

Ensaio de Proficiência em Produtos  
Sujeitos ao Regime de Vigilância Sanitária  
(EP/INCQS)

**Determinação de Elemento Inorgânico  
em Alimentos 2ª Rodada  
Ferro em Farinha de Trigo**

**Rodada EP ING 02/13**



Ministério da Saúde  
FIOCRUZ  
Fundação Oswaldo Cruz



INCQS



**Ensaio de Proficiência para Determinação de Elemento Inorgânico em Alimentos - 2ª Rodada Teor de Ferro em Farinha de Trigo**

**RELATÓRIO FINAL**

**ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO**



Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz  
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde - INCQS  
Avenida Brasil, 4365 - Manguinhos  
Rio de Janeiro - RJ – Brasil - Cx. Postal 926 - CEP: 21040-900

**COMISSÃO ORGANIZADORA DA RODADA**

**- COMISSÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**

Armi Wanderley da Nóbrega – Coordenador Geral  
Marcus Henrique Campino de la Cruz – Coordenador Técnico  
Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso – Coordenadora da Qualidade

**- COMITÊ TÉCNICO**

Ana Victoria Regazone  
Jaylei Monteiro Gonçalves  
Lísia Maria Gobbo dos Santos  
Priscila Paula Duboc  
Silvana do Couto Jacob

Autorizada a emissão – Armi W. da Nóbrega  
(Coordenador Geral)

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Objetivos.....	3
3. Produção dos Itens de Ensaio .....	4
3.1. Escolha da Matriz.....	4
3.2. Preparo da Farinha de Trigo .....	4
3.3. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	4
3.4. Envio dos Itens de Ensaio.....	4
4. Análise dos Resultados.....	5
4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios .....	5
4.2. Estabelecimento dos Valores Designados .....	5
4.3. Análise Estatística.....	5
4.3.1. Análise de Resíduos .....	5
4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio.....	6
4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência .....	6
4.3.4. Índice z.....	6
4.3.5. Análise Robusta .....	7
5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	7
5.1. Avaliação da Homogeneidade.....	7
5.2. Avaliação da Estabilidade .....	8
5.2.1. Estabilidade de Armazenamento.....	8
5.2.2. Estabilidade de Transporte.....	8
6. Atribuição dos Valores Designados.....	8
7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes.....	9
7.1. Laboratórios Participantes.....	9
7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes .....	9
7.3. Considerações Sobre as Metodologias de Análise.....	12
7.3.1. Método e Informações Sobre a Metodologia .....	12
7.3.2. Incerteza .....	12
7.4. Cálculo do Índice z.....	12
8. Conclusões .....	17
9. Confidencialidade .....	18
10. Referências Bibliográficas.....	18
11. Laboratórios Participantes.....	19
Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528.....	20
Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528.....	21

## **1. Introdução**

Ensaio de proficiência (EP) é o uso de comparações interlaboratoriais com o objetivo de avaliar a habilidade de um laboratório em realizar um determinado ensaio ou medição de modo competente e demonstrar a confiabilidade dos resultados gerados. Em um contexto geral, o ensaio de proficiência propicia aos laboratórios participantes: avaliação do desempenho e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis; identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Com a crescente demanda por provas regulares e independentes de competência pelos organismos reguladores e clientes, o ensaio de proficiência é relevante para todos os laboratórios que testam a qualidade de produtos. Além do baixo número de provedores de ensaios de proficiência na área de alimentos, os custos cobrados para a participação nestes ensaios principalmente de provedores internacionais, são normalmente muito elevados, o que inviabiliza, em muitos casos, a participação de um laboratório em um número maior de ensaios.

O controle do teor de ferro em farinhas de trigo comercializadas no Brasil é de extrema importância em função dos programas governamentais que incluem o enriquecimento destes alimentos. A legislação que determina a fortificação de farinhas com ferro e ácido fólico é a RDC nº 344, de 13 de dezembro de 2002, da ANVISA/MS.

Assim, a realização de programas de ensaio de proficiência no Brasil é fundamental para o aumento da confiabilidade dos resultados das medições aqui realizadas, trazendo maior confiabilidade aos resultados emitidos, facilitando o comércio internacional e prevenindo barreiras técnicas.

São apresentados neste relatório os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes no Ensaio de Proficiência para Determinação de Elemento Inorgânico em Alimentos - 2ª Rodada Teor de Ferro em Farinha de Trigo, seguindo as diretrizes da [ISO/IEC 17043](#).

## **2. Objetivos**

O objetivo deste Ensaio de Proficiência é fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência nos ensaios de rotina.

- Determinar o teor de ferro total em farinha de trigo, utilizando metodologias de rotina;
- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto;
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas.

### 3. Produção dos Itens de Ensaio

Os procedimentos de amostragem, preparo dos itens de ensaio e análise foram realizados no Laboratório de Contaminantes Inorgânicos do INCQS/FIOCRUZ. A metodologia analítica utilizada nos estudos de homogeneidade e estabilidade segue os requisitos da norma ABNT ISO/IEC 17025 e baseia-se na técnica de espectrometria de absorção atômica com chama.

#### 3.1. Escolha da Matriz

A escolha da matriz para o ensaio de proficiência foi elaborada visando oferecer condições para que os laboratórios nacionais pudessem avaliar a sua competência na determinação de teores de ferro em farinha de trigo tendo em vista a RDC nº 344, de 13 de dezembro de 2002, da ANVISA/MS, onde são estabelecidos limites para a concentração de ferro em farinha de trigo.

#### 3.2. Preparo da Farinha de Trigo

Foi utilizada uma matriz naturalmente contaminada (sem adição de ferro) misturada a uma farinha adicionada de ferro (4,2 mg de ferro por 100g de farinha), obtidas no comércio. Antes do preparo do material foi verificada a presença de ferro nas amostras para posteriormente proceder à mistura visando atingir uma concentração adequada ao ensaio proposto.

#### 3.3. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio

Foram separados aleatoriamente dez itens de ensaio representativos do conjunto preparado para o teste de homogeneidade. A amostra de farinha de trigo de cada item de ensaio foi dividida em duas partes, que foram analisadas de forma independente.

