboratórios participantes;
- Fazer a avaliação estatística dos resultados dos laboratórios de forma válida e mutuamente reconhecida;
- Avaliar o desempenho e comparar os resultados de laboratórios participantes;
- Fornecer uma alternativa de participação de PEP em âmbito nacional e auxiliar no processo de avaliação para a acreditação.

## **ESCOPO**

O Programa tem como escopo oferecer Programa de Ensaio de Proficiência para a determinação de chumbo em sangue. A faixa de concentração de chumbo nas amostras estará entre 10 e 100 µg/100mL.

## **PARTICIPAÇÃO**

O Programa é aberto a laboratórios públicos e privados que atuem na área de toxicologia ocupacional e ambiental. O laboratório deve ser legalmente constituído e realizar análises de chumbo em sangue, não sendo permitida a subcontratação dos ensaios. Um laboratório pode participar com mais de uma técnica analítica – cada técnica analítica será considerada como um laboratório independente.

Os participantes poderão utilizar o método analítico de sua escolha, sendo recomendável que a determinação de chumbo das amostras de sangue seja feita utilizando o método da rotina.

## **CONFIDENCIALIDADE**

Será mantido sigilo dos dados e resultados obtidos pelos laboratórios participantes, salvo por solicitação dos órgãos oficiais de acreditação. Em casos excepcionais os resultados poderão ser diretamente fornecidos para autoridades regulamentadoras. Os laboratórios participantes serão comunicados por escrito se organismos regulamentadores ou de acreditação solicitarem os seus resultados.

No relatório de cada rodada o laboratório participante será identificado por um código designado aleatoriamente.

Os resultados, mantido o sigilo dos laboratórios, poderão ser utilizados pelo Programa para estudos e divulgação em congressos e revistas científicas.

## **ITENS DE ENSAIO**

As amostras utilizadas no PEP-Pbs são constituídas de sangue bovino contaminado com chumbo.

As amostras de sangue foram encaminhadas a 21 laboratórios participantes do Programa de Ensaio de Proficiência, de diferentes Estados. Dentre esses, 16 laboratórios enviaram seus resultados dentro do prazo estabelecido.

Nesta rodada, cada participante recebeu quatro amostras de sangue bovino. Foram realizados testes de homogeneidade nas amostras seguindo as orientações da norma ISO 13528:2005 – *Statistical methods for use in proficiency testing by Interlaboratorial comparisons*, antes de seu envio aos laboratórios participantes. Os resultados obtidos indicaram que todas elas apresentavam-se de forma homogênea. Foram também realizados testes de estabilidade, verificando-se que os itens de ensaio mantiveram-se estáveis durante o decorrer da rodada.

Cada laboratório participante recebeu uma diferente codificação para cada amostra, a fim de evitar qualquer forma de identificação das amostras entre os participantes. A equipe executora manteve sigilo e controle sobre a numeração das amostras, durante o andamento desta rodada do programa. A tabela a seguir apresenta o código do laboratório, bem como a respectiva identificação de cada uma das amostras.

**Tabela 1. Código do laboratório e identificação das amostras na 61ª Rodada.**

Laboratório	Código das Amostras			
	199	200	201	202
1	3353	4675	8411	8222
2	5297	1700	7284	7083
3	4677	2652	7993	7066
4	1129	5937	7332	7866
5	1259	4561	7886	8210
6	1932	5016	7436	8781
7	3337	1748	7623	8765
8	1466	5081	8421	7283
9	1584	4921	7082	7404
10	3429	3318	7641	7842
11	2724	1118	8363	8462
12	2827	5153	7951	7140
13	2876	3981	7465	8037
14	4820	2100	7829	7116
15	4416	2867	8531	7810
16	2326	2745	8855	8194
17	3236	1518	7644	7030
18	1469	3209	8999	7201
19	5181	1785	8344	8266
20	5052	3497	7468	7372
21	4784	5583	7919	8745

## ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

O método estatístico empregado para a avaliação dos resultados do PEP Pbs classifica o desempenho de cada laboratório para cada item de ensaio segundo o índice z, conforme descrito a seguir.

### Cálculo do Valor Designado para cada item de ensaio

O valor designado é tomado como o consenso dos resultados dos laboratórios participantes da rodada. O PEP Pbs utiliza como valor designado a média robusta, obtida por procedimentos iterativos, em ciclos, de acordo com os passos descritos a seguir.

1. Exclusão dos dados de quaisquer valores médios dos laboratórios que tenham sido identificados como inválidos, isto é, expressos em unidades erradas, ou com o número incorreto de algarismos significativos, ou obtidos por métodos proscritos ou, ainda, os valores médios dos laboratórios que não enviaram três resultados.
2. Cálculo da média dos resultados de cada laboratório ( $x_i$ ,  $i = 1, \dots, l$ ).
3. Classificação das médias em ordem crescente.
4. Cálculo da mediana  $x^*$  e desvio padrão  $s^*$  das médias dos resultados dos laboratórios incluídos, de acordo com as equações 1 e 2.

