



**PROTOCOLO DE PROGRAMA DE PROGRAMA DE  
ENSAIO DE PROFICIÊNCIA  
CHUMBO – SANGUE  
Rodada 71 – AGOSTO – 2023**

Provedor de Ensaio de Proficiência acreditado pela Cgcre de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17043, sob o número PEP 0007.

### **ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO**

Camila Cardoso de Oliveira

Centro de Materiais de Referência

Endereço: Avenida Doutor Arnaldo, nº 355

CEP 01246-902 Cerqueira César – São Paulo – SP

Telefone: (11) 3068-2915

E-mail: [provedor.ial@ial.sp.gov.br](mailto:provedor.ial@ial.sp.gov.br)

Centro de Contaminantes – Núcleo de Contaminantes Inorgânicos

Coordenador substituto: Maria de Fátima Henriques Carvalho

Endereço: Avenida Doutor Arnaldo, nº 355

CEP 01246-902 Cerqueira César – São Paulo – SP

Telefone: (11) 3068-2924

E-mail: [provedorpb@ial.sp.gov.br](mailto:provedorpb@ial.sp.gov.br)

### **EQUIPE TÉCNICA**

Edna Emy Kumagai Arakaki	Pesquisadora Científica
Lidiane Raquel Verola Mataveli	Pesquisadora Científica
Luciana Juncioni de Arauz	Pesquisadora Científica
Luci Elaine Machado	Auxiliar de Serviços
Márcia Liane Buzzo	Pesquisadora Científica
Maria Rosivane Batista Madeiro	Auxiliar de Serviços
Milena Polotto de Santi	Pesquisadora Científica
Richard Matsuzaki	Agente de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica

## **AUTORIZAÇÃO PARA EMISSÃO E A SITUAÇÃO DO RELATÓRIO**

Relatório: Final.

Nº ou Revisão do Relatório: 01

Responsável pela aprovação: Camila Cardoso de Oliveira

Data da emissão do relatório: 27/11/2023

Este Relatório substitui e cancela o Relatório Preliminar.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	4
2. OBJETIVOS.....	4
3. ESCOPO.....	5
4. SERVIÇOS SUBCONTRATADOS .....	5
5. CONFIDENCIALIDADE.....	5
6. ITENS DE ENSAIO.....	5
7. HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE .....	6
8. ANÁLISE DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS PARTICIPANTES ....	6
8.1 Cálculo do valor designado e do desvio padrão para avaliação de proficiência de acordo com o algoritmo A da norma ISO 13528:2015 .....	6
8.2 Avaliação de desempenho dos laboratórios.....	8
8.3 Estimativa da incerteza associada ao valor designado.....	8
8.4 Comparação de resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas .....	8
8.5 Resultados .....	9
8.5.1 Item de ensaio n° 238 .....	9
8.5.2 Item de ensaio n° 239 .....	11
8.5.3 Item de ensaio n° 240 .....	12
9. ATENDIMENTO AO CLIENTE.....	14
10. RECLAMAÇÕES E APELAÇÕES .....	15
11. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	15
12. REFERÊNCIAS .....	16
13. RELAÇÃO DOS LABORATÓRIOS INSCRITOS.....	17

## 1. INTRODUÇÃO

O Instituto Adolfo Lutz (IAL) tem como missão contribuir com as ações laboratoriais de Vigilância em Saúde, com a pesquisa e a inovação tecnológica, de acordo com os princípios do Sistema Único de Saúde, para proteção, prevenção e promoção da saúde e melhoria da qualidade de vida da população. Como provedor de programas de comparação interlaboratorial, cumpre com os critérios descritos na Norma ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 Versão Corrigida: 2017 - Avaliação da conformidade – Requisitos Gerais para ensaios de proficiência. Alguns aspectos desta atividade têm como base o documento IUPAC/ISO/AOAC, Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaios de Proficiência de Laboratórios Analíticos (Químicos), e a Norma ISO 13528:2005, International Organization for Standardization – Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Além destas, o Programa atende aos requisitos da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

O Provedor do Programa de Ensaio de Proficiência para Chumbo em Sangue (PEP Pbs) tem o objetivo de oferecer uma ferramenta metrológica para a melhoria dos resultados de laboratórios que atuam na área de toxicologia analítica, realizando o ensaio de chumbo em sangue para a avaliação de exposição humana ocupacional e ambiental.