Foi realizado somente o estudo de estabilidade de longa duração. Esta avaliação foi realizada, após o preparo das amostras, no período compreendido entre o envio dos itens de ensaio e o prazo final de recebimento dos resultados pelos laboratórios participantes.

Os testes estatísticos foram feitos segundo a norma [ISO 13528](#) e a [ISO GUIDE 35](#); os resultados obtidos nos testes estão apresentados nos itens [5.1](#) e [5.2](#) deste relatório.

#### 3.4. Envio dos Itens de Ensaio

Para cada laboratório inscrito no *Ensaio de Proficiência para Determinação de Elemento Inorgânico em Alimentos - 2ª Rodada Teor de Ferro em Farinha de Trigo* foram enviados dois itens de ensaio contendo, cada um,  $10 \pm 3$ g de farinha de trigo.

Os itens de ensaio foram enviados aos participantes pelos correios em envelopes aluminizados, rotulados com as seguintes informações: nome do programa, item a ser ensaiado, código da amostra e rodada em questão.

No documento “*Instruções para Armazenamento e Preparo dos Itens de Ensaio*”, disponibilizado na página da internet do EP, os laboratórios encontravam toda a informação de como deveriam proceder com os itens de ensaio.

#### 4. Análise dos Resultados

##### 4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios

Os laboratórios receberam dois itens de ensaio contendo amostra de farinha de trigo e foram orientados a proceder como uma análise de rotina. Além dos resultados analíticos, expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , os laboratórios participantes informaram também a recuperação (%), o limite de detecção e a incerteza, inerentes ao método empregado, através do “*Formulário de Registro de Resultados*”, e outras informações sobre as técnicas e os equipamentos utilizados nos ensaios.

##### 4.2. Estabelecimento dos Valores Designados

As técnicas de estatística robusta são utilizadas para minimizar a influência de resultados extremos sobre estimativas de média e desvio-padrão. Assim, a Coordenação deste Ensaio de Proficiência adotou como valor designado para o teor de ferro, aquele oriundo do cálculo da estatística robusta apresentado no item 5.6 da norma ISO [13528](#), que é uma norma específica de métodos estatísticos para uso em EP por comparações interlaboratoriais. Seguindo os critérios desta norma, o valor designado foi obtido pela média robusta dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes, **que reportaram valores de recuperação do método**, e pelo INCQS, conforme os procedimentos estatísticos descritos no item [4.3.5](#) deste relatório.

##### 4.3. Análise Estatística

Neste tópico estão descritas as análises estatísticas utilizadas para a obtenção do valor designado e sua incerteza, do desvio padrão utilizado na análise da proficiência, para a avaliação da homogeneidade e da estabilidade das amostras, bem como para a avaliação do desempenho dos laboratórios participantes.

###### 4.3.1. Análise de Resíduos

A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade das amostras de farinha de trigo em relação aos valores de referência da concentração de ferro utilizada neste EP. Assim, foram estimadas as variâncias dos valores utilizados na regressão linear, observando-se se o valor de concentração apresentava alguma tendência através da ferramenta estatística de análise de variância (ANOVA). O item de ensaio foi considerado estável quando a inclinação da reta (ou a não linearidade) não foi significativa.

#### 4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio

A norma ISO 13528 (item 4.4, anexo B) foi seguida na avaliação da homogeneidade dos itens de ensaio. Esta norma permite incluir o desvio padrão devido à heterogeneidade das amostras, no desvio padrão de avaliação de proficiência. Um resumo do procedimento estabelecido na norma ISO 13528 para avaliação da homogeneidade dos itens de ensaio é apresentado no Anexo A.

#### 4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência

Nesta rodada de ensaio de proficiência o desvio padrão para avaliação de proficiência dos laboratórios participantes foi calculado como recomendado no item 6.4 da norma ISO 13528, isto é, como proposto originalmente por Horwitz, (Horwitz, 1980), onde a precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio padrão de reprodutibilidade (Equação 1).

$$\sigma_H = 0,02c^{0,8495} \quad (1)$$

onde :  $c$  é o nível de concentração expresso em fração mássica e  $\sigma_H$  é o desvio padrão de Horwitz.

Adotando-se as modificações propostas por Thompson (Thompson, 2000) onde se leva em consideração os níveis de concentração do analito expressos em fração mássica, conforme as Equações 2, 3 e 4:

$$\sigma_H = 0,22c, \text{ se } c < 1,2 \times 10^{-7} \quad (2)$$

$$\sigma_H = 0,02c^{0,8495}, \text{ se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \quad (3)$$

$$\sigma_H = 0,1c^{0,5}, \text{ se } c > 0,138 \quad (4)$$

onde :  $c$  é o nível de concentração expresso em fração mássica e  $\sigma_H$  é o desvio padrão de Horwitz modificado.

#### 4.3.4. Índice z

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, o índice z (z-score, medida da distância relativa do resultado da medição do laboratório em relação ao valor designado do ensaio de proficiência) foi calculado de acordo com a Equação 5.

$$z = \frac{x_i - x^*}{\sigma_H} \quad (5)$$

Onde  $x_i$  representa o valor do laboratório participante,  $x^*$  representa o valor designado (média robusta) e  $\sigma_H$  o desvio padrão de Horwitz.

A interpretação do valor do **índice z** está descrita abaixo:

$|z| \leq 2$  - Resultado satisfatório

$2 < |z| < 3$  - Resultado questionável

$|z| \geq 3$  - Resultado insatisfatório

#### 4.3.5. Análise Robusta

Nesta rodada o valor designado ( $x^*$ ) e sua incerteza foram calculados através da análise robusta (ISO 13528), documento complementar à ISO/IEC 17043. Os dois itens de ensaio enviados aos laboratórios, apesar de provenientes de um único lote, foram tratados de forma independente para possibilitar a avaliação estatística adequada. O procedimento adotado no cálculo do valor designado e de sua incerteza é descrito no Anexo B.