**Equação 1** –  $x^* = \text{mediana de } x_i$

**Equação 2** –  $s^* = 1,483\text{med}|x_i - x^*|$ ,

onde  $x_i$  é a média dos resultados de cada laboratório e

$\text{med}|x_i - x^*|$  é a mediana das diferenças entre os resultados dos participantes e a média robusta ( $x^*$ ) inicial.

5. Cálculo do fator  $\phi$ , de acordo com a equação 3, para determinação dos limites de aceitação de resultados de acordo com as equações 4 e 5.

**Equação 3** –  $\phi = 1,5.s^*$

**Equação 4** – valor superior =  $x^* + \phi$

**Equação 5** – valor inferior =  $x^* - \phi$

6. Os valores individuais dos laboratórios,  $x_i$ , são comparados ao valor superior e ao valor inferior. Os resultados acima do valor superior ou abaixo do inferior são considerados dispersos e são corrigidos, sendo substituídos pelo valor superior ou pelo valor inferior, respectivamente. Este procedimento encerra o primeiro ciclo. Inicia-se um novo ciclo, de acordo com os passos descritos a seguir.

7. Cálculo da média do conjunto de resultados, incluindo os valores corrigidos, de acordo com a equação 6.

**Equação 6 –** 
$$x^* = \frac{\sum_{i=1}^p x_i^*}{p}$$

onde  $x^*$  é a nova média robusta do conjunto de dados.

8. Cálculo do desvio padrão do conjunto de resultados, incluindo os valores corrigidos, de acordo com a equação 7.

**Equação 7 –** 
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2}{p - 1}}$$

9. Cálculo do novo desvio padrão robusto ( $s^*$ ), usando a equação 8.

**Equação 8 –**  $s^* = 1,134.s$

10. Novo cálculo de  $\phi$ , do valor superior e do valor inferior, de acordo com as equações 3, 4 e 5, respectivamente, sendo os valores dispersos substituídos pelos novos limites, de modo análogo ao passo 6.

11. Outro ciclo é iniciado e o procedimento prossegue até que dois valores consecutivos da média robusta  $x^*$  (e igualmente para o desvio padrão robusto  $s^*$ ) converjam, isto é até que não haja diferença em duas iterações consecutivas, no terceiro algarismo significativo.

12. Quando a convergência dos valores é alcançada, obtemos a média robusta definitiva (que será o valor designado) e o desvio padrão robusto.

### **Avaliação de desempenho dos laboratórios para cada amostra**

O desempenho de cada laboratório é avaliado segundo o índice  $z$ , calculado de acordo com a equação 8.

**Equação 8 –** 
$$z = \frac{x_i - x^*}{\hat{\sigma}}$$
 onde

$x_i$  = média dos valores relatados pelo participante  $i$ ,

$x^*$  = valor designado, e

$\hat{\sigma}$  = desvio aceitável, obtido de acordo com o valor designado. Se o valor designado for superior a 40  $\mu\text{g}/100\text{mL}$ ,  $\hat{\sigma} = 7,5\%$  do valor designado. Se o valor designado for inferior a 40  $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ ,  $\hat{\sigma} = 3 \mu\text{g}/100 \text{ mL}$ .

Os desempenhos dos laboratórios são classificados de acordo com o índice  $z$ , como descrito a seguir.

$ z  \leq 2$	desempenho satisfatório
$2 <  z  < 3$	desempenho questionável
$ z  \geq 3$	desempenho insatisfatório

A estimativa da incerteza do valor designado para cada amostra é calculada de acordo com a equação 9.

**Equação 9** – 
$$u_x = \frac{1,25 \cdot s^*}{\sqrt{p}} \quad \text{onde}$$

$s^*$  = desvio padrão robusto

$p$  = número de laboratórios participantes da rodada

### **Avaliação do Desempenho para a Rodada**

O laboratório participante receberá um certificado de proficiência na rodada se apresentar desempenho satisfatório para as quatro amostras. Se, para uma ou mais amostras, apresentar desempenho questionável ou insatisfatório, receberá um certificado de participação.

### **Comparação de resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas**

O relatório inclui a comparação das médias dos resultados obtidos com a utilização das diferentes técnicas analíticas, sendo a forma de comparação variável de acordo com o número de participantes que as utilizam, isto é, para um determinado item de ensaio, a técnica analítica será incluída na comparação quando houver pelo menos três participantes que a utilizem.

Se forem comparadas as médias de resultados de apenas duas técnicas, será usado o teste t, verificando preliminarmente se as variâncias são ou não equivalentes.

Se forem comparadas as médias de resultados de mais do que duas técnicas, será usada análise de variância fator único (quando as variâncias forem homogêneas), ou o teste de Welch (quando as variâncias não forem homogêneas).