O chumbo pode causar diversos agravos à saúde, incluindo interferência na produção de hemoglobina, distúrbios renais e no sistema nervoso central, dificuldade de aprendizado em crianças, entre outros. A concentração de chumbo sanguíneo é o indicador biológico mais utilizado para avaliar exposições humanas recentes, de natureza ocupacional ou ambiental. A legislação brasileira para saúde ocupacional, por meio da Norma Regulamentadora nº 07 (Portaria Nº 6734, de 09 de março de 2020), estabelece o valor de 60 µg/100mL como Indicador Biológico de Exposição com Significado Clínico (IBE/SC), e determina que mulheres em idade fértil com valores de chumbo no sangue acima de 30 µg/100mL devem ser afastadas da exposição. Já quanto à exposição ambiental, de acordo com o Centros de Controle e Prevenção de Doenças (CDC) americano, o valor de referência para chumbo em sangue de crianças é de 3,5 µg/100mL, e a Organização Mundial de Saúde (OMS) aponta que mesmo concentrações de chumbo sanguíneo abaixo de 5 µg/100mL podem causar danos à saúde das crianças.

## 2. OBJETIVOS

O PEP Pbs tem como objetivo oferecer um programa de ensaio de proficiência para a determinação de chumbo em sangue, a fim de propiciar um instrumento para a autoavaliação aos laboratórios que atuam na área de toxicologia analítica e a melhoria da confiabilidade dos seus resultados. Estabelece ainda os seguintes objetivos específicos: comparar os resultados e avaliar o desempenho dos laboratórios participantes, fornecer uma alternativa de participação em programa de ensaio de proficiência no âmbito nacional, e auxiliar no processo de avaliação para a acreditação dos laboratórios participantes.

### **3. ESCOPO**

A faixa de concentração de chumbo nos itens de ensaio de sangue total bovino estará entre 10 µg/100mL e 60 µg/100mL, a qual abrange os níveis de concentração preconizados pela legislação brasileira.

### **4. SERVIÇOS SUBCONTRATADOS**

O envio dos itens de ensaio para os laboratórios participantes do PEP Pbs é realizado por empresa especializada em transporte de amostras biológicas.

### **5. CONFIDENCIALIDADE**

Os laboratórios são identificados por códigos aleatórios que se alteram a cada rodada do programa. O participante pode se identificar por meio dos códigos dos itens de ensaio enviados.

Todas as informações fornecidas pelo laboratório participante ao Provedor são tratadas de forma confidencial. Em circunstâncias excepcionais, por solicitação de autoridades regulamentadoras ou de acreditação, o Provedor poderá fornecer os resultados diretamente a estas autoridades. Nestes casos, esta ação será notificada por escrito aos laboratórios envolvidos. O laboratório deverá manifestar sua concordância por escrito.

O provedor poderá divulgar os resultados do programa em eventos e revistas científicas, mantendo o sigilo dos laboratórios participantes.

### **6. ITENS DE ENSAIO**

Os itens de ensaio foram preparados a partir de sangue bovino coletado de animais saudáveis, adicionado de uma solução do ácido etilenodiaminotetracético dissódico a 7 %, e fortificado volumetricamente com material de referência certificado de chumbo. Também foram adicionados ao sangue os seguintes conservantes: gentamicina 0,1 g/L e metilparabeno 1,0 g/L. O sangue foi envasado em frascos de polipropileno, contendo aproximadamente 12 mL do material. Os itens de ensaio foram armazenados em geladeira (entre 2 e 8°C) até o envio aos laboratórios.

Nesta rodada, cada participante recebeu três itens de ensaio, que foram encaminhados a 17 laboratórios de diferentes estados. Dentre esses, 15 laboratórios enviaram seus resultados dentro do prazo estabelecido.

Cada laboratório participante recebeu uma diferente codificação para cada item de ensaio, a fim de evitar qualquer forma de identificação dos itens entre os participantes. O provedor manteve sigilo e controle sobre a numeração dos itens, durante o andamento desta rodada do programa. A tabela a seguir apresenta o código do laboratório, bem como a respectiva identificação de cada um dos itens de ensaio.

Tabela 1. Código do laboratório e identificação dos itens de ensaio na 71ª Rodada.

Laboratório	Código dos Itens de Ensaio		
	238	239	240
1	4628	1266	4678
2	2865	2111	1724
3	4585	6080	6753
4	6008	5621	5148
5	3802	1239	6468
6	4117	2881	3493
7	5059	4998	5484
8	3307	3799	3568
9	3195	3181	3399
10	1879	6602	5459
11	6004	3478	1606
12	5897	1078	2134
13	1915	5679	4103
14	1819	1225	1923
15	1523	2812	1900
16	6973	3642	5368
17	2103	4450	6896

## 7. HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE

Os testes de homogeneidade foram realizados antes do envio dos itens de ensaio aos laboratórios participantes. Os resultados obtidos indicaram que os itens de ensaio apresentaram-se de forma homogênea. A estabilidade foi avaliada no período de tempo compreendido após o preparo dos itens de ensaio e o prazo final de envio dos resultados pelos laboratórios participantes do PEP Pbs, e verificou-se que os itens de ensaio mantiveram-se estáveis no decorrer da rodada.