## 5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio

### 5.1. Avaliação da Homogeneidade

Para o teste de homogeneidade foram separados, aleatoriamente, 10 itens de ensaio contendo, amostras representativas da farinha de trigo preparada. Para cada item de ensaio foram realizadas duas análises completas, utilizando em cada uma 0,5g de amostra, produzindo dois resultados (A e B), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados gerados no teste de homogeneidade, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

Identificação da Amostra	[Ferro]	
	A	B
1	45,6	51,0
2	51,4	47,6
3	51,1	53,9
4	50,0	52,7
5	51,9	54,6
6	52,5	55,4
7	51,0	47,8
8	48,3	50,0
9	47,4	49,5
10	51,7	47,0

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise estatística do estudo de homogeneidade para a concentração de Ferro.

Tabela 2: Sumário das análises estatísticas para o estudo de Homogeneidade, em  $(\text{mg.kg}^{-1})$ .

Analito	Média	$\hat{\sigma}^{(1)}$	$0,3 \hat{\sigma}$	$S_x$	$S_w$	$S_s$	Resultado
[Ferro]	50,5	4,48	1,34	2,08	2,40	1,20	Suficientemente homogêneo

(1) Desvio padrão de Horwitz (modificado por Thompson), correlacionado a concentração média das vinte amostras

Os resultados da Tabela 2 demonstram que os itens de ensaio se apresentaram suficientemente homogêneos para o Ensaio de Proficiência, considerando uma massa de amostra igual ou superior a 0,5g.

## 5.2. Avaliação da Estabilidade

### 5.2.1. Estabilidade de Armazenamento

A estabilidade das amostras armazenadas em geladeira (+/- 5°C), quanto a flutuações temporais na concentração do Ferro, foi avaliada no decorrer do EP (Tabela 3). A avaliação foi realizada utilizando-se a análise de resíduos da regressão linear. Os itens de ensaio foram considerados suficientemente estáveis para a finalidade deste Ensaio de Proficiência (Tabela 4).

Tabela 3: Dados gerados no teste de estabilidade de armazenamento, em mg.kg<sup>-1</sup>.

Dias	[Ferro]	
	A	B
0	44,2	41,6
45	44,5	50,1
58	56,8	51,7
73	48,6	52,1
100	57,6	56,1
112	54,6	55,3
122	47,6	49,0
160	52,5	49,0

Tabela 4: Análise de regressão para a [Ferro] em farinha de trigo, em mg.kg<sup>-1</sup>.dias<sup>-1</sup>.

Analito	Coeficiente Angular	Erro padrão	Intervalo de confiança		Resultado
			Inferior	Superior	
[Ferro]	0,04705	0,03179	-0,03074	0,12485	Estável

### 5.2.2. Estabilidade de Transporte

Dados<sup>1</sup> de Itens de Ensaio preparados para rodadas anteriores indicam que os mesmos são estáveis à temperatura ambiente por mais de 300 dias.

## 6. Atribuição dos Valores Designados

O valor designado relativo à [Ferro] empregada neste ensaio de proficiência foi calculado segundo procedimento estatístico descrito no item 4.3.5 deste relatório; a incerteza do valor designado foi calculada de acordo com o que estabelece o item 5.6.2 da norma ISO 13528; o desvio padrão para avaliação de proficiência foi obtido pelas equações modificadas baseadas no modelo de *Horwitz*, conforme o item 4.3.3. O valor designado, a incerteza combinada, o fator de abrangência e a incerteza expandida, seu respectivo desvio padrão e a razão de *Horwitz* estão apresentados na Tabela 5.

<sup>1</sup> Ver: Relatório final do EP ING 01/11 em [www.incqs.fiocruz.br/ep](http://www.incqs.fiocruz.br/ep)

Tabela 5: Valores designados e desvios padrão, em mg.kg<sup>-1</sup>.

Analito	Valor Designado <sup>(1)</sup>	u <sub>c</sub> (VD)	k	U (VD)	Desvio Padrão (σ <sub>H</sub> )	HorRat (s*/σ <sub>H</sub> ) <sup>(2)</sup>
[Ferro]	49,9	4,2	2,25	9,5	4,4	2,6

(1) Os laboratórios ING 02/075 e 02/097 não tiveram seus resultados computados no cálculo do Algoritmo A pois não atenderam aos requisitos estipulados no item do protocolo.

(2) Parâmetro associado à qualidade do desvio padrão e a dispersão dos resultados do ensaio de proficiência. Para maiores informações, ver *Horwitz e Albert* (2006)

Como a incerteza combinada do valor designado foi maior que  $0,3\sigma_H$ , esta **NÃO** deve ser negligenciada.

## 7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

### 7.1. Laboratórios Participantes

Oito laboratórios se inscreveram na 2ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Inorgânicos em Alimentos – Ferro em Farinha de Trigo, e sete (87,5 %) dos participantes enviaram os resultados dos dois itens de ensaio.

Dos laboratórios participantes que enviaram resultados, dois (28,6 %) são acreditados na norma ISO/IEC 17025 nesta análise e um (14,3 %) está em fase de acreditação. A grande maioria dos participantes, seis (85,7 %), utilizou metodologia analítica validada para a análise em questão e todos utilizam esta análise na rotina do laboratório.

Os Laboratórios Centrais de Saúde Pública (LACENs) responderam por 57,1 % da participação (4 laboratórios). Dois laboratórios privados e outro governamental completam a [lista de participantes](#).

### 7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes

Os dados reportados pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na ISO/IEC 17043. A [Tabela 6](#) apresenta os resultados dos laboratórios para a análise do teor de ferro, a exatidão, o limite de quantificação, a incerteza expandida e as técnicas de análise utilizada pelos laboratórios participantes.

O gráfico da dispersão dos resultados dos laboratórios participantes, para a concentração de ferro, encontra-se na [Figura 1](#). Neste gráfico a linha central representa o valor designado e as linhas pontilhadas em azul a incerteza expandida do valor designado. Lembramos, mais uma vez, que os dois itens são provenientes de um único lote.

Tabela 6: Rep. = Umidade<sup>1</sup> (%), Replicata (mg.kg<sup>-1</sup>), Limite de Quantificação (LOQ; mg.kg<sup>-1</sup>), Incerteza expandida (U; %) e Exatidão (%).