Quando forem comparadas médias de mais de duas técnicas e houver entre elas diferenças significativas estatisticamente, será realizado, então, o teste de Fisher para identificar as técnicas que apresentaram médias significativamente diferentes.

## Resultados por Amostra

### Amostra n°199

Na Tabela 2 são apresentados os resultados em  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$  registrados por 16 laboratórios para as três medições realizadas na amostra de número 199, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

**Tabela 2. Resultados individuais dos laboratórios para a amostra de número 199.**

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	21,4	21,6	21,4	21,467	0,115	0,5	1,3	Satisfatório
2	17,8	17,6	17,7	17,700	0,100	0,6	0,1	Satisfatório
3	16,5	17,0	16,7	16,733	0,252	1,5	-0,3	Satisfatório
4	18,6	17,4	19,0	18,333	0,833	4,5	0,3	Satisfatório
5	17,1	17,7	17,1	17,300	0,346	2,0	-0,1	Satisfatório
6	15,9	15,5	16,0	15,800	0,265	1,7	-0,6	Satisfatório
7	19,8	19,8	19,6	19,733	0,115	0,6	0,7	Satisfatório
8	15,7	17,2	15,7	16,200	0,866	5,3	-0,4	Satisfatório
9	16,9	17,5	18,3	17,567	0,702	4,0	0,0	Satisfatório
10	30,5	32,4	34,3	32,400	1,900	5,9	5,0	Insatisfatório
11	14,1	14,1	11,8	13,333	1,328	10,0	-1,4	Satisfatório
12	16,5	16,9	16,8	16,733	0,208	1,2	-0,3	Satisfatório
13	15,2	15,9	15,6	15,567	0,351	2,3	-0,7	Satisfatório
14	16,9	17,6	17,1	17,200	0,361	2,1	-0,1	Satisfatório
15	14,9	14,6	15,3	14,933	0,351	2,4	-0,9	Satisfatório
16	23,4	17,2	20,3	20,300	3,100	15,3	0,9	Satisfatório

A Tabela 3 apresenta as medidas estatísticas que caracterizam a amostra de número 199. O valor designado calculado, representado pela média robusta, é  $17,5\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ , com desvio aceitável de  $3,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semi-amplitude do intervalo de aceitação é igual a  $6,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ .

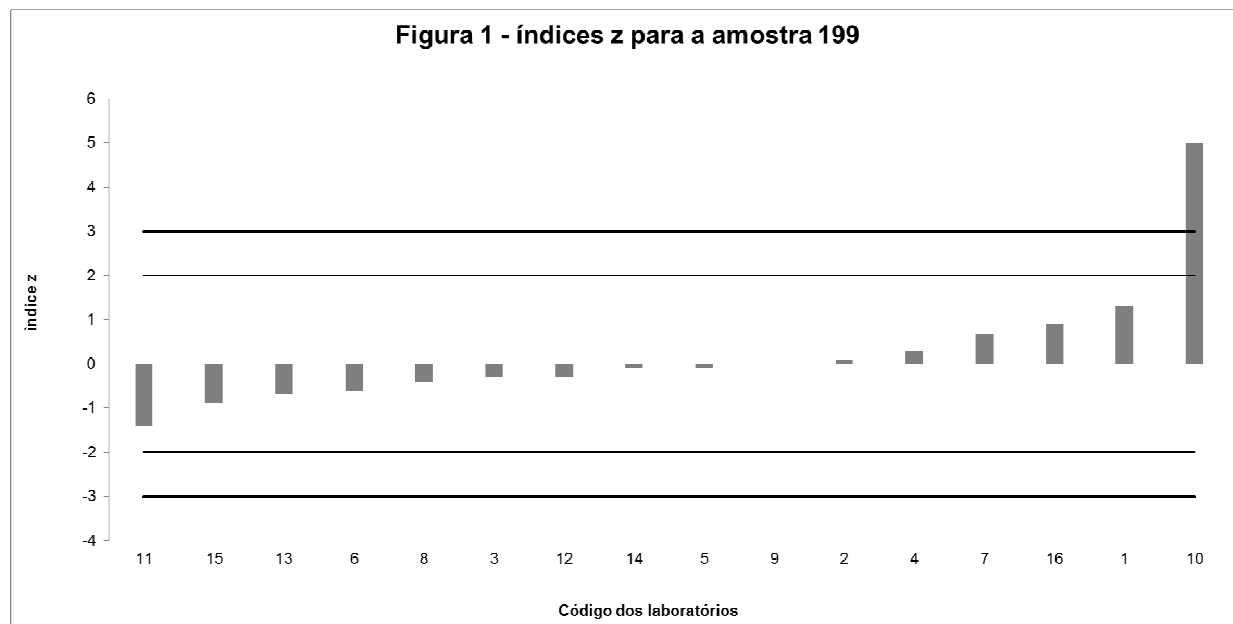
**Tabela 3. Resumo da avaliação estatística da amostra de número 199.**

<b>Média robusta (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>17,5</b>
<b>Incerteza do valor designado (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>0,8</b>
<b>Desvio aceitável (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>3,0</b>
<b>Coeficiente de variação (%)</b>	<b>17%</b>
<b>Valor mínimo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>13,3</b>
<b>Valor máximo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>32,4</b>
<b>Número de laboratórios*</b>	<b>16</b>

\*Número de laboratórios com resultados válidos para a avaliação estatística.



Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. A Figura 1 avalia a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.



Temos, na Tabela 4, os resultados estatísticos obtidos para as diferentes técnicas analíticas utilizadas.

**Tabela 4. Resumo estatístico da amostra de número 199 em relação à técnica analítica utilizada.**

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	17,6	16,4	18,2
Desvio Padrão ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	1,8	2,6	2,1
Número de participantes*	8	5	2

\*Número de laboratórios com índice  $z \leq |3|$ .

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , utilizando as técnicas analíticas mais empregadas ETAAS e FAAS, para 95% de confiança, há evidências de que as variâncias das técnicas foram homogêneas (teste de Levene;  $p = 0,452$ ). Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste t para comparação de médias ( $p = 0,364$ ).

## Amostra n°200

Na Tabela 5 são apresentados os resultados em  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$  registrados por 16 laboratórios para as três medições realizadas na amostra de número 200, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

**Tabela 5. Resultados individuais dos laboratórios para a amostra de número 200.**

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	80,2	80,8	81,9	80,967	0,862	1,1	2,6	Questionável
2	65,2	66,0	66,8	66,000	0,800	1,2	-0,4	Satisfatório
3	63,4	64,1	63,9	63,800	0,361	0,6	-0,8	Satisfatório
4	69,4	68,7	72,8	70,300	2,193	3,1	0,5	Satisfatório
5	74,6	75,6	75,9	75,367	0,681	0,9	1,5	Satisfatório
6	64,4	65,4	63,5	64,433	0,950	1,5	-0,7	Satisfatório
7	73,9	74,0	74,3	74,067	0,208	0,3	1,2	Satisfatório
8	64,5	61,4	63,0	62,967	1,550	2,5	-1,0	Satisfatório
9	64,3	62,8	68,3	65,133	2,843	4,4	-0,5	Satisfatório
10	87,8	93,0	92,5	91,100	2,869	3,1	4,6	Insatisfatório
11	56,5	54,2	54,2	54,967	1,328	2,4	-2,5	Questionável
12	66,1	65,7	65,9	65,900	0,200	0,3	-0,4	Satisfatório
13	66,8	65,6	68,1	66,833	1,250	1,9	-0,2	Satisfatório
14	70,3	68,2	69,4	69,300	1,054	1,5	0,3	Satisfatório
15	40,0	39,5	41,6	40,367	1,097	2,7	-5,4	Insatisfatório
16	69,0	71,8	70,4	70,400	1,400	2,0	0,5	Satisfatório

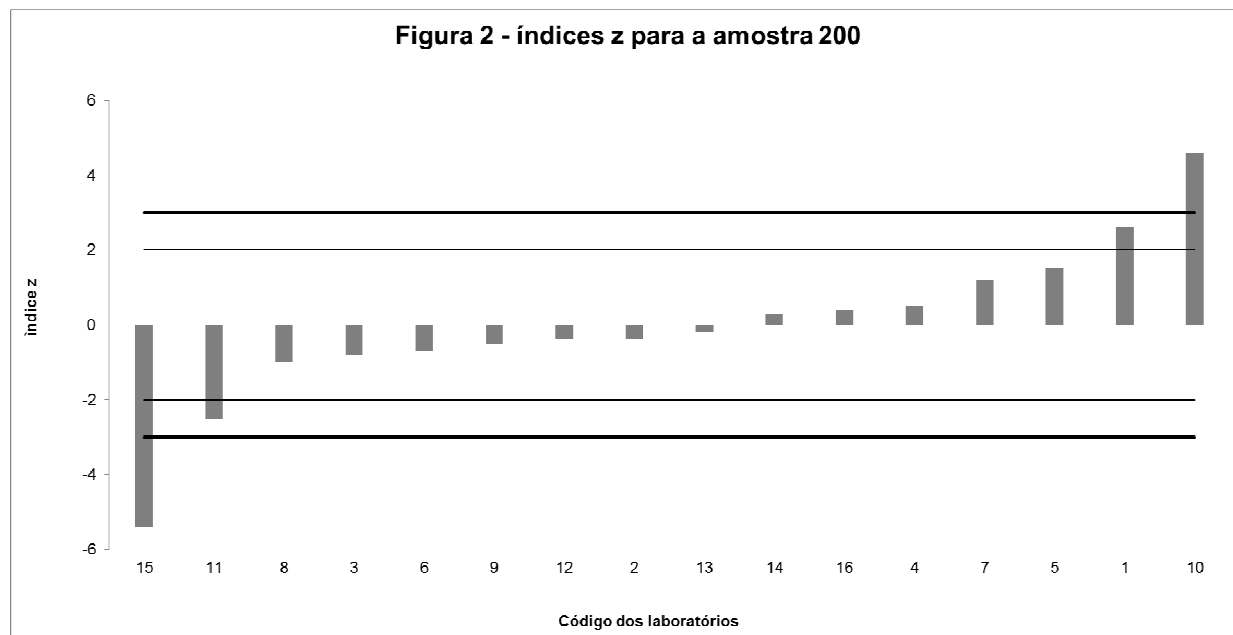
A Tabela 6 apresenta as medidas estatísticas que caracterizam a amostra de número 200. O valor designado calculado é  $67,9\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ , representado pela média robusta, com desvio aceitável de  $5,1\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semi-amplitude do intervalo de aceitação é igual a  $10,2\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ .

**Tabela 6. Resumo da avaliação estatística da amostra de número 200.**

<b>Média robusta (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>67,9</b>
<b>Incerteza do valor designado (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>2,5</b>
<b>Desvio aceitável (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>5,1</b>
<b>Coeficiente de variação (%)</b>	<b>7</b>
<b>Valor mínimo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>40,4</b>
<b>Valor máximo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>91,1</b>
<b>Número de laboratórios*</b>	<b>16</b>

\*Número de laboratórios com resultados válidos para a avaliação estatística.

Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. A Figura 2 avalia a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.



Temos, na Tabela 7, os resultados estatísticos obtidos para as diferentes técnicas analíticas utilizadas.

**Tabela 7. Resumo estatístico da amostra de número 200 em relação à técnica analítica utilizada.**

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	69,4	64,4	68,9
Desvio Padrão ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	5,9	7,1	7,3
Número de participantes*	8	4	2

\*Número de laboratórios com índice  $z \leq |3|$ .

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , utilizando as técnicas analíticas mais empregadas ETAAS e FAAS, para 95% de confiança, há evidências de que as variâncias das técnicas foram homogêneas (teste de Levene;  $p = 0,634$ ). Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste t para comparação de médias ( $p = 0,226$ ).

## Amostra n°201

Na Tabela 8 são apresentados os resultados em  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$  registrados por 16 laboratórios para as três medições realizadas na amostra de número 201, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

**Tabela 8. Resultados individuais dos laboratórios para a amostra de número 201.**

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	20,9	21,5	21,1	21,167	0,306	1,4	1,2	Satisfatório
2	17,0	17,0	17,1	17,033	0,058	0,3	-0,2	Satisfatório
3	16,9	17,2	17,6	17,233	0,351	2,0	-0,1	Satisfatório
4	17,4	18,1	19,7	18,400	1,179	6,4	0,3	Satisfatório
5	18,1	18,5	18,9	18,500	0,400	2,2	0,3	Satisfatório
6	15,9	16,3	15,4	15,867	0,451	2,8	-0,6	Satisfatório
7	19,7	19,8	19,9	19,800	0,100	0,5	0,7	Satisfatório
8	15,7	15,7	15,7	15,700	0	0	-0,6	Satisfatório
9	16,3	17,0	17,2	16,833	0,473	2,8	-0,3	Satisfatório
10	11,0	12,2	13,6	12,267	1,301	10,6	-1,8	Satisfatório
11	14,1	14,1	14,1	14,100	0	0	-1,2	Satisfatório
12	16,1	16,5	16,9	16,500	0,400	2,4	-0,4	Satisfatório
13	16,3	15,9	16,9	16,367	0,503	3,1	-0,4	Satisfatório
14	16,9	16,5	17,2	16,867	0,351	2,1	-0,2	Satisfatório
15	22,7	22,4	22,5	22,533	0,153	0,7	1,6	Satisfatório
16	23,8	20,1	22,0	21,967	1,850	8,4	1,5	Satisfatório