## 8. ANÁLISE DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS PARTICIPANTES

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

### 8.1 Cálculo do valor designado e do desvio padrão para avaliação de proficiência de acordo com o algoritmo A da norma ISO 13528:2015

O valor designado é tomado como o consenso dos resultados dos laboratórios participantes da rodada. A seleção do valor de consenso tem como razão o fato de ser uma escolha satisfatória como a estimativa do valor verdadeiro de posição central. O desvio padrão para avaliação da proficiência dos participantes é derivado dos resultados relatados pelos participantes da mesma rodada. O PEP Pbs utiliza como valor designado a média robusta e como desvio padrão para

avaliação da proficiência o desvio padrão robusto dos resultados reportados pelos participantes da rodada, obtidos por procedimentos iterativos, em ciclos, de acordo com os passos descritos a seguir.

Exclusão dos dados de quaisquer valores médios dos laboratórios que tenham sido identificados como inválidos, isto é, expressos em unidades de medidas diferentes do que foi estabelecido pelo Provedor ou obtidos por métodos inapropriados, ou ainda, os valores médios dos laboratórios que não enviaram 3 resultados ou entregues fora do prazo estabelecido pelo Provedor.

Cálculo da média dos resultados de cada um dos  $p$  laboratórios participantes ( $\bar{x}_i, i=1, \dots, p$ ).

Classificação das médias em ordem crescente.

A média robusta inicial ( $x^*$ ) e o desvio padrão robusto inicial ( $s^*$ ), são calculados de acordo com as equações 1 e 2.

$$x^* = md(\bar{x}_i) \quad (1)$$

$$s^* = 1,483 \cdot md|\bar{x}_i - x^*| \quad (2)$$

onde  $md(\bar{x}_i)$  é a mediana dos resultados médios dos participantes e

$md|\bar{x}_i - x^*|$  é a mediana das diferenças entre os resultados médios dos participantes e a média robusta inicial

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.

$$\phi = 1,5 \cdot s^* \quad (3)$$

$$\text{valor superior} = x^* + \phi \quad (4)$$

$$\text{valor inferior} = x^* - \phi \quad (5)$$

Os valores médios dos laboratórios são comparados ao valor superior e ao 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.

Cálculo da média do conjunto de resultados, incluindo os valores corrigidos, que será a nova média robusta ( $x^*$ ).

Cálculo do desvio padrão do conjunto de resultados, incluindo os valores corrigidos.

Cálculo do novo desvio padrão robusto ( $s^*$ ), usando a equação 6.

$$s^* = 1,134 \cdot s \quad (6)$$

onde  $s$  é o desvio padrão do conjunto de resultados corrigidos.

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.

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

Quando a convergência dos valores é alcançada, obtém-se a média robusta definitiva (valor designado) e o desvio padrão robusto definitivo (desvio padrão para avaliação de proficiência).

## 8.2 Avaliação de desempenho dos laboratórios

O desempenho de cada laboratório é avaliado segundo o índice z, calculado de acordo com a equação 7.

$$z = \frac{\bar{x}_i - x^*}{s^*} \quad (7)$$

onde:

$\bar{x}_i$  = média dos valores relatados pelos i participantes;  $i=1, \dots, p$

$x^*$  = valor designado ou média robusta do conjunto de resultados aceitos para análise de dados

$s^*$  = desvio padrão para avaliação de proficiência ou desvio padrão robusto do conjunto de resultados aceitos para análise de dados

Os desempenhos dos laboratórios são classificados como descrito a seguir.

$|z| \leq 2$  desempenho satisfatório

$2 < |z| < 3$  desempenho questionável

$|z| \geq 3$  desempenho insatisfatório

## 8.3 Estimativa da incerteza associada ao valor designado

As estimativas da incerteza do valor designado para cada item de ensaio são calculadas de acordo com a equação 8.

$$u_x = \frac{1,25 \cdot s^*}{\sqrt{p}} \quad (8)$$

Onde

$s^*$  = desvio padrão robusto

$p$  = número de laboratórios participantes da rodada

## 8.4 Comparação de resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas

O relatório inclui a comparação das médias dos resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas, quando houver pelo menos três participantes que obtiveram índice  $z \leq |3|$  para cada técnica analítica a ser comparada.