Sumário dos Resultados - Ferro em Farinha de Trigo														
Laboratório	Equipamento	Item de Ensaio 1					Item de Ensaio 2					LOQ	U	Exatidão
		#	Umidade	Rep. 1	Rep. 2	Média	#	Umidade	Rep. 1	Rep. 2	Média			
ING 02/004	ICP OES	13	-	39,89	37,27	<b>38,6</b>	76	-	39,18	39,28	<b>39,2</b>	0,5	5	94
ING 02/007	AA-Chama	30	1,63	37,58	35,63	<b>36,61</b>	37	1,81	41,13	40,99	<b>41,06</b>	2,5	6,50	102,15
ING 02/016 <sup>2</sup>	AA-Chama	22	3,73	47,55	46,18	<b>48</b>	24	2,88	46,50	58,07	<b>52,2</b>	7	2,8 e 6,6	99,87
ING 02/019	ICP OES	48	0,9	75,6	79,0	<b>77,3</b>	75	0,8	82,5	84,4	<b>83,5</b>	0,2	0,5	98
ING 02/034	AA-Chama	08	0,53	57,17	57,00	<b>57,11</b>	87	1,32	49,27	48,98	<b>49,13</b>	4,30	-	98 e 90
ING 02/075	UV-vis	26	-	42,1	42,3	<b>42,20</b>	53	-	44,0	43,7	<b>43,85</b>	-	-	-
ING 02/097	AA-Chama	51	1,42	42,03	43,65	<b>42,84</b>	67	1,90	31,64	32,28	<b>31,96</b>	0,1	-	91,2
INCQS	AA-Chama	-	1,7	<b>50,1</b>			-	1,7	<b>50,9</b>			0,5	1,9	95,0

1 – Umidade média

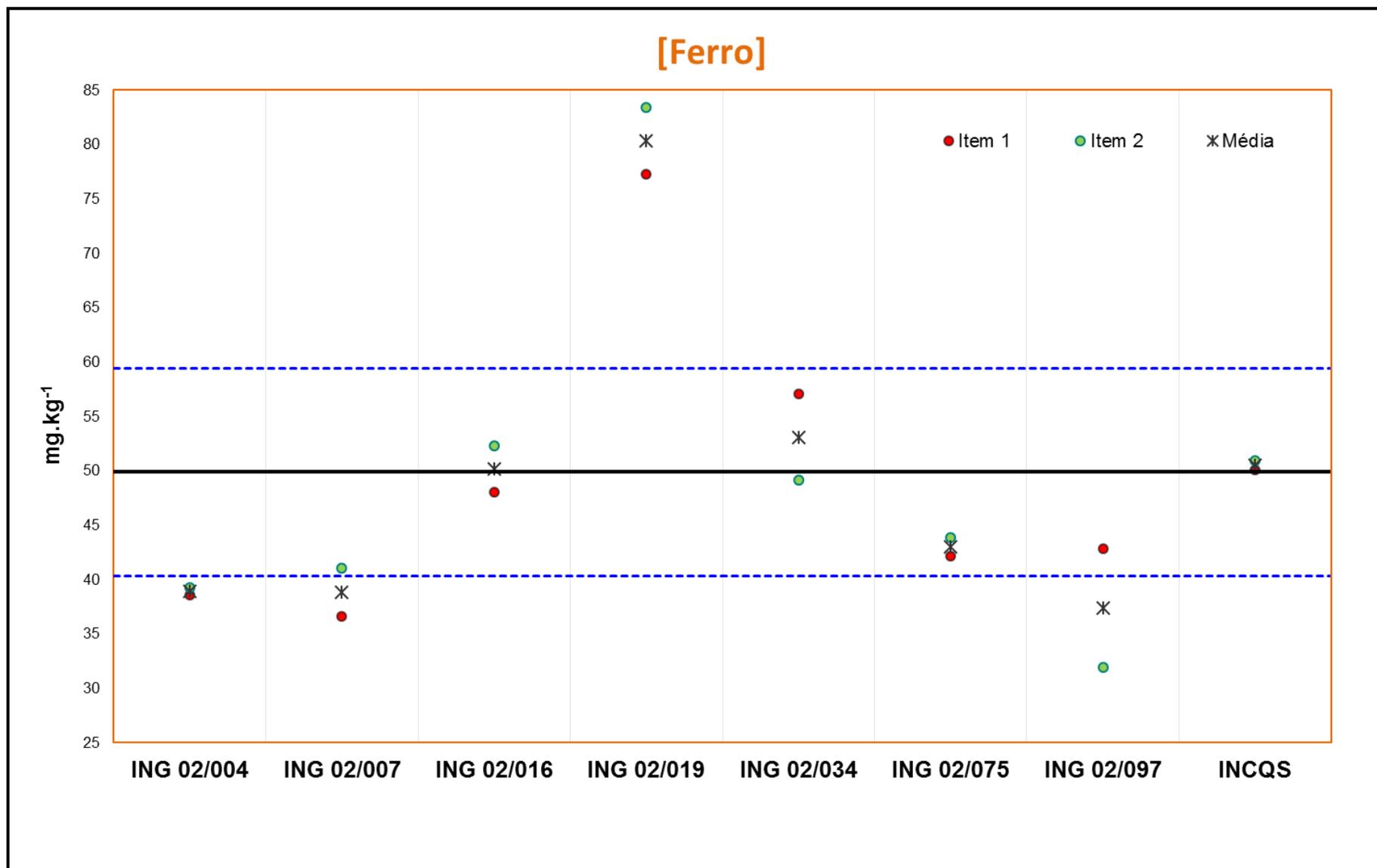
2 – Reportou três replicatas: para o item #22 → 50,33 e para o item #24 → 52,43

ICP – OES → Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

AA – Chama → Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

UV – vis → Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

Figura 1: Dispersão dos resultados da [Ferro] em Farinha de Trigo



### 7.3. Considerações Sobre as Metodologias de Análise

Nesta rodada de EP os laboratórios foram orientados a reportarem também alguns parâmetros relativos à validação do método empregado. Assim pela análise do sumário dos resultados (Tabela 6), podemos considerar o seguinte:

#### 7.3.1. Método e Informações Sobre a Metodologia

Somente um dos laboratórios participantes não tem a metodologia validada e dois laboratório são acreditados na ISO 17025 para esta análise. É extremamente importante se concluir todas as etapas de validação de um método analítico, para que o laboratório possa ter total controle metrológico sobre os seus resultados.