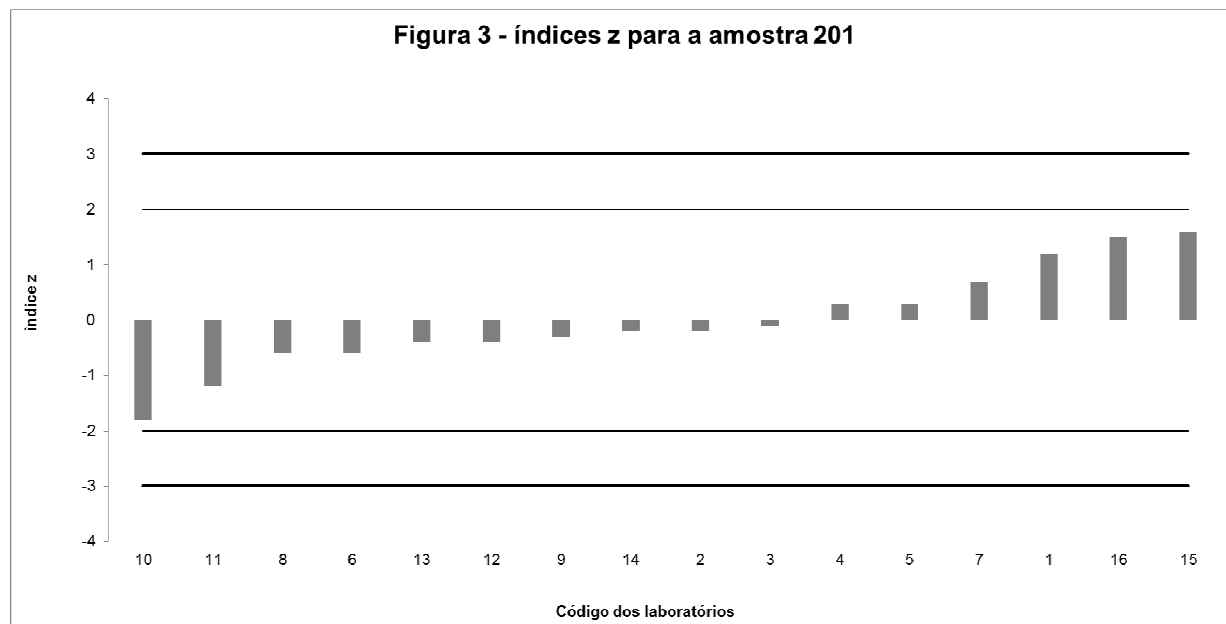
A Tabela 9 apresenta as medidas estatísticas que caracterizam a amostra de número 201. O valor designado calculado é  $17,6\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ , representado pela média robusta, com desvio aceitável de  $3,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semi-amplitude do intervalo de aceitação é igual a  $6,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ .

**Tabela 9. Resumo da avaliação estatística da amostra de número 201.**

<b>Média robusta (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>17,6</b>
<b>Incerteza do valor designado (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>0,9</b>
<b>Desvio aceitável (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>3,0</b>
<b>Coeficiente de variação (%)</b>	<b>17</b>
<b>Valor mínimo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>12,3</b>
<b>Valor máximo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>22,5</b>
<b>Número de laboratórios*</b>	<b>16</b>

\*Número de laboratórios com resultados válidos para a avaliação estatística.

Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. A Figura 3 avalia a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.



Temos, na Tabela 10, os resultados estatísticos obtidos para as diferentes técnicas analíticas utilizadas.

**Tabela 10. Resumo estatístico da amostra de número 201 em relação à técnica analítica utilizada.**

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	17,6	17,2	18,5
Desvio Padrão ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	1,7	4,2	1,8
Número de participantes*	8	6	2

\*Número de laboratórios com índice  $z \leq |3|$ .

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , utilizando as técnicas analíticas mais empregadas ETAAS e FAAS, para 95% de confiança, há evidências de que as variâncias das técnicas foram homogêneas (teste de Levene;  $p = 0,073$ ). Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste t para comparação de médias ( $p = 0,835$ ).

## Amostra n°202

Na Tabela 11 são apresentados os resultados em  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$  registrados por 16 laboratórios para as três medições realizadas na amostra de número 202, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

**Tabela 11. Resultados individuais dos laboratórios para a amostra de número 202.**

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	41,9	41,8	40,9	41,533	0,551	1,3	2,3	Questionável
2	32,5	32,0	32,3	32,267	0,252	0,8	-0,7	Satisfatório
3	35,0	34,6	34,7	34,767	0,208	0,6	0,1	Satisfatório
4	35,1	33,6	38,4	35,700	2,456	6,9	0,4	Satisfatório
5	34,0	33,1	33,2	33,433	0,493	1,5	-0,4	Satisfatório
6	31,0	32,7	31,8	31,833	0,850	2,7	-0,9	Satisfatório
7	38,8	38,7	38,7	38,733	0,058	0,1	1,4	Satisfatório
8	31,0	32,5	31,0	31,500	0,866	2,7	-1,0	Satisfatório
9	32,7	34,0	32,8	33,167	0,723	2,2	-0,4	Satisfatório
10	37,7	39,1	42,5	39,767	2,468	6,2	1,8	Satisfatório
11	28,3	30,6	30,6	29,833	1,328	4,5	-1,6	Satisfatório
12	32,4	32,5	32,0	32,300	0,265	0,8	-0,7	Satisfatório
13	37,6	35,2	37,0	36,600	1,249	3,4	0,7	Satisfatório
14	36,5	34,8	35,9	35,733	0,862	2,4	0,4	Satisfatório
15	29,5	31,3	29,0	29,933	1,210	4,0	-1,5	Satisfatório
16	36,5	36,7	36,6	36,600	0,100	0,3	0,7	Satisfatório