Para a comparação das médias de resultados de apenas duas técnicas analíticas, é usado o teste t, verificando preliminarmente se as variâncias são ou não equivalentes.

Para a comparação das médias de resultados de mais do que duas técnicas analíticas, é usada análise de variância fator único (quando as variâncias forem homogêneas), ou o teste de Welch (quando as variâncias não forem homogêneas). Quando houver diferenças significativas estatisticamente entre as técnicas analíticas, é realizado o teste de Fisher.

## 8.5 Resultados

O laboratório nº 8 reportou resultados para os itens de ensaio com identificação diferente daquela encaminhada pelo Provedor e, portanto, estes resultados não foram incluídos na avaliação estatística.

### 8.5.1 Item de ensaio nº 238

Na Tabela 2 são apresentados os resultados em  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$  registrados por 14 laboratórios para as três medições realizadas no item de ensaio de número 238, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

Tabela 2. Resultados individuais dos laboratórios para o item de ensaio de número 238.

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	26,5	26,3	25,5	26,1	0,5	2,0	1,0	Satisfatório
2	23,2	23,8	20,7	22,6	1,6	7,3	0,2	Satisfatório
3	19,4	19,1	19,2	19,2	0,2	0,8	-0,5	Satisfatório
4	18,1	17,7	18,8	18,2	0,6	3,1	-0,8	Satisfatório
5	25,9	25,2	25,0	25,4	0,5	1,9	0,8	Satisfatório
6	21,6	21,6	21,6	21,6	0	0	0	Satisfatório
7	22,7	21,5	20,8	21,7	1,0	4,4	0	Satisfatório
9	21,5	21,5	21,7	21,6	0,1	0,5	0	Satisfatório
10	16,1	14,7	18,9	16,6	2,1	12,9	-1,1	Satisfatório
11	22,1	21,9	21,5	21,8	0,3	1,4	0	Satisfatório
12	5,1	5,1	5,1	5,1	0	0	-3,7	Insatisfatório
13	20,2	18,4	18,2	18,9	1,1	5,8	-0,6	Satisfatório
14	28,2	26,7	26,7	27,2	0,9	3,2	1,2	Satisfatório
15	30,2	31,2	33,1	31,5	1,5	4,7	2,1	Questionável

Na Tabela 3 são apresentadas as medidas estatísticas que caracterizam o item de ensaio de número 238. O valor designado calculado, representado pela média robusta, foi 21,7  $\mu\text{g}/100\text{mL}$ , com desvio robusto de 4,6  $\mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semi-amplitude do intervalo de aceitação foi igual a 9,2  $\mu\text{g}/100\text{mL}$ .

Tabela 3. Resumo da avaliação estatística e dos resultados reportados pelos participantes referentes ao item de ensaio de número 238.

Média robusta ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	21,7
Incerteza do valor designado ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	1,5
Desvio robusto ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	4,6
Coefficiente de variação (%)	21
Número de laboratórios*	14

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

Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. Por meio de análise da Figura 1 pode-se avaliar a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.