Os laboratórios que utilizaram a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado não obtiveram resultados satisfatórios, contudo isto não deve ser um problema intrínseco a técnica, visto que um dos laboratórios obteve resultados abaixo do valor designado e o outro acima. Por outro lado, a espectrometria apresentou resultados bastante satisfatórios.

#### 7.3.2. Incerteza

Quatro dos sete laboratórios reportaram a incerteza dos seus resultados. Contudo algumas foram subestimadas, visto que estão menores que o coeficiente de variância das análises reportadas.

### 7.4. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes e do INCQS, expressa através do índice z (Equação 5), está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Valores do índice z obtidos pelos laboratórios participantes e pelo INCQS.

Código do Laboratório	[Ferro]			
	Item 1	índice z	Item 2	índice z
ING 02/004	13	-2,5	76	-2,4
ING 02/007	30	-3,0	37	-2,0
ING 02/016	22	-0,4	24	0,6
ING 02/019	48	6,2	75	7,6
ING 02/034	08	1,6	87	-0,2
ING 02/075	26	-1,7	53	-1,4
ING 02/097	51	-1,6	67	-4,0
INCQS	H <sub>A</sub>	0,1	H <sub>B</sub>	0,2

H<sub>A</sub>=Valor médio da homogeneidade, replicata A; H<sub>B</sub>=Valor médio da homogeneidade, replicata B; Azul = resultado questionável, Vermelho = resultado insatisfatório.

As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados de índice z obtidos pelos laboratórios participantes para a [Ferro], nos itens de ensaio 1 e 2.

Como os dois itens de ensaio enviados a cada laboratório eram provenientes de um único lote, era esperado que os resultados **dentro de um mesmo laboratório** fossem o mais concordante possível, visto que a homogeneidade foi considerada adequada.

Assim, a Figura 4 apresenta um gráfico de dispersão semelhante ao de *Youden*, onde podem ser verificados os erros sistemáticos e/ou aleatórios contribuintes para os resultados do índice z. A área demarcada em pontilhado azul é a dos dois resultados satisfatórios, a área entre o azul e o pontilhado em amarelo a dos dois resultados questionáveis e a fora do pontilhado amarelo, a dos dois resultados insatisfatórios. Quanto mais próximo da linha vermelha diagonal, e afastado do centro, maiores os erros sistemáticos.

Figura 2: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a [Ferro], item 1.

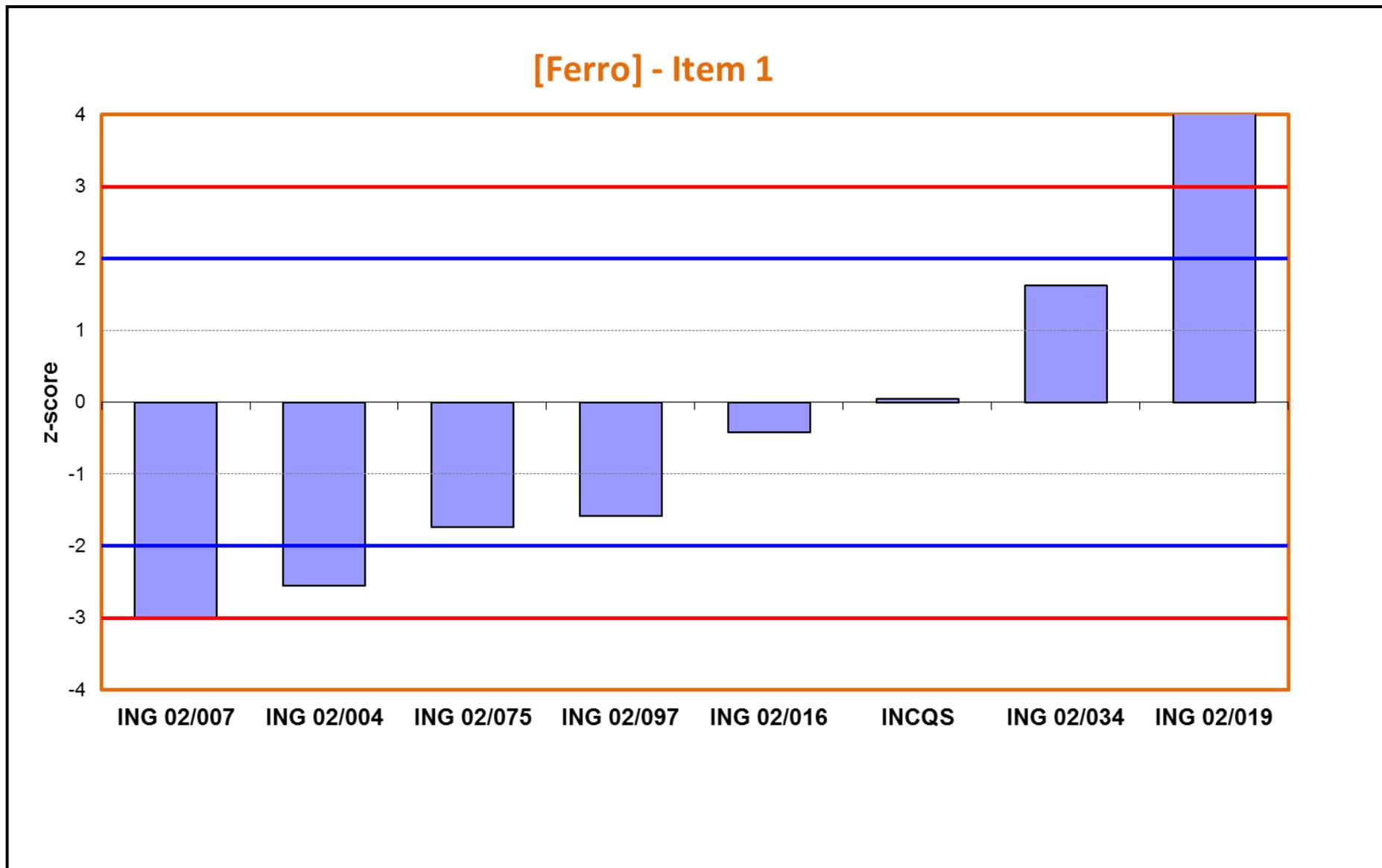


Figura 3: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a [Ferro], item 2.