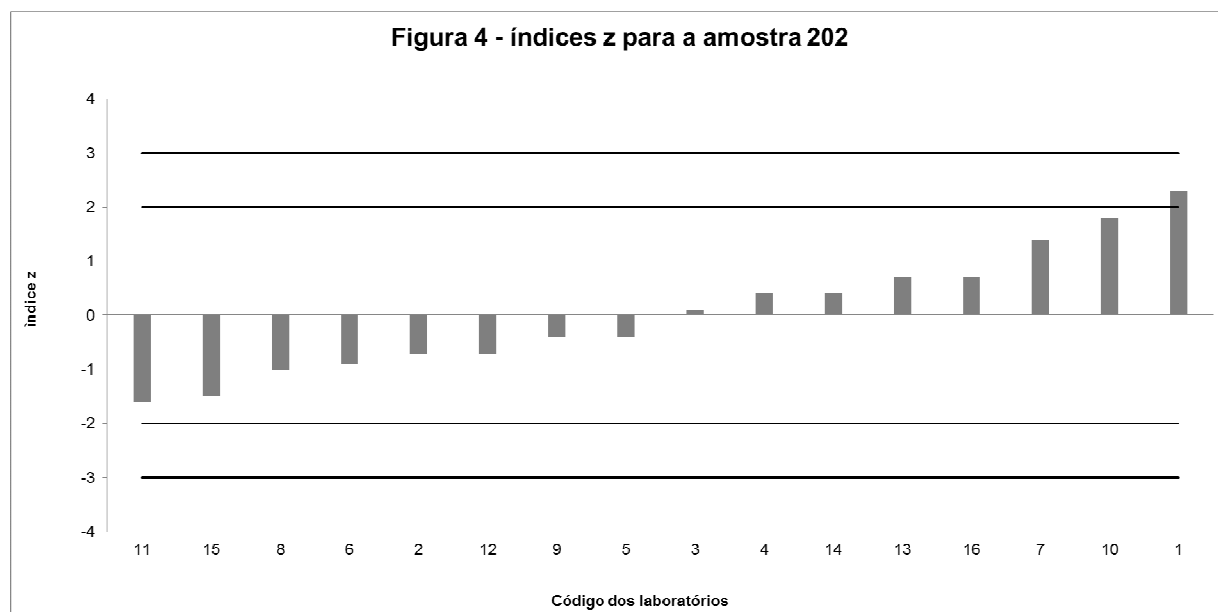
A Tabela 12 apresenta as medidas estatísticas que caracterizam a amostra de número 202. O valor designado calculado é  $34,5\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ , representado pela média robusta, com desvio aceitável de  $3,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semi-amplitude do intervalo de aceitação é igual a  $6,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ .

**Tabela 12. Resumo da avaliação estatística da amostra de número 202.**

<b>Média robusta (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>34,5</b>
<b>Incerteza do valor designado (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>1,2</b>
<b>Desvio aceitável (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>3,0</b>
<b>Coeficiente de variação (%)</b>	<b>9</b>
<b>Valor mínimo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>29,8</b>
<b>Valor máximo (<math>\mu\text{g}/100\text{ mL}</math>)</b>	<b>41,5</b>
<b>Número de laboratórios*</b>	<b>16</b>

\*Número de laboratórios com resultados válidos para a avaliação estatística.

Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. A Figura 4 avalia a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.



Temos, na Tabela 13, os resultados estatísticos obtidos para as diferentes técnicas analíticas utilizadas.

**Tabela 13. Resumo estatístico da amostra de número 202 em relação à técnica analítica utilizada.**

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	34,6	33,9	36,8
Desvio Padrão ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	3,3	4,1	2,8
Número de participantes*	8	6	2

\*Número de laboratórios com índice  $z \leq |3|$ .

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , utilizando as técnicas analíticas mais empregadas ETAAS e FAAS, para 95% de confiança, há evidências de que as variâncias das técnicas foram homogêneas (teste de Levene;  $p = 0,518$ ). Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste t para comparação de médias ( $p = 0,724$ ).

## AVALIAÇÃO GERAL

Dos vinte e um laboratórios inscritos, 16 enviaram os resultados de três medições para cada amostra. Destes, doze apresentaram desempenhos satisfatórios para todas as amostras. Para a amostra 199, 01 laboratório (10) apresentou resultados insatisfatórios. Para a amostra 200, 02 laboratórios (1 e 11) apresentaram resultados questionáveis e 02 (10 e 15) apresentaram resultados insatisfatórios. Para a amostra 201, todos os laboratórios apresentaram resultados satisfatórios. Para a amostra 202, 01 laboratório (1) apresentou resultados questionáveis.

O Programa de Ensaio de Proficiência para Chumbo em Sangue do Instituto Adolfo Lutz, como ferramenta que possibilita a auto avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, propõe as seguintes ações para a análise crítica do seu desempenho a cada rodada.