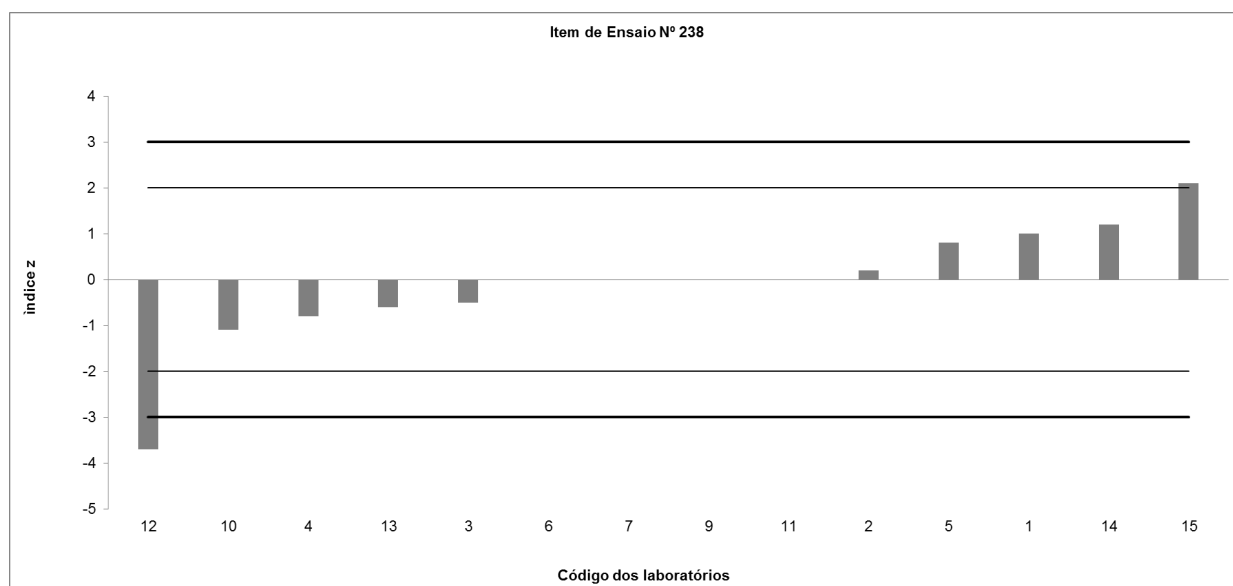


Figura 1: Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para o item de ensaio nº 238.

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

Tabela 4. Resumo estatístico do item de ensaio de número 238 em relação às técnicas analíticas utilizadas.

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	22,0	26,6	21,4
Desvio Padrão ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	3,2	7,0	4,0
Número de participantes*	6	2	5

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

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , para as técnicas analíticas mais utilizadas, ETAAS e ICP-MS, há evidências de que as variâncias das técnicas foram equivalentes (teste de Levene;  $p = 0,711$ ), para 95% de confiança. Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste t para comparação de médias ( $p = 0,791$ ).

### 8.5.2 Item de ensaio nº 239

Na Tabela 5 são apresentados os resultados em  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$  registrados por 14 laboratórios para as três medições realizadas no item de ensaio de número 239, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

Tabela 5. Resultados individuais dos laboratórios para o item de ensaio de número 239.

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	24,9	24,8	24,2	24,6	0,4	1,5	0,9	Satisfatório
2	21,8	21,8	23,8	22,5	1,2	5,1	0,3	Satisfatório
3	19,7	20,0	19,4	19,7	0,3	1,5	-0,4	Satisfatório
4	18,4	18,3	18,4	18,4	0,1	0,3	-0,8	Satisfatório
5	24,7	24,7	23,4	24,3	0,8	3,1	0,8	Satisfatório
6	21,3	21,4	21,3	21,3	0,1	0,3	0	Satisfatório
7	17,7	18,2	19,5	18,5	0,9	5,0	-0,7	Satisfatório
9	21,8	21,3	21,0	21,4	0,4	1,9	0	Satisfatório
10	14,9	14,8	19,5	16,4	2,7	16,4	-1,3	Satisfatório
11	21,5	22,1	21,1	21,6	0,5	2,3	0,1	Satisfatório
12	2,6	2,6	5,1	3,4	1,4	42,0	-4,8	Insatisfatório
13	20,9	20,3	21,1	20,8	0,4	2,0	-0,1	Satisfatório
14	25,0	24,1	25,7	24,9	0,8	3,2	1,0	Satisfatório
15	30,2	30,2	33,1	31,2	1,7	5,4	2,7	Questionável

Na Tabela 6 são apresentadas as medidas estatísticas que caracterizam o item de ensaio de número 239. O valor designado calculado foi  $21,2\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ , representado pela média robusta, com desvio robusto de  $3,7\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semiamplitude do intervalo de aceitação foi igual a  $7,4\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ .

Tabela 6. Resumo da avaliação estatística e dos resultados reportados pelos participantes referentes ao item de ensaio de número 239.

Média robusta ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	21,2
Incerteza do valor designado ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	1,2
Desvio robusto ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	3,7
Coeficiente de variação (%)	18
Número de laboratórios*	14

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

Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. Por meio da Figura 2 pode-se avaliar a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.