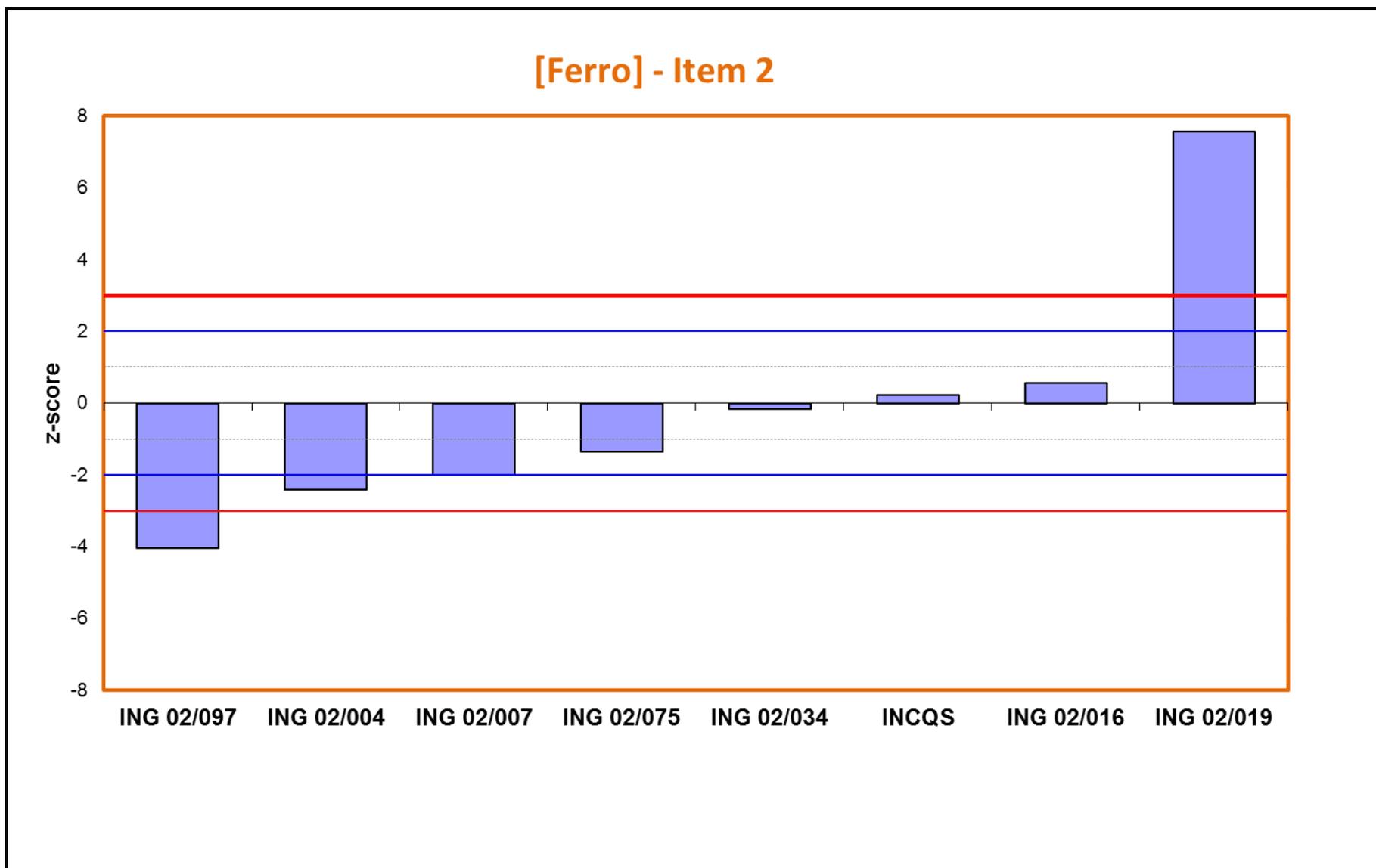
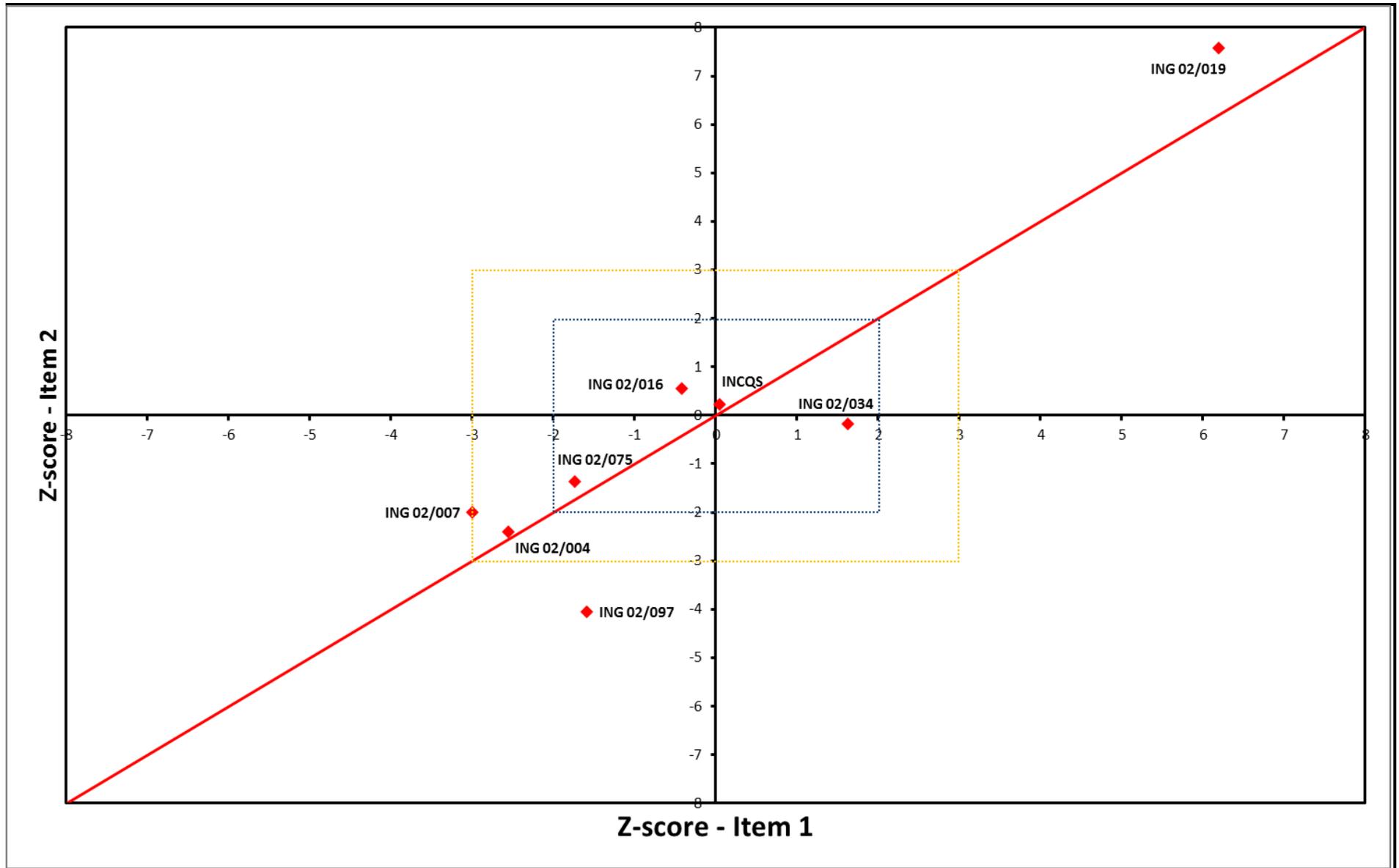