- comparação dos resultados com os demais laboratórios participantes;
- identificação de erros analíticos ou tendências;
- identificação das causas dos resultados insatisfatórios;
- identificação da necessidade de treinamentos contínuos dos analistas;
- implantação de alterações nos procedimentos analíticos, entre outras ações corretivas.

Sugerimos aos laboratórios que apresentaram resultados fora do intervalo de aceitação do valor designado, que verifiquem ao menos os seguintes itens: estabilidade das leituras dos equipamentos, estabilidade da energia da lâmpada e corretor de fundo, eficiência da extração com solventes, taxa de nebulização, treinamentos dos analistas nos procedimentos analíticos empregados, concentração dos padrões, calibração dos equipamentos de medição, otimização do programa térmico, modificador químico, tubo de grafite, eficiência da descontaminação química dos materiais utilizados, revalidação da metodologia analítica: linearidade da curva de calibração, seletividade, sensibilidade, exatidão/recuperação e precisão (repetitividade, precisão intermediária, reprodutibilidade, entre outros).

## RECLAMAÇÕES E CONTESTAÇÕES – ATENDIMENTO AO PARTICIPANTE

Os Laboratórios participantes podem enviar à coordenação do Programa, por meio de correio ou correio eletrônico, dúvidas ou contestações quanto ao tratamento estatístico ou avaliação de seu desempenho, bem como considerações e sugestões para o aprimoramento do trabalho desenvolvido.

## CONTROLE DE REVISÃO

REVISÃO	ALTERAÇÃO
00	Não se aplica.
01	Este relatório substitui e cancela o Relatório Preliminar (Revisão 00).



## **RELAÇÃO DOS LABORATÓRIOS INSCRITOS**

Associação Fundo de Incentivo à Pesquisa – AFIP

Baterias Cral Ltda

Biominais Análises Químicas

SENAI/RJ – IST Ambiental

Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ Setor de Metais

Fundação Ezequiel Dias – FUNED Laboratório de Contaminantes Metálicos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Laboratório de Caracterização Química - CQMA

Instituto Hermes Pardini S.A.

Laboratório de Análises Clínicas Oswaldo Cruz Ltda.

Pró-Ambiente Análises Químicas e Toxicológicas Ltda.

Laboratório Central de Saúde Pública – LACEN /RS – Fundação Estadual Prod. Pesq. Saúde – FEPPS

Laboratório de Análises Toxicológicas e Ambientais Ltda. – LATAM

Pontifícia Universidade Católica – PUC/ RJ – LABSPECTRO

Toxikón Assessoria Toxicológica S/C Ltda.

Toxilab Laboratório de Análises Ltda.

Toximed Laboratório de Análises Toxicológicas, Monitoramento Biológico e Ambiental

Universidade Estadual de Londrina – Laboratório de Análises Toxicológicas - Hospital Universitário

Universidade Estadual Paulista/UNESP – CEATOX Centro de Assistência Toxicológica

Universidade de São Paulo – Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto

Universidade de São Paulo – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto

Universidade Federal da Bahia – Faculdade de Farmácia/Laboratório de Toxicologia

## REFERÊNCIAS

ANVISA – Proc. GGLAS n<sup>o</sup>. 02/43: Critérios para a Habilitação de Provedores de Ensaio de Proficiência segundo os Princípios da ABNT/IEC Guia 43:1999. 2<sup>a</sup>. ed., Brasília, 2002.

INMETRO – Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. VIM 2012. 1<sup>a</sup> Edição Luso – Brasileira. Rio de Janeiro, 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION ISO 13528:2005 – Statistical methods for use in proficiency testing by Interlaboratorial comparisons 1 ed.

Norma ABNT ISO GUIA 35:2012 – Materiais de Referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação. 1<sup>a</sup> Edição. Rio de Janeiro. 73p.

Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005. 20p.

Norma ABNT NBR ISO/IEC 17043 – Avaliação de conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, 2011. 46p.

Norma ABNT NM/ISO 15189 – Laboratório de Análises Clínicas – Requisitos especiais de qualidade e competência. Rio de Janeiro, 2008. 57p.

Programa Interlaboratorial de Control de Calidad – Instituto Aragonés de Seguridad y Salud Laboral. Zaragoza, Espanha, 2002.

THOMPSON, M., et al. Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência de Laboratórios Analíticos (Químicos). Relatório Técnico IUPAC. Pure Appl. Chem. v.78, p.105-96, 2006.

EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition. Ellison and Williams (UK). 2012, 141p.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. OSHA Criteria for Laboratory Proficiency in Blood Lead Analysis. Arch. Environ. Health, V 37 N 1 p.58-61.

POCKLINGTON, W. D. Harmonized protocols for the adoption of standardized analytical methods and for the presentation of their performance characteristics, Pure Appl. Chem.V 62, N 1, p. 149-162, 1990.

Este Programa conta com o apoio da FINEP – Agência Brasileira da Inovação, e da REDSANG-SIBTRATEC Rede de Serviços Tecnológicos e Hemoderivados.

---