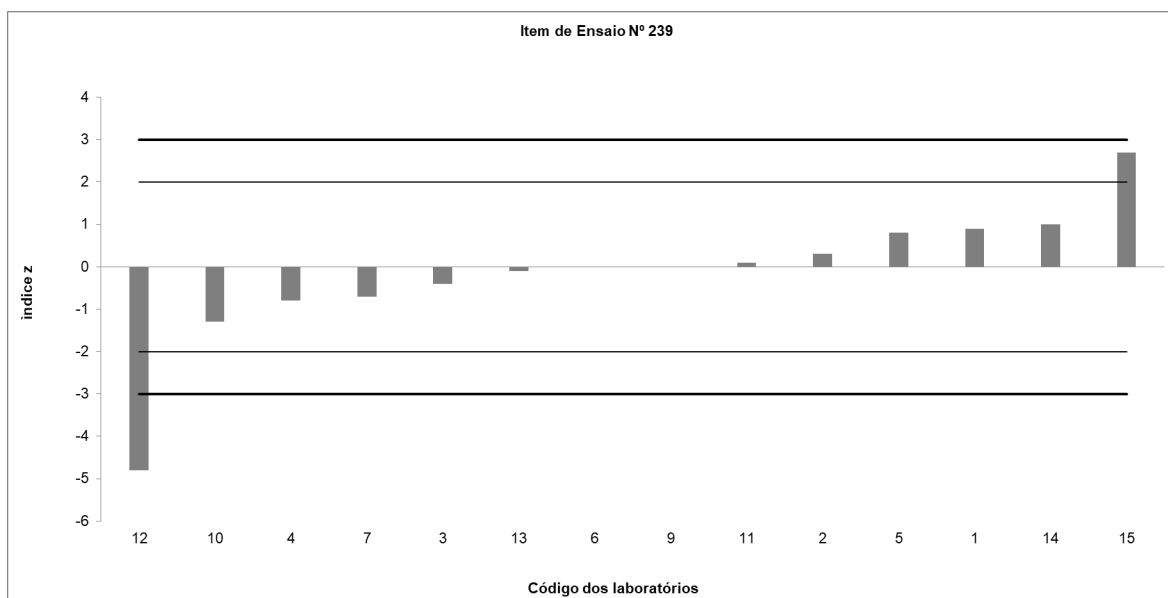


Figura 2: Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para o item de ensaio nº 239.

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

Tabela 7. Resumo estatístico do item de ensaio de número 239 em relação às técnicas analíticas utilizadas.

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média (µg/100 mL)	21,6	24,8	21,2
Desvio Padrão (µg/100 mL)	2,5	9,0	3,1
Número de participantes*	6	2	5

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

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , para as técnicas analíticas mais utilizadas, ETAAS e ICP-MS, há evidências de que as variâncias das técnicas foram equivalentes (teste de Levene;  $p = 0,835$ ), para 95% de confiança. Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste t para comparação de médias ( $p = 0,824$ ).

### 8.5.3 Item de ensaio nº 240

Na Tabela 8 são apresentados os resultados em µg/100 mL registrados por 14 laboratórios para as três medições realizadas no item de ensaio de número 240, suas médias, desvios padrões, coeficientes de variação, índices z e as avaliações de desempenho.

Tabela 8. Resultados individuais dos laboratórios para o item de ensaio de número 240.

Código do laboratório	Resultados ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)	Índice z	Desempenho
1	49,7	50,5	52,3	50,8	1,3	2,6	0,3	Satisfatório
2	55,2	55,3	49,5	53,3	3,3	6,2	0,6	Satisfatório
3	39,1	40,1	43,7	41,0	2,4	5,9	-0,6	Satisfatório
4	38,4	37,0	37,4	37,6	0,7	1,9	-0,9	Satisfatório
5	58,6	58,9	60,9	59,5	1,3	2,1	1,2	Satisfatório
6	46,4	46,7	46,3	46,5	0,2	0,4	-0,1	Satisfatório
7	37,9	41,5	40,8	40,1	1,9	4,8	-0,7	Satisfatório
9	57,0	57,0	56,4	56,8	0,3	0,6	0,9	Satisfatório
10	33,9	29,7	37,6	33,7	4,0	11,7	-1,3	Satisfatório
11	50,8	50,7	49,2	50,2	0,9	1,8	0,3	Satisfatório
12	7,6	7,6	10,1	8,4	1,4	17,1	-3,7	Insatisfatório
13	44,3	46,7	46,9	46,0	1,4	3,1	-0,1	Satisfatório
14	60,2	56,4	58,4	58,3	1,9	3,3	1,1	Satisfatório
15	52,2	56,0	57,9	55,4	2,9	5,2	0,8	Satisfatório

Na Tabela 9 são apresentadas as medidas estatísticas que caracterizam o item de ensaio de número 240. O valor designado calculado foi  $47,2\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ , representado pela média robusta, com desvio robusto de  $10,5\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ . Portanto, a semi-amplitude do intervalo de aceitação foi igual a  $21,0\ \mu\text{g}/100\text{mL}$ .

Tabela 9. Resumo da avaliação estatística e dos resultados reportados pelos participantes referentes ao item de ensaio de número 240.

Média robusta ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	47,2
Incerteza do valor designado ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	3,5
Desvio robusto ( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )	10,5
Coefficiente de variação (%)	22
Número de laboratórios*	14

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

Na sequência, é apresentada a análise gráfica para estes resultados. Por meio da Figura 3 pode-se avaliar a posição do laboratório frente ao valor designado e ao intervalo de aceitação.