Figura 4: Gráfico semelhante ao de Youden dos laboratórios participantes para [Ferro].



Assim, de acordo com os resultados obtidos, quatro dos sete laboratórios participantes obtiveram resultados questionáveis ou insatisfatórios para, pelo menos, um dos itens analisados. De um total de quatorze resultados reportados, 57,1 % foram considerados satisfatórios (oito resultados), 14,3% foram considerados questionáveis (dois resultados), e 28,6% insatisfatórios (quatro resultados).

Os laboratórios **ING 02/004, 02/007 e 02/019** apresentaram os dois resultados dos itens de ensaio concordantes, porém próximos a diagonal do gráfico da figura 4. Isto indica boa repetitividade e, possivelmente, erro sistemático do método.

Os laboratórios **ING 02/034 e 02/097** apresentaram resultados discrepantes, entre os valores de z-score dos dois itens de ensaio enviados, e pode ser indício de baixa repetitividade (ou precisão intermediária) do método.

Lembramos que o [índice z](#) é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório participante fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

## **8. Conclusões**

A análise criteriosa dos dados gerados neste EP sugere:

- Desempenho dos laboratórios: pode-se considerar como ruim, uma vez que apenas três (42,9 %) dos laboratórios participantes obtiveram ambos os resultados satisfatórios;
- Preenchimento do formulário: a maioria dos laboratórios preencheu o mesmo conforme estabelecido, contudo, alguns campos importantes ainda foram deixados em branco prejudicando a avaliação dos resultados;
- Ações corretivas: Para os laboratórios que obtiveram resultados insatisfatórios ou questionáveis, ações corretivas devem ser adotadas para o aprimoramento das suas medições, particularmente quando resultados insatisfatórios foram também obtidos em rodada anterior desse EP. Uma avaliação detalhada, desde o recebimento do material e seu armazenamento, até o preenchimento do Formulário para Registro dos Resultados, e a avaliação de todos os passos da metodologia de análise, serão importantes para a identificação dos pontos críticos.

Finalmente, é importante ressaltar que o estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

## 9. Confidencialidade

Os resultados deste Ensaio de Proficiência são confidenciais, isto é, cada laboratório é identificado por código individual que é conhecido apenas por ele e pela Coordenação deste Ensaio de Proficiência. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo INCQS respeitando-se a confidencialidade dos laboratórios.

## 10. Referências Bibliográficas

ABNT ISO/IEC 17025. Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração, **2005**.

ABNT ISO GUIA 35 – Materiais de Referência – Princípios Gerais e Estatísticos para Certificação., **2012**.

ABNT NBR ISO/IEC 17043. “Avaliação de Conformidade — Requisitos Gerais para Ensaio de Proficiência.” Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **2011**.

BRASIL, ANVISA. Resolução – RDC nº 344 de 13 de dezembro de 2002. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, **2002**.

Horwitz, W; Albert, R; “The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision”; *J. Assoc. off AOAC International*.; 89(4); 1095-1109; **2006**.

Horwitz, W; Kamps, L.R; Boyer, K.W; “Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents”; *J. Assoc. off Anal. Chem.*; 63(6); 1344-1354; **1980**.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Fundamentais e Gerais de Termos Associados (VIM 2012). Duque de Caxias, Rio de Janeiro, **2012**.

International Organization for Standardization – ISO 13528 - Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. **2005**.

Thompson, M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. (DOI: [10.1039/b000282h](https://doi.org/10.1039/b000282h)) *Analyst*, 125, 385-386, **2000**.

## 11. Laboratórios Participantes

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na [Tabela 8](#).

Tabela 8: Laboratórios participantes da 2ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Inorgânicos em Alimentos – Ferro em Farinha de Trigo.

Instituição
<b>Centro de Qualidade Analítica</b> Laboratório de Cromatografia
<b>Fundação Ezequiel Dias – FUNED</b> Laboratório de Contaminantes Metálicos
<b>Instituto Adolfo Lutz – IAL</b> Núcleo de Química, Física e Sensorial
<b>Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL</b> Inorgânicos
<b>Laboratório Central do Estado de Santa Catarina – LACEN – SC</b>
<b>Laboratório Central do Estado do Pará – LACEN – PA</b> Setor de Análises Espectroanalíticas e Cromatográficas
<b>SFDK Laboratório de Análise de Produtos LTDA</b>

- Total de participantes: 7 laboratórios
- O código de cada participante **não** está associado à ordem da lista de participantes.

## Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528

Primeiramente, seleciona-se aleatoriamente um número  $g$  (onde  $g \geq 10$ ) de amostras do lote de itens de ensaio preparado retiram-se duas porções de teste de cada item de ensaio e realizam-se as análises de todas as porções ( $2g$ ) de forma aleatória, completando-se todas as séries de medição sob condições de repetitividade.

Calcula-se a média,  $x_{t..}$ , entre as duas porções de teste ( $x_{t,1}$  e  $x_{t,2}$ ), para cada amostra, e em seguida, calcula-se a média geral,  $\bar{X}$ , definida como a média das médias de cada amostra. A partir destes valores, calcula-se o desvio padrão das médias das amostras,  $s_x$ , conforme a Equação 1 e as diferenças entre as porções de teste,  $w_t$ , também para cada amostra, a partir da Equação 2.

$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t..} - \bar{X})^2 / (g - 1)} \quad (1)$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}| \quad (2)$$

A partir dos valores definidos acima, calcula-se o desvio padrão dentro das amostras  $s_w$  e o desvio padrão entre as amostras  $s_s$ , conforme as Equações 3 e 4, a seguir:

$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)} \quad (3)$$

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)} \quad (4)$$

As amostras podem ser consideradas adequadamente homogêneas para este ensaio de proficiência, se for atendido o critério definido na Equação 5:

$$s_s \leq 0,3\hat{s} \quad (5)$$

onde,  $\hat{s}$  é o desvio padrão alvo, obtido através da equação de *Horwitz* (4.3.3), da concentração média do analito no estudo de homogeneidade.

Caso este critério não seja alcançado, a norma ISO 13528 permite ainda a inclusão da variação existente entre as amostras, no desvio padrão para avaliação de proficiência, conforme a Equação 6:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + s_s^2} \quad (6)$$

Esta inclusão permite que possíveis variações na homogeneidade entre os itens de ensaio com relação aos valores de concentração, não influenciem diretamente na avaliação de desempenho do laboratório participante do EP. Contudo, inicialmente deve ser verificada a possibilidade de melhorias no processo de preparo das amostras.

## Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528

A Norma ISO 13528 é um documento complementar à ISO GUIA 43 e fornece os métodos estatísticos a serem empregados nos ensaios de proficiência. Este documento descreve a análise robusta envolvendo o emprego da estimativa do algoritmo A para o cálculo do valor designado e do desvio padrão. Neste EP, somente o valor designado foi calculado através da análise robusta, sendo o desvio padrão estimado através das equações derivadas do modelo geral de *Horwitz* (4.3.3).

Inicialmente, todos os valores objetos da análise (valores enviados pelos laboratórios participantes e pelo INCQS) foram colocados em ordem crescente. A seguir, foram calculados os valores da mediana de  $x_i$  ( $x^*$ ) e do desvio padrão ( $s^*$ ), conforme as Equações 1 e 2.

$$x^* = \text{medianade } x_i \quad (1)$$

$$s^* = 1,483 \times \text{med} |x_i - x^*| \quad (2)$$

Onde: *med* é a mediana;  $x_i$  valor de concentração reportado pelo laboratório.

Em seguida, foi calculado o valor de  $F_i$ , segundo a Equação 3, e a partir da estimativa de  $F_i$ , calculou-se o novo valor inferior (concentração inferior), e o novo valor superior (concentração superior), através das Equações 4 e 5.

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

$$\text{Novo Valor Superior} = x^* + F_i \quad (4)$$

$$\text{Novo Valor Inferior} = x^* - F_i \quad (5)$$

Os novos valores, superior e inferior, foram comparados a cada um dos resultados individuais dos laboratórios participantes, e os que estavam acima do valor superior ou abaixo do valor inferior foram descartados, ou seja, foram considerados valores dispersos ou discrepantes e substituídos pelos novos valores superiores e inferiores. Este procedimento compreende a um ciclo ou **Ciclo 0**.

Iniciou-se um novo ciclo, a partir do cálculo da média robusta ( $x^*$ )<sup>2</sup> e do desvio padrão ( $s$ ) dos novos valores encontrados, e a seguir calculou-se o novo desvio padrão robusto ( $s^*$ )<sup>3</sup>. O novo valor de  $s^*$  foi calculado pela Equação 6:

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

<sup>2</sup> Na ISO 13528 quando se inicia o **Ciclo 1**,  $x^*$  passa a ser denominado como média robusta, uma vez que advém de um algoritmo robusto.

<sup>3</sup> Na ISO 13528 quando se inicia o **Ciclo 1**,  $s^*$  passa a ser denominado como desvio padrão robusto, uma vez que advém de um algoritmo robusto.

Em seguida, calculou-se novamente o valor de  $F_i$ , os novos valores superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas Equações 3, 4 e 5, sendo os valores discrepantes substituídos pelos novos limites. Este procedimento corresponde a outro ciclo ou **Ciclo 1**.

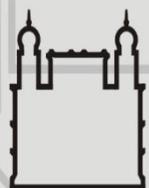
O ciclo é reiniciado até o momento em que os valores da nova média robusta ( $x^*$ ) e do novo desvio padrão robusto ( $s^*$ ) convergirem, ou seja, até que não haja nos ciclos, diferença entre eles. Neste momento o ciclo é finalizado e os novos valores de  $x^*$  e  $s^*$ , que são os valores da média robusta (valor designado do EP) e do desvio padrão robusto.

Para a incerteza do valor designado, foi adotada a fórmula apresentada no item 5.6.2 da norma ISO 13528, específica para valores designados obtidos a partir do algoritmo A.

A incerteza padrão foi calculada pela Equação 7:

$$u_{VD} = 1,25 \times s^* / \sqrt{p} \quad (7)$$

Onde,  $s^*$  é o desvio padrão robusto e  $p$  é o número de itens de ensaio analisado pelos laboratórios.



**FIOCRUZ**



**INCQS**

**FIOCRUZ** - Fundação Oswaldo Cruz  
**INCQS** - Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde

---

Av. Brasil 4365 • Manguinhos • CEP 21040 900  
Rio de Janeiro • RJ • Brasil  
[www.incqs.fiocruz.br](http://www.incqs.fiocruz.br)