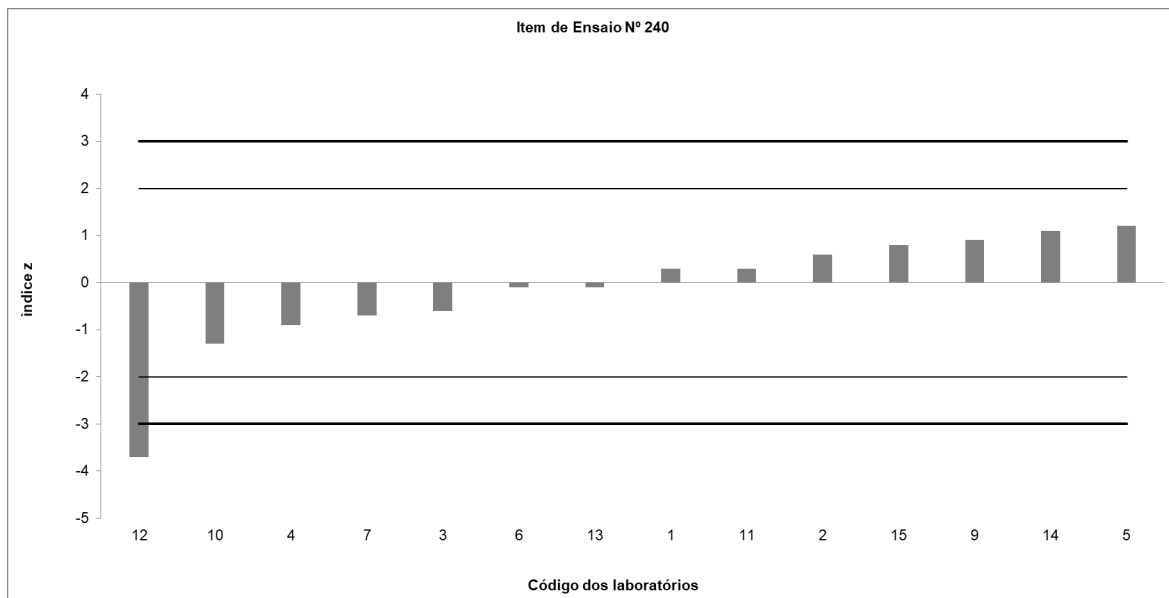


Figura 3: Avaliação de desempenho pelo índice z para os resultados obtidos para o item de ensaio nº 240.

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

Tabela 10. Resumo estatístico do item de ensaio de número 240 em relação às técnicas analíticas utilizadas.

Estatística	Técnica		
	ETAAS	FAAS	ICP-MS
Média ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	48,7	47,7	48,3
Desvio Padrão ( $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ )	8,6	10,8	9,3
Número de participantes*	6	2	5

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

Avaliando estatisticamente os resultados obtidos pelos laboratórios com índice  $z \leq |3|$ , para as técnicas analíticas mais utilizadas, ETAAS e ICP-MS, há evidências de que as variâncias das técnicas foram equivalentes (teste de Levene;  $p = 0,848$ ) para 95% de confiança. Presumindo, portanto, variâncias equivalentes, a diferença entre as médias das técnicas não apresentou significância estatística, segundo o teste de análise de variância fator único para comparação de médias ( $p = 0,947$ ).

## 9. ATENDIMENTO AO CLIENTE

O provedor busca a avaliação dos participantes, tanto positiva quanto negativa, com o objetivo de aperfeiçoar o sistema de gestão do programa e os serviços prestados aos clientes enviando por e-mail, juntamente com o relatório da rodada, o formulário de satisfação de clientes.

Para esclarecer qualquer questão referente ao programa, solicitações, contestações, reclamações, dúvidas e sugestões, entrar em contato por e-mail: provedor.ial@ial.sp.gov.br ou por telefone (11) 3068-2915.

## 10. RECLAMAÇÕES E APELAÇÕES

O PEP Pbs tem políticas e procedimentos que permitam tratamento e soluções das contestações da avaliação de desempenho do programa e compromete-se a corrigir prontamente qualquer equívoco que tenha cometido. Se o laboratório tiver dúvida sobre algum aspecto do PEP Pbs, deve entrar em contato com a coordenação: provedor.ial@ial.sp.gov.br

As reclamações e contestações serão avaliadas e, quando pertinentes, incluídas no Relatório Final.

## 11. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dos 17 laboratórios inscritos, 15 enviaram os resultados de três medições para cada item de ensaio. Destes, 12 apresentaram desempenhos satisfatórios para todos os itens de ensaio.

Para o item de ensaio 238, um laboratório (15) apresentou resultados questionáveis e um laboratório (12) apresentou resultados insatisfatórios. Para o item de ensaio 239, um laboratório (15) apresentou resultados questionáveis e um laboratório (12) apresentou resultados insatisfatórios. Para o item de ensaio 240, um laboratório (12) apresentou resultados insatisfatórios.

Ressaltamos que é importante que laboratórios de ensaio estabeleçam critérios de aceitação para o coeficiente de variação obtido sob condições de repetibilidade, conforme indicado no documento “Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008”, revisão 09, da Coordenação Geral de Acreditação, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. Este documento inclui a tabela a seguir (tabela 14), onde se encontram os critérios de aceitação sugeridos pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists).

Tabela 14: Critério de aceitação para repetibilidade.

Analito %	Fração Mássica (C)	Unidade	CV %
100	1	100%	1,3
10	10 <sup>-1</sup>	10%	1,9
1	10 <sup>-2</sup>	1%	2,7
0,1	10 <sup>-3</sup>	0,1%	3,7
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm (mg/Kg)	5,3
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm (mg/Kg)	7,3
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm (mg/Kg)	11
0,00001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb (µg/Kg)	15
0,000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb (µg/Kg)	21
0,0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb (µg/Kg)	30

Fonte: AOAC, 2016.

Portanto, o critério de aceitação da repetibilidade, de acordo com o DOQ-CGCRE-008 revisão 09, é 15% para as para as concentrações obtidas nos itens de ensaio do PEP Pbs. Assim, os laboratórios que não alcançaram esse critério devem identificar as causas para a obtenção dos resultados discrepantes, em condições de repetibilidade.

O PEP Pbs propõe ainda 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, revalidação da metodologia analítica;
- ✓ verificação da calibração de equipamentos, preparo de soluções padrão;
- ✓ identificação de erros ocasionais: leitura, cálculo, conversão de valores, transcrição de resultados, entre outros.

## 12. REFERÊNCIAS

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO. Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. VIM 2012. 1ª Edição Luso – Brasileira. Rio de Janeiro; 2012.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO/ Coordenação Geral de Acreditação – CGCRE. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008 Revisão 09 – Jun/2020.

International Organization for Standardization. International Standard ISO 13528 – Statistical methods for use in proficiency by Interlaboratory comparisons. 1ª Ed. Switzerland; 2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Norma ABNT ISO GUIA 35 – Materiais de Referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação. 1ª Ed. Rio de Janeiro, 73p.; 2012.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Versão Corrigida. Rio de Janeiro, 32p.; 2017.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Norma ABNT NBR ISO/IEC 17043 – Avaliação de conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência. 1ª Ed. Rio de Janeiro, 46p.; 2011.



Thompson M, Ellison SLR, Wood R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. Pure Appl. Chem. 2006; 78 (1): 145-96.

EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3ª Ed. Ellison SLR and Williams A. United Kingdom, 141p.; 2012.

Donadio RE. OSHA Criteria for Laboratory Proficiency in Blood Lead Analysis. Public Health Rep. 1982; 97(2): 175-6.

Pocklington WD. Harmonized protocols for the adoption of standardized analytical methods and for the presentation of their performance characteristics. Pure Appl. Chem. 1990; 62(1): 149-62.

Oliveira CC, Tiglea P, Olivieri JC, Carvalho MFH, Buzzo ML, Sakuma AM, et al. Comparison of different statistical approaches used to evaluate the performance of participants in a proficiency testing program. Rev Inst Adolfo Lutz. 2014;73(1): 26-31.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). Exposure to Lead: a major public health concern, Organização Mundial da Saúde, 2019.

### **13. RELAÇÃO DOS LABORATÓRIOS INSCRITOS**

Associação Fundo de Incentivo à Pesquisa – AFIP

Biominais Análises Químicas e Clínicas LTDA

Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ - Escola Nacional de Saúde Pública

Fundação Ezequiel Dias - FUNED

Instituto Evandro Chagas

Instituto Hermes Pardini S.A.

Laboratório de Análises Toxicológicas e Ambientais Ltda. – LATAM

Laboratório Central de Saúde Pública – LACEN /CEVS/SES - RS

Toxilab Laboratório de Análises LTDA.

Toximed Laboratório de análises clínicas e toxicológicas LTDA

Universidade Estadual de Londrina – Hospital Universitário Laboratório de Toxicologia

Universidade Estadual Paulista/UNESP – CEATOX Centro de Assistência Toxicológica

Universidade Estadual Paulista/UNESP RIO CLARO – Laboratório de Espectrometria Atômica, Laboratório de Análise de elementos traço

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

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

Universidade Federal do ABC – Centro de Ciências Naturais e Humanas

Universidade Federal de Santa Maria – LAQIA Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais