

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

**Ensaio de Proficiência para Determinação
de Resíduos de Agrotóxicos em
Hortifrutigranjeiros – 16ª Rodada
Matriz Banana**

Rodada EP AGR 16/22



Ministério da Saúde
FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz



INCQS



**Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos
em Hortifrutigranjeiros 16ª Rodada – Matriz Banana**

RELATÓRIO FINAL – Revisão 01

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

Margarita Corrales – Secretária *ex officio* da RILAA (*ad hoc*)

- COMITÊ TÉCNICO

Angélica Castanheira de Oliveira

Lucia Helena Pinto Bastos

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso

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

SUMÁRIO

1. Introdução	3
2. Objetivos.....	4
3. Produção dos Itens de Ensaio.....	4
3.1. Escolha da Matriz	4
3.2. Preparo da polpa de banana.....	4
3.3. Fortificação da Matriz	4
Tabela 1: Padrões e concentrações teóricas de agrotóxicos utilizados no preparo das soluções.....	5
3.4. Faixa de Valores Esperados.....	5
3.5. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio	5
3.6. Envio dos Itens de Ensaio.....	5
4. Análise dos Resultados.....	6
4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios.....	6
4.2. Estabelecimento dos Valores Designados	6
4.3. Análise Estatística.....	6
4.3.1. Avaliação da Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	6
4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio.....	6
4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência	7
4.3.4. Índices z e z'	7
4.3.5. Análise Robusta.....	8
5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio	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 os Métodos de Análise	12
7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS	12
7.3.2. Parâmetros da Quantificação	12
7.3.3. Método de Extração e <i>Clean-up</i>	12
7.3.4. Materiais de Referência/ Padrões Utilizados.....	13
7.4. Cálculo do Índice z	13
7.5. Agrotóxico que Não Teve Valor de Consenso	20
7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Resíduos de Agrotóxicos Analisados..	20
7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios	29
7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios	29
8. Conclusões e Comentários	29
9. Confidencialidade.....	29
10. Modificações em Relação a Versão Anterior	30
11. Referências Bibliográficas.....	30
Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528.....	31
Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528	32
Anexo C – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 325).....	34

1. Introdução

Ensaio de proficiência (EP) é o uso de comparações interlaboratoriais com o objetivo de avaliar a habilidade de um laboratório 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 monitoramento dos níveis residuais de agrotóxicos em produtos hortifrutigranjeiros permite aos produtores e autoridades ligadas a saúde pública avaliar a qualidade das práticas agrícolas em uso no país e os agravos à saúde decorrentes do consumo daqueles alimentos, bem como a implementação de medidas preventivas e de controle voltadas para a proteção do meio ambiente e da saúde da população. Por ser muito elevado o número de agrotóxicos presentemente utilizados na produção de alimentos, por serem encontrados resíduos de agrotóxicos nos alimentos em concentrações da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$, e por estarem presentes em uma grande variedade de matrizes, a identificação e a quantificação destas substâncias nos alimentos demanda o emprego de técnicas analíticas complexas. É crescente a exigência no mercado internacional, de níveis cada vez mais reduzidos, de resíduos de agrotóxicos, em hortifrutigranjeiros.

A realização de programas de ensaio de proficiência voltados para a determinação analítica de resíduos de agrotóxicos em alimentos produzidos no Brasil, portanto, é imprescindível 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.

Visando a promoção da saúde e em apoio a maior competitividade da agroindústria nacional, o INCQS promoveu o Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros, 16ª Rodada – Matriz Banana, seguindo as diretrizes da [ABNT ISO/IEC 17043](#), apresentando neste relatório os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes.

2. Objetivos

O objetivo deste Ensaio de proficiência é fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência nos ensaios de identificação de resíduos de agrotóxicos em polpa de banana. Este EP também poderá contribuir para:

- Identificar e quantificar os resíduos de agrotóxicos presentes em polpa de banana usando o método analítico de rotina utilizado no laboratório;
- Promover o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto e
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas.

3. Produção dos Itens de Ensaio

Os procedimentos de preparo dos itens de ensaio e as análises foram realizados no Departamento de Química/Setor de Resíduos e Contaminantes/Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos do INCQS/FIOCRUZ. As análises dos itens de ensaio para as avaliações de homogeneidade e estabilidade foram realizadas segundo os requisitos da norma [ABNT ISO/IEC 17025](#) para a análise de resíduos de agrotóxicos em hortifrutigranjeiros.

3.1. Escolha da Matriz

A banana foi escolhida por ser um hortifrutigranjeiro de uso e produção nacional e ainda não ter sido incluída pela COR em nenhum EP da área de multirresíduos de agrotóxicos.

3.2. Preparo da polpa de banana

As amostras de banana foram adquiridas e avaliadas quanto à viabilidade de uso para a fortificação com os agrotóxicos selecionados para o estudo. Buscou-se uma matriz a mais isenta possível da presença de resíduos de agrotóxicos.

As amostras foram cortadas, trituradas em liquidificador e parte da polpa assim produzida, após homogeneização, foi separada e congelada para ser utilizada como amostra não fortificada. A polpa restante foi fortificada com os agrotóxicos selecionados ([Tabela 1](#)), homogeneizado e dividido em alíquotas de $45 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$, as quais foram transferidas para frascos de vidro com tampa de rosca, previamente rotulados. Cada frasco contendo a polpa passou a representar um item de ensaio e foram armazenados em *freezer* ($< -10 \text{ }^\circ\text{C}$) até o momento de serem enviados aos laboratórios participantes.

3.3. Fortificação da Matriz

As soluções de agrotóxicos para fortificação da matriz foram preparadas, segundo as Boas Práticas de Laboratório, a partir dos padrões de agrotóxicos listados na [Tabela 1](#). As soluções foram preparadas utilizando os padrões listados, em solvente orgânico grau cromatográfico. Os agrotóxicos foram escolhidos em função da frequência com que tem sido observado em programas de monitoramento oficiais e alguns com indicação de uso à cultura.

Tabela 1: Padrões e concentrações teóricas de agrotóxicos utilizados no preparo das soluções.

Agrotóxicos [Concentração] $\mu\text{g kg}^{-1}(\text{ng g}^{-1})$		
Carbendazim [29,4]	Fenpropatrina 34,0]	Pirimetanil [56,5]
Cipermetrina [46,5]	Flutriafol [24,8]	Tiabendazol [186,7]
Epoconazol [50,7]	Lambda-cialotrina [62,9]	Tiofanato metílico [34,8]

3.4. Faixa de Valores Esperados

As concentrações nominais teóricas finais dos agrotóxicos adicionados à polpa de banana estão apresentadas na [Tabela 1](#).

Lembramos que os agrotóxicos foram adicionados em uma matriz e que a perda ou diminuição dos valores teóricos é esperada para algumas substâncias, **não sendo este o valor designado** para o Ensaio de Proficiência.

3.5. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio

Foram separados aleatoriamente cinco itens de ensaio representativos do conjunto preparado para o teste de homogeneidade. A amostra de polpa de banana de cada item de ensaio foi dividida em duas partes e analisadas de forma independente.

Para o estudo de estabilidade, os itens de ensaio contendo a polpa de banana reservados para este estudo, foram avaliados em nove períodos diferentes¹, compreendidos entre o preparo do item de ensaio pelo INCQS e após a data final de entrega dos resultados pelos laboratórios participantes.

Os testes estatísticos foram feitos segundo a norma [ISO 13528](#) e a [ISO GUIA 35](#).

Os resultados obtidos nos testes estão apresentados no [item 5](#) deste relatório.

3.6. Envio dos Itens de Ensaio

Para cada [laboratório inscrito](#) na 16ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Banana foram enviados dois itens de ensaio contendo, cada um, cerca de $45 \pm 5\text{g}$ da polpa de banana congelada: um frasco com amostra não fortificada (isenta dos agrotóxicos adicionados) e um outro com amostra fortificada. Os frascos foram armazenados em *freezer* ($< -10\text{ °C}$) até o momento em que foram enviados aos laboratórios participantes. O envio aos laboratórios foi realizado por via aérea, em caixa de isopor, devidamente lacrada, contendo gelo seco.

O envio aos laboratórios estrangeiros foi realizado pela Rede Interamericana de Laboratórios de Análise de Alimentos – RILAA e ocorreu de forma a garantir a integridade do item de ensaio. Os itens de ensaio foram distribuídos aos participantes em frascos rotulados com as seguintes informações: nome do programa, item a ser ensaiado, código da amostra e rodada.

¹ Início em 24/05/2022 e término em 01/08/2022.

4. Análise dos Resultados

4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios

Os laboratórios receberam dois itens de ensaio contendo amostra e foram orientados a proceder como em análise de amostra de rotina. Além dos resultados analíticos, expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ng g^{-1}), os laboratórios participantes informaram também a recuperação (%), o limite de detecção e o limite de quantificação, referentes ao método empregado. As informações foram descritas no Formulário de Registro de Resultados; informações sobre as técnicas e os equipamentos utilizados também foram solicitadas.

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 cada agrotóxico, aquele oriundo do cálculo da estatística robusta apresentado no item 7.7 da norma [ISO 13528](#), norma específica de métodos estatísticos para uso em EP por comparações interlaboratoriais. Seguindo os critérios desta norma, os valores designados foram obtidos pela média robusta dos resultados emitidos por todos os laboratórios participantes, **que reportaram valores de recuperação dentro dos limites estabelecidos pelo SANTE² (2022)** e não cometeram erros grosseiros na expressão do resultado, 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 avaliação da homogeneidade e da estabilidade das amostras, para a obtenção dos valores designados e suas incertezas, do desvio padrão utilizado na avaliação dos laboratórios ([desvio padrão de Horwitz](#)), bem como para a avaliação do desempenho dos laboratórios participantes.

4.3.1. Avaliação da Estabilidade dos Itens de Ensaio

A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade das amostras de polpa de banana em relação aos valores das concentrações dos agrotóxicos utilizados neste EP. Assim, foram estimadas as variâncias dos valores utilizados na regressão linear, observando-se se estes apresentavam alguma tendência. Isto foi realizado utilizando a ferramenta estatística de análise de variância (ANOVA), seguindo o recomendado na [ABNT ISO GUIA 35](#). Os agrotóxicos foram considerados estáveis quando a inclinação da reta não foi significativa.

4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio

A norma [ISO 13528](#) (item 6.1, anexo B) foi seguida na avaliação da homogeneidade dos itens de ensaio. A norma em questão permite incluir o desvio padrão devido à heterogeneidade e instabilidade das amostras, no desvio padrão de avaliação de proficiência (*Horwitz*) caso estas não se mostrem suficientemente homogêneas ou

² Recuperação na faixa de 70-120%

estáveis. Um resumo do procedimento estabelecido na norma [ISO 13528](#) para avaliação da homogeneidade dos itens de ensaio é apresentado no [Anexo A](#) deste relatório.

4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência

Nesta rodada de EP o desvio padrão para avaliação de proficiência dos laboratórios participantes foi calculado como recomendado no item 8.4 da norma [ISO 13528](#), isto é, como proposto originalmente por [Horwitz](#), onde a precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio padrão de reprodutibilidade (Equação 1), onde: σ_H é o desvio padrão de [Horwitz](#) e c é o nível de concentração expresso em fração mássica.

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

Adotando-se as modificações propostas por [Thompson](#) onde são levados em consideração os níveis de concentração do analito expressos em fração mássica, conforme as Equações. 2, 3 e 4, onde σ_H é o desvio padrão de [Horwitz](#) e c é o nível de concentração expresso em fração mássica.

$$\sigma_H = 0,02 \times c, \text{ se } c < 1,2 \times 10^{-7} \quad (\text{Equações. 2})$$

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

$$\sigma_H = 0,02 \times c^{0,5}, \text{ se } c > 0,138 \quad (\text{Equações. 4})$$

4.3.4. Índices z e 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, onde x_i representa o valor do laboratório participante, x^* representa o valor designado (média robusta) e σ_H o desvio padrão de [Horwitz](#).

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

Para os agrotóxicos em que a incerteza do valor designado, ou a da não homogeneidade ou a da instabilidade, se fizeram presentes em níveis aceitáveis, foi calculado o índice z' (z' -score), Equação 6.

$$z' = \frac{x_i - x^*}{\sigma'_H} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde σ'_H representa o desvio padrão de [Horwitz](#) acrescido de uma componente de incerteza.

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

$ z \text{ ou } z' \leq 2$	Resultado satisfatório
$2 < z \text{ ou } z' < 3$	Resultado questionável
$ z \text{ ou } 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 ABNT ISO/IEC 17043. O procedimento adotado no cálculo do valor designado e de sua incerteza é descrito no Anexo B deste relatório.

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

A Tabela 2 apresenta os resultados das avaliações de homogeneidade e de estabilidade para os agrotóxicos deste Ensaio de Proficiência.

Tabela 2: Sumário dos resultados da homogeneidade e da estabilidade

Agrotóxico	Suficientemente homogêneo	u_{ss} (%)	Suficientemente estável	u_e (%)
Carbendazim	Sim	1,7	Sim	6,6
Cipermetrina	Sim	3,5	Sim	6,0
Epoxiconazol	Sim	1,1	Sim	3,5
Fenpropatrina	Sim	5,3	Sim	4,8
Flutriafol	Sim	1,3	Não	4,1
Lambda-cialotrina	Sim	5,9	Sim	4,6
Pirimetanil	Sim	1,4	Sim	3,1
Tiabendazol	Sim	1,6	Sim	3,4
Tiofanato metílico	Sim	1,6	Sim	22,7

Observamos que o Flutriafol não se mostrou suficientemente estável pela análise de regressão, com incerteza relativamente baixa. Deste modo, a COR ponderou que, a princípio, este agrotóxico pode ser considerado para a avaliação quantitativa dos laboratórios desde que seja levado em consideração a instabilidade.

6. Atribuição dos Valores Designados

Os valores designados relativos aos agrotóxicos empregados neste ensaio de proficiência foram calculados segundo procedimento estatístico descrito no item 4.3.5; os respectivos desvios padrão para avaliação de proficiência foram obtidos pelas equações modificadas baseadas no modelo de Horwitz, conforme o item 4.3.3. Os resultados da determinação dos valores designados e dos desvios padrões de Horwitz, estão apresentados na Tabela 3. Somente um laboratório informou a quantificação do agrotóxico Tiofanato metílico, não sendo possível assim o cálculo do valor designado para esta substância.

Tabela 3: Valores designados, incerteza padrão dos valores designados, desvios padrão de *Horwitz*, desvio padrão para avaliação e razão de *Horwitz*, todos em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Agrotóxico	Valor Designado	u_c (VD)	U (VD)	Desvio Padrão (σ_H)	Desvio Padrão para a Avaliação ⁽¹⁾	HorRat ⁽²⁾ (s^*/σ_H)
Carbendazim	27,9	3,6	8,5	6,1	7,1	1,50
Cipermetrina	31,9	3,7	9,8	7,0	7,9	1,03
Epoxiconazol	47,5	4,1	9,8	10,5	11,2	0,95
Fenpropatrina	25,3	3,7	10	5,6	6,7	1,30
Flutriafol	22,6	2,6	6,4	5,0	5,6	1,20
Lambda-cialotrina	37,6	8,3	22	8,3	11,7	1,96
Pirimetanil	46,3	3,5	8,6	10,2	10,8	0,78
Tiabendazol	150	20	47	32	38	1,49

(1) Neste EP, todos os agrotóxicos foram avaliados pelo desvio padrão de Horwitz modificado, σ'_H ;

(2) Parâmetro associado à qualidade da obtenção do valor designado do ensaio de proficiência. Para maiores informações, ver [Horwitz e Albert \(2006\)](#).

As incertezas combinadas (u_c) do valor designado de todos os agrotóxicos foram somadas quadraticamente ao desvio padrão de *Horwitz* pois não atendiam ao critério de serem menor que $0,3\sigma_H$. Como na incerteza da determinação do valor designado já está incluída qualquer componente de instabilidade, a incerteza da estabilidade do agrotóxico Flutriafol não precisou ser computada. Desta forma, foi calculado o índice z, para todos os outros agrotóxicos a avaliação foi realizada pelo índice z'.

7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

7.1. Laboratórios Participantes

Quinze laboratórios se inscreveram na 16ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Banana. Todos laboratórios inscritos enviaram os resultados no prazo proposto.

Dos laboratórios participantes, oito (53,3 %) são acreditados na norma [ISO/IEC 17025](#) na análise de resíduos de agrotóxicos. Três laboratórios (20,0 %) não tinham a metodologia validada. Dentre os laboratórios nacionais que informaram do recebimento dos itens de ensaio, todos receberam dentro do prazo de 72h estabelecido no protocolo.

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 [ABNT ISO/IEC 17043](#). A [Tabela 4](#) apresenta os resultados dos laboratórios para as análises dos agrotóxicos, a recuperação, o limite de detecção e o limite de quantificação, as técnicas cromatográficas, bem como os métodos de quantificação, utilizadas pelos laboratórios participantes.

Tabela 4: Resultados por agrotóxico ($\mu\text{g kg}^{-1}$), Técnicas cromatográficas (Técnica), Detector, Recuperação (%), Limite Detecção (LD; $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Limite Quantificação (LQ; $\mu\text{g kg}^{-1}$); **ND** = Não detectado, **NI** = Não informado e **NT** = Não testado.

Código	Carbendazim						Cipermetrina					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 16/002	ND	-	-	-	3,33	10	28,5	GC	outro	112,5	3,33	10
AGR 16/005	28,79	LC	MS-MS	98,2	1,40	10	42,17	LC	MS-MS	102,4	5,1	10
AGR 16/014	32	LC	MS-MS	93,3	5,00	10	25,5	LC	MS-MS	104,6	10	20
AGR 16/020	24,6	LC	MS-MS	71,50	0,08	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/023	NT	-	-	-	-	-	27,30	LC	MS-MS	75,6	3	20
AGR 16/040	32,02	LC	MS-MS	94,7	0,78	2,47	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/060	27,07	LC	MS-MS	88,1	8,00	10	31,2	LC	MS-MS	86,1	8	10
AGR 16/062	15	LC	MS-MS	99,0	5	10	ND	-	-	-	-	-
AGR 16/065	13,16	LC	MS-MS	81,45	3,33	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/070	31,324	LC	MS-MS	99	1,5	5	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/077	ND	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/082	32	LC	MS-MS	80,0	3,3	10	37	GC	MS-MS	117,0	1,5	5
AGR 16/087	100	LC	MS-MS	80	10	5	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/090	144,1	LC	MS-MS	125,1	0,33	1	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/094	NT	-	-	-	-	-	ND	-	-	-	-	-

Código	Epoxiconazol						Fenpropatrina					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 16/002	367,5	LC	outro	100,709	3,33	10	25,0	GC	outro	99,925	3,33	10
AGR 16/005	56,25	LC	MS-MS	101,2	2	10	34,92	LC	MS-MS	102,4	1,80	10
AGR 16/014	49	LC	MS-MS	105,7	5	10	18	GC	MS-MS	91	10	20
AGR 16/020	42,77	LC	MS-MS	92,50	0,19	10	23,54	GC	MS-MS	104,80	0,22	10
AGR 16/023	104,00	LC	MS-MS	166,7	3	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/040	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/060	39,5	LC	MS-MS	100,5	8	10	30,3	LC	MS-MS	100,5	8	10
AGR 16/062	47	LC	MS-MS	110,0	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/065	ND	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/070	48,67	LC	MS-MS	105,0	0,75	2,5	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/077	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/082	30	LC	MS-MS	110,0	3,3	10	20	GC	MS-MS	115,0	1,5	5
AGR 16/087	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/090	49,6	LC	MS-MS	96,0	0,067	0,2	ND	-	-	64,8	1,33	4
AGR 16/094	ND	-	-	-	-	-	ND	-	-	-	-	-

Tabela 4: Continuação

Código	Flutriafol						Lambda-cialotrina					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 16/002	13,75	LC	outro	105,069	3,33	10	46,0	GC	outro	112,234	3,33	10
AGR 16/005	23,58	LC	MS-MS	98,6	1,9	10	57,0	LC	MS-MS	106,1	6,9	10
AGR 16/014	27	LC	MS-MS	106	5	10	36	GC	MS-MS	96	10	20
AGR 16/020	21,38	LC	MS-MS	77,40	0,55	10	15,19	GC	MS-MS	80,00	0,31	10
AGR 16/023	26,8	LC	MS-MS	152,0	3	10	41,5	LC	MS-MS	NI	3	10
AGR 16/040	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/060	19,9	LC	MS-MS	102,0	8	10	41,15	LC	MS-MS	90,9	8	10
AGR 16/062	24	LC	MS-MS	113,0	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/065	ND	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/070	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/077	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/082	20	GC	MS-MS	110,0	1,5	5	30	GC	MS-MS	105,0	1,5	5
AGR 16/087	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/090	31,4	LC	MS-MS	116,0	0,33	1	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/094	ND	-	-	-	-	-	ND	-	-	-	-	-

Código	Pirimetaniil						Tiabendazol					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 16/002	35,0	LC	outro	83,84	3,33	10	101,0	LC	outro	78,489	3,33	10,00
AGR 16/005	59,59	LC	MS-MS	95,0	2,6	10	210,52	LC	MS-MS	94,0	1,20	10,00
AGR 16/014	52	LC	MS-MS	106,6	5	10	151,5	LC	MS-MS	102,5	5,00	10,00
AGR 16/020	45,97	LC	MS-MS	92,10	0,14	10	653,44	LC	MS-MS	63,20	0,14	10,00
AGR 16/023	90,7	LC	MS-MS	147,27	3	10	139,3	LC	MS-MS	NI	3,00	10,00
AGR 16/040	43,19	LC	MS-MS	98,5	NI	NI	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/060	46,95	LC	MS-MS	100,3	8	10	144,4	LC	MS-MS	90,1	8,00	10,00
AGR 16/062	41	LC	MS-MS	117,0	5	10	150	LC	MS-MS	99,0	5	10
AGR 16/065	ND	-	-	-	-	-	56,42	LC	MS-MS	85,54	3,33	10
AGR 16/070	48,283	LC	MS-MS	103,0	0,75	2,5	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/077	NT	-	-	-	-	-	133,26	LC	MS-MS	83,8	1,69	3,34
AGR 16/082	NT	-	-	-	-	-	100	LC	MS-MS	95,0	3,3	10
AGR 16/087	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 16/090	NT	-	-	-	-	-	244,6	LC	MS-MS	97,4	0,067	0,2
AGR 16/094	NT	-	-	-	-	-	ND	-	-	-	-	-

Em azul, os resultados utilizados na determinação do valor designado; em vermelho, as recuperações fora dos parâmetros do provedor; LC = *Liquid Chromatography*; GC = *Gas Chromatography*; e MS = *Mass Spectrometry*.

7.3. Considerações Sobre os Métodos de Análise

7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS

Neste EP, o laboratório de resíduos de agrotóxicos do INCQS utilizou a técnica de extração *QuEChERS*.

A quantificação para os resíduos de agrotóxicos foi por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial para os agrotóxicos carbendazim, epoxiconazol, flutriafol, pirimetamil, tiabendazol e tiofanato metílico além da Cromatografia Gasosa com microdetector por Captura de Elétrons para os agrotóxicos cipermetrina, fenpropatrina e lambda-cialotrina. Foi utilizada a Padronização Externa com quantificação pontual em matriz.

De acordo com os limites de nossa metodologia, nenhum dos agrotóxicos listados no [Anexo C](#) deste relatório foi detectado no item de ensaio não fortificado.

7.3.2. Parâmetros da Quantificação

A [Tabela 5](#) apresenta alguns parâmetros reportados pelos laboratórios para a quantificação dos resíduos de agrotóxicos presentes no EP.

Tabela 5: Métodos de extração utilizados

Código do laboratório	Padronização Interna (PI) ou Padronização Externa (PE)	Curva de Calibração (CC) ou <i>Single Point</i> (SP)	Matriz na Curva de Calibração	Níveis de Calibração	Acreditado nos requisitos 17025
AGR 16/002	PE	SP	Sim	Não se aplica	Sim
AGR 16/005	PE	CC	Sim	05	Nem todos
AGR 16/014	PE	CC	Sim	06	Não
AGR 16/020	PE	CC	Sim	07	Sim
AGR 16/023	PE	SP; CC	Sim	05 e 06	Sim
AGR 16/040	PE	SP	Sim	Não se aplica	Não
AGR 16/060	PE	CC	Sim	03	Sim
AGR 16/062	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 16/065	PE	CC	Sim	>08	Não
AGR 16/070	PE	CC	Sim	05	Não
AGR 16/077	PE	CC	Sim	08	Não
AGR 16/082	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 16/087	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 16/090	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 16/094	Não informado	Não informado	Não informado	Não informado	Não

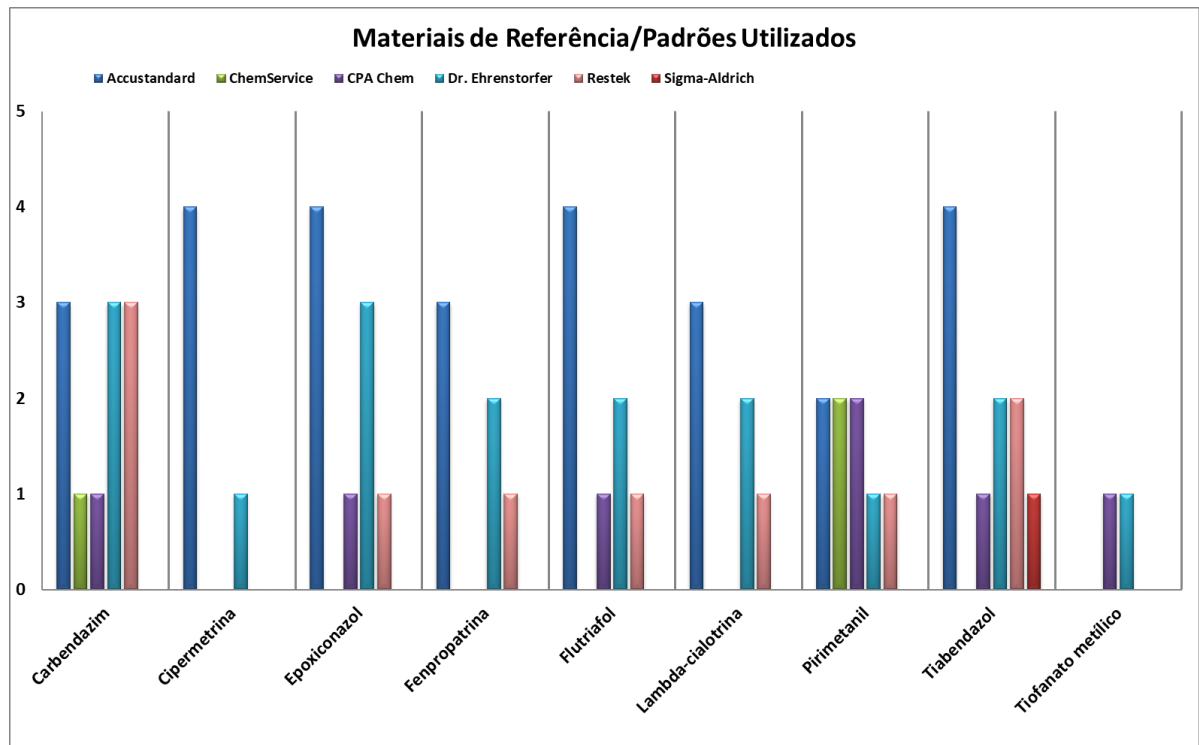
7.3.3. Método de Extração e *Clean-up*

Todos os participantes utilizaram a metodologia *QuEChERS* para a extração e, excetuando-se um laboratório que não realizou, o *clean-up* dispersivo foi utilizado para o tratamento das amostras. Não foram evidenciadas tendências em relação a uma possível dependência do *clean-up* aos valores de índice z' .

7.3.4. Materiais de Referência/ Padrões Utilizados

De maneira geral foram informados 5 fornecedores diferentes e os mesmos estão apresentados na Figura 1.

Figura 1: Distribuição dos Fornecedores de MRC/Padrões



7.4. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, expressa através do índice z' (Equação 5 e 6), está apresentada na Tabela 6.

As Figuras de 2 à 9 apresentam os resultados de índice z' obtidos pelos laboratórios participantes para os resíduos de agrotóxicos avaliados nesta rodada.

Tabela 6: Valores do índice z' obtidos pelos laboratórios participantes.

Códigos dos Laboratórios	Agrotóxico							
	Carbendazim	Cipermetrina	Epoxiconazol	Fenpropratrina	Flutriafol	Lambda-cialotrina	Pirimetaniil	Tiabendazol
AGR 16/002	ND	-0,4	28,4	0,0	-1,5	0,7	-1,0	-1,3
AGR 16/005	0,1	1,2	0,7	1,4	0,1	1,6	1,2	1,6
AGR 16/014	0,5	-0,8	0,1	-1,0	0,7	-0,1	0,5	0,0
AGR 16/020	-0,4	NT	-0,4	-0,2	-0,2	-1,9	0,0	13,3
AGR 16/023	NT	-0,5	5,0	NT	0,7	0,3	4,1	-0,2
AGR 16/040	0,5	NT	NT	NT	NT	NT	-0,2	NT
AGR 16/060	-0,1	0,0	-0,7	0,7	-0,4	0,3	0,0	-0,1
AGR 16/062	-1,8	ND	0,0	NT	0,2	NT	-0,4	0,0
AGR 16/065	-2,0	NT	ND	NT	ND	NT	ND	-2,4
AGR 16/070	0,4	NT	0,1	NT	NT	NT	0,1	NT
AGR 16/077	ND	NT	NT	NT	NT	NT	NT	-0,4
AGR 16/082	0,5	0,6	-1,5	-0,7	-0,4	-0,6	NT	-1,3
AGR 16/087	10,1	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
AGR 16/090	16,2	NT	0,1	ND	1,5	NT	NT	2,5
AGR 16/094	NT	ND	ND	ND	ND	ND	NT	ND

NT= Não testado; ND = Não detectado; Azul = Questionável; Vermelho = Insatisfatório.

Figura 2: Gráfico de índice z': Carbendazim

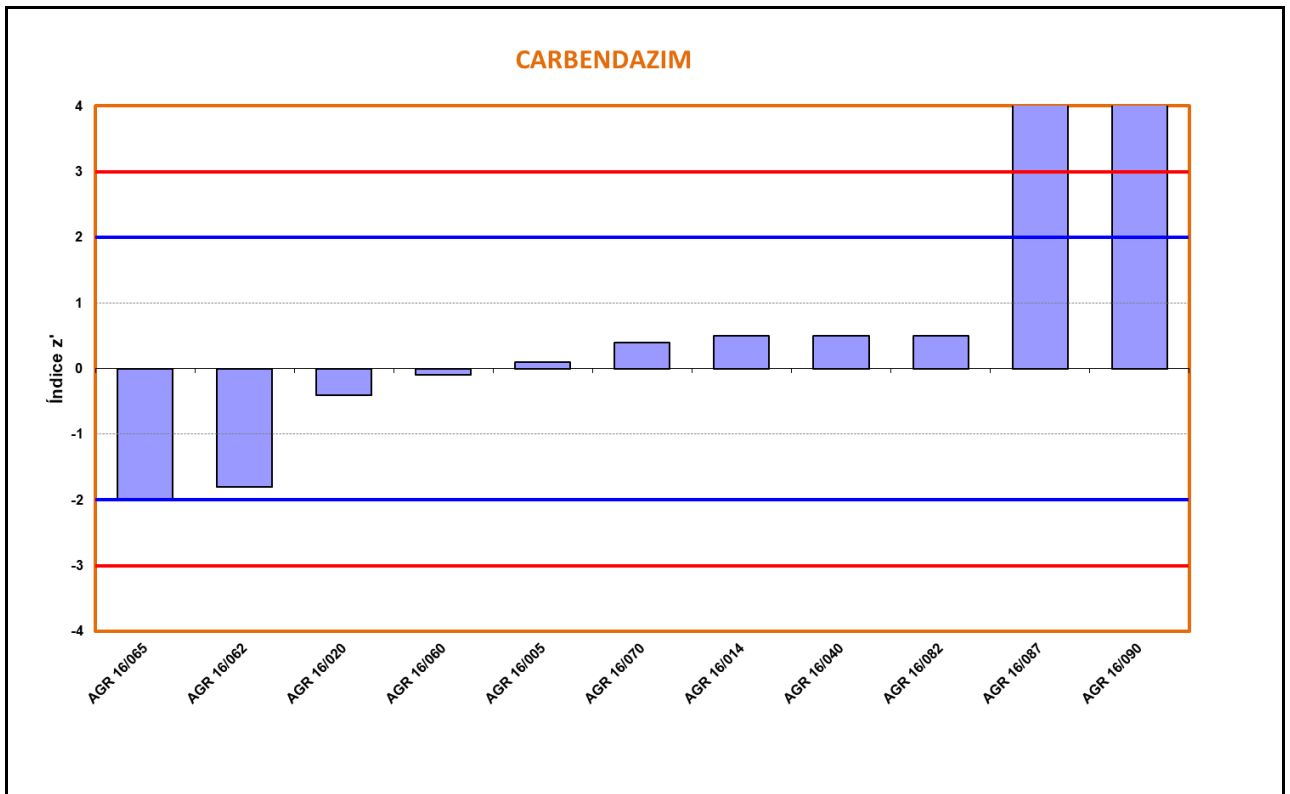


Figura 3: Gráfico de índice z': Cipermetrina

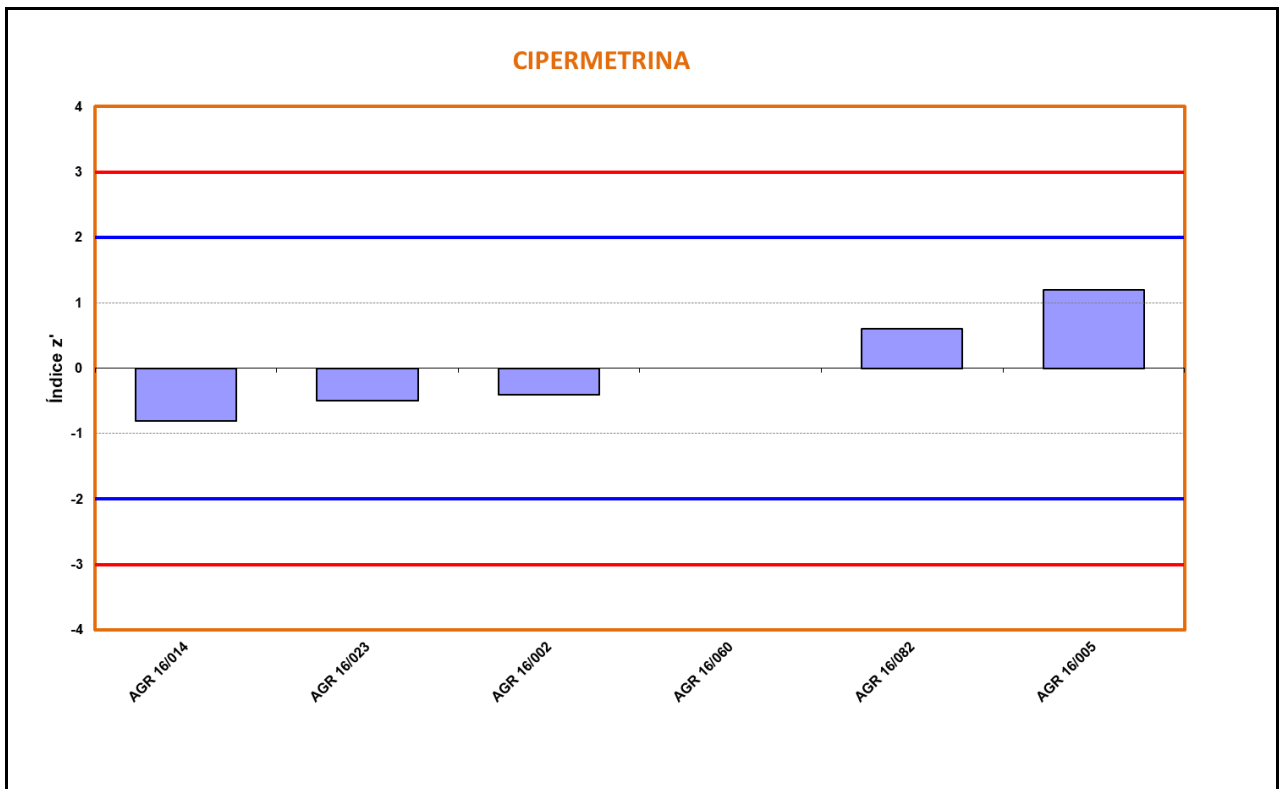


Figura 4: Gráfico de índice z': Epoxiconazol

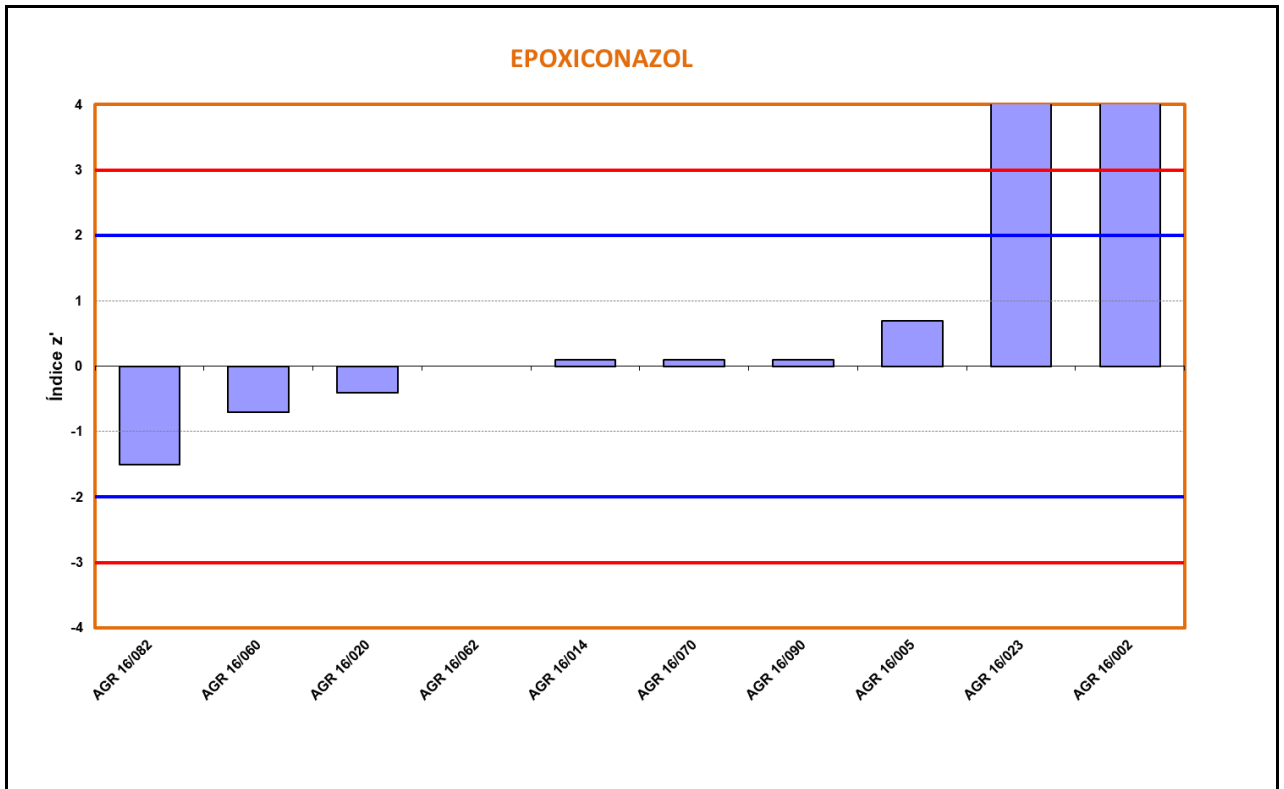


Figura 5: Gráfico de índice z': Fenpropatrina

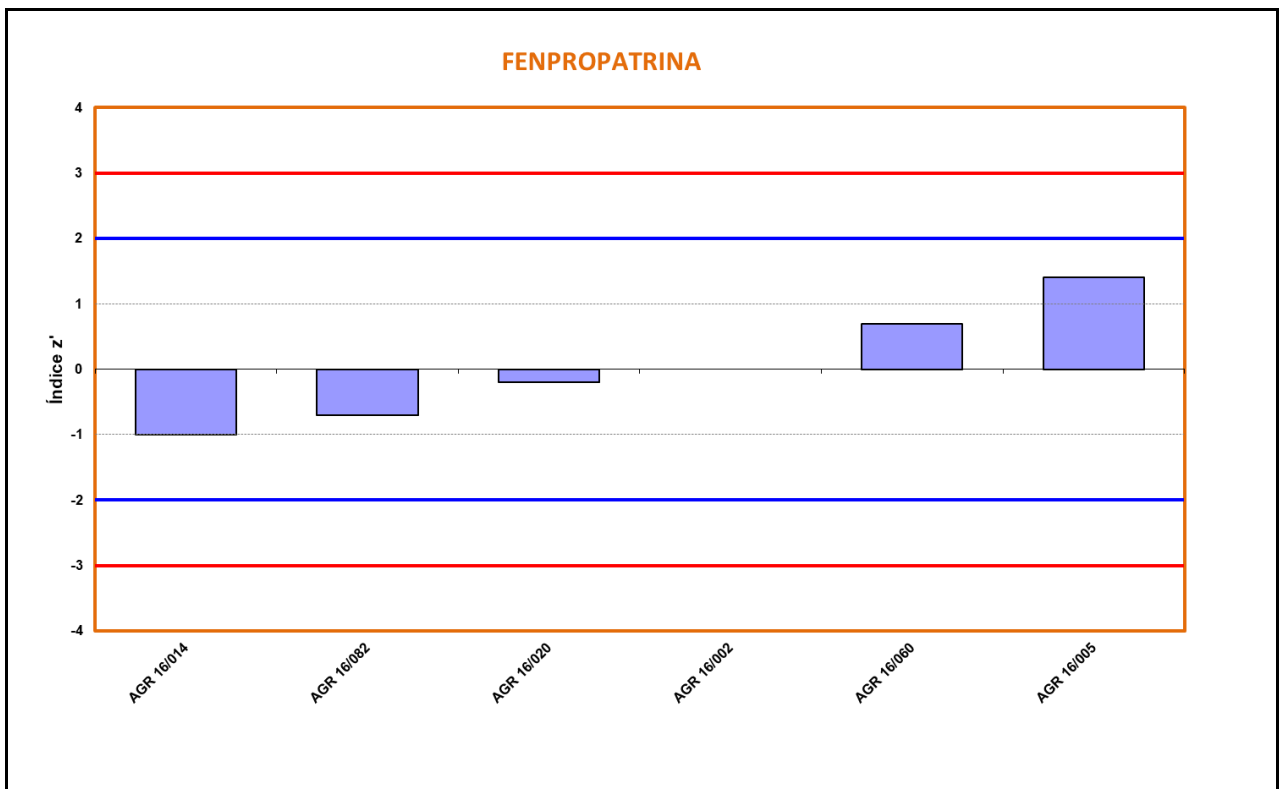


Figura 6: Gráfico de índice z': Flutriafol

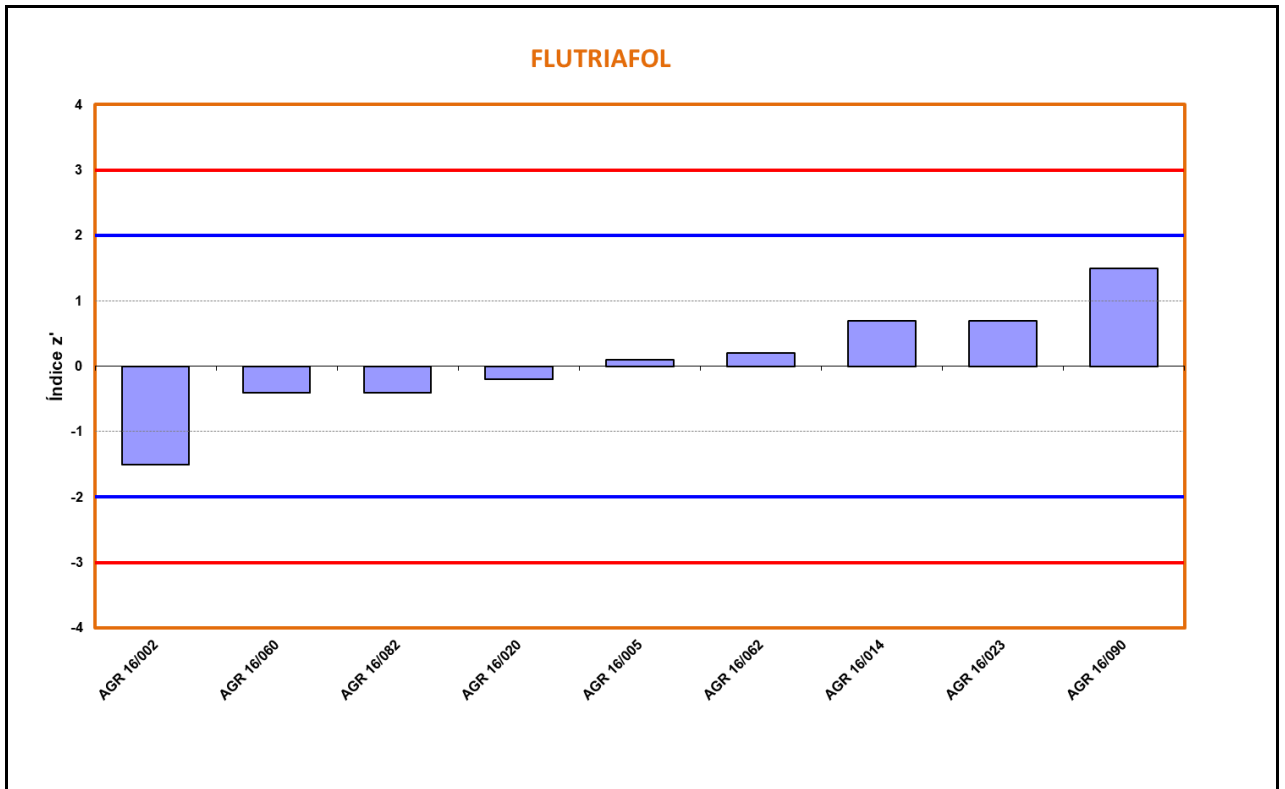


Figura 7: Gráfico de índice z': Lambda-cialotrina

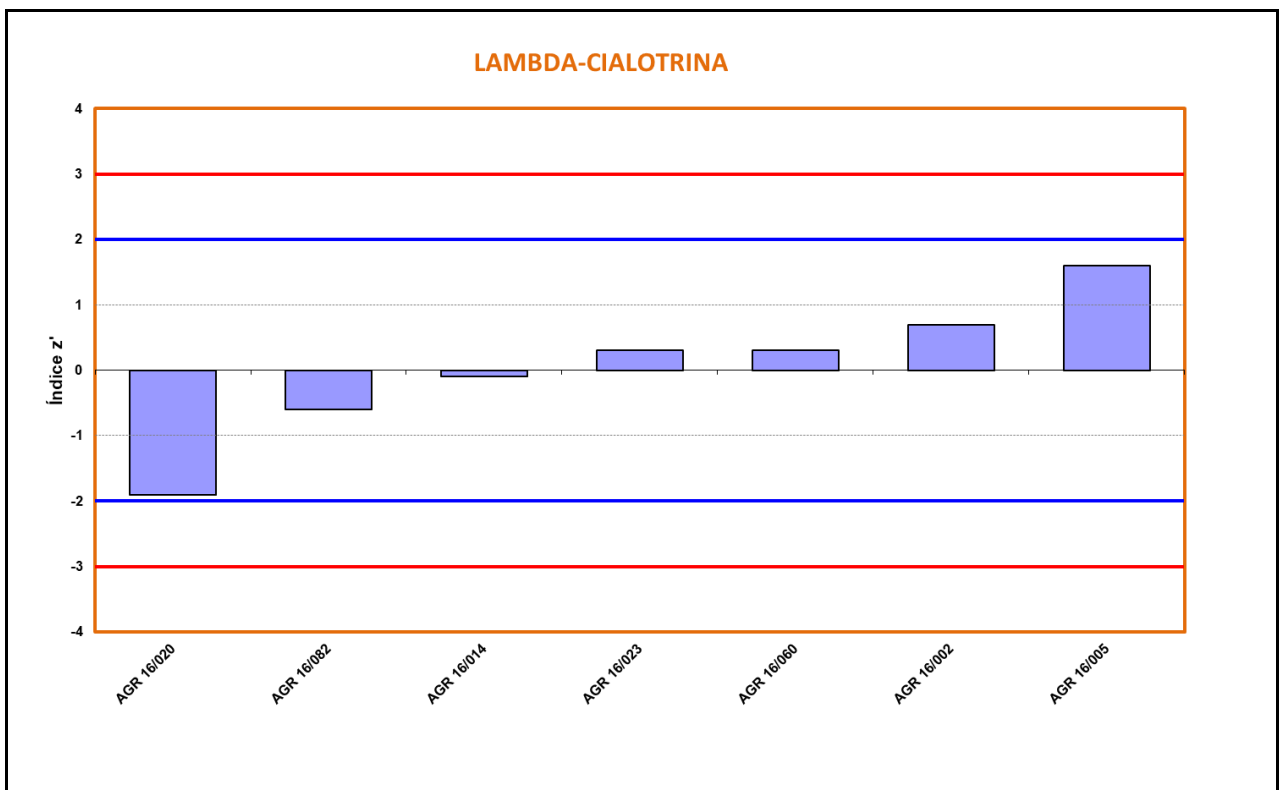


Figura 8: Gráfico de índice z': Pirimetanil

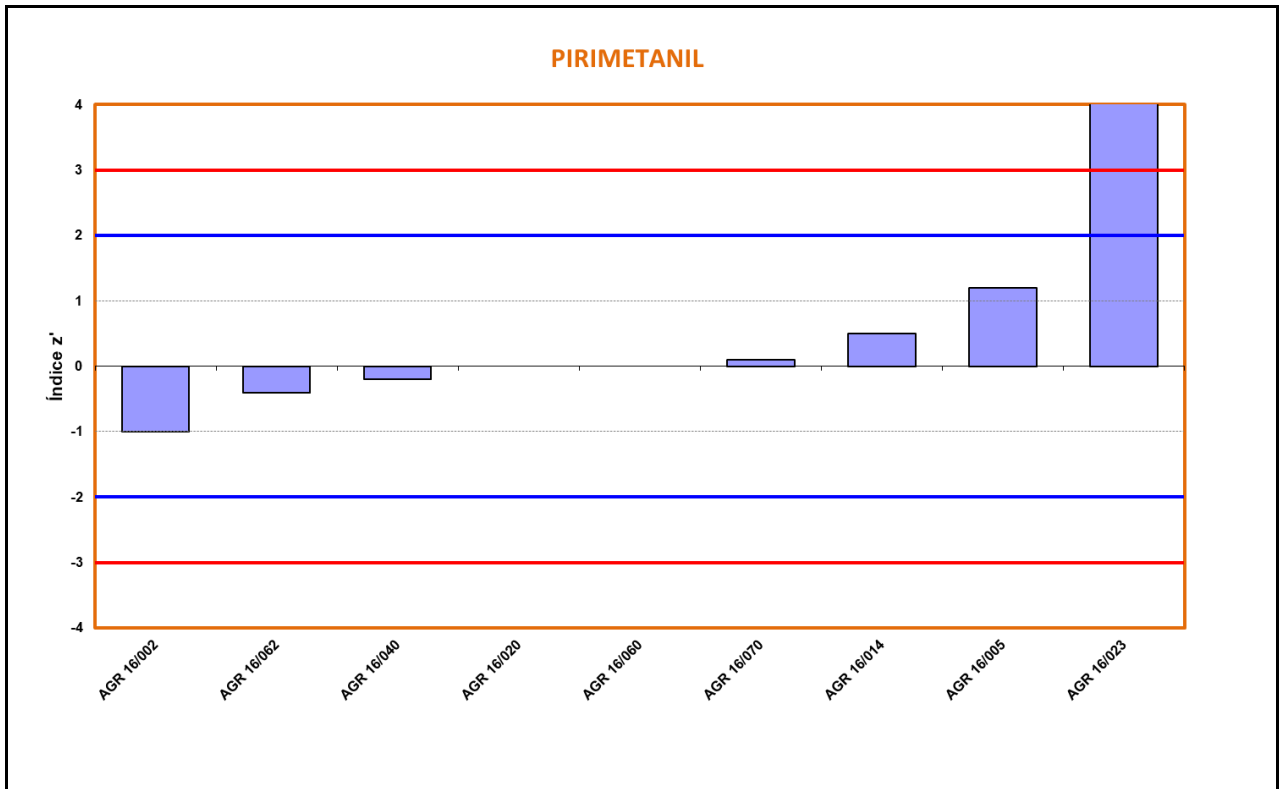
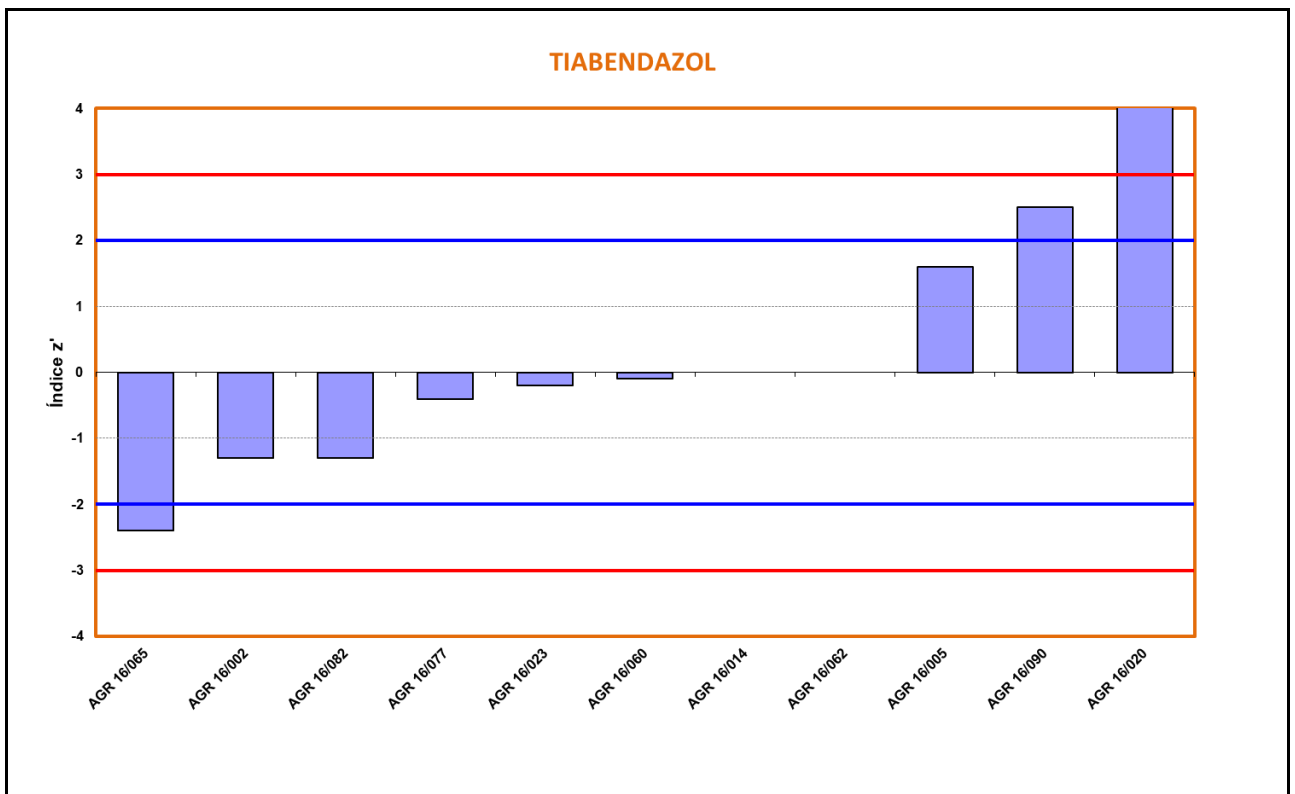
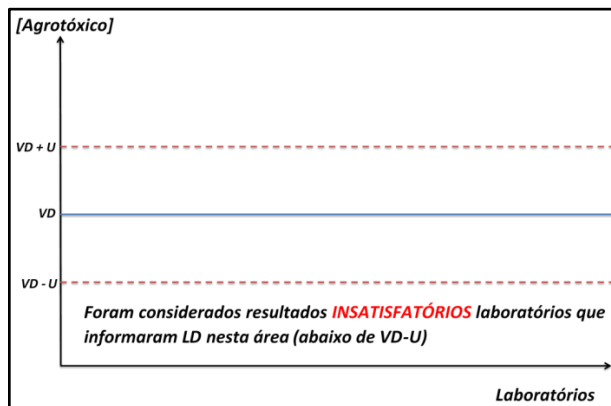


Figura 9: Gráfico de índice z': Tiabendazol



Alguns laboratórios (**AGR 16/002, AGR 16/062, AGR 16/065, AGR 16/077, AGR 16/090 e AGR 16/094**) informaram a Não Detecção (ND) de alguns resíduos de agrotóxicos mesmo quando presentes na polpa de banana. A **Figura 10** apresenta a abordagem que foi utilizada para a avaliação destes resultados:

Figura 10: Abordagem para a avaliação dos laboratórios que informaram resultados não numéricos



Considerando-se o valor designado (VD) e sua incerteza expandida (U) (**Tabela 3**) tem-se como limite inferior para os agrotóxicos os seguintes valores (**Tabela 7**):

Tabela 7: Limite inferior da incerteza do valor designado das concentrações de agrotóxico.

Carbendazim	Cipermetrina	Epoxiconazol	Fenpropratrina	Flutriafol	Lambda-cialotrina	Pirimetanil	Tiabendazol
19	22	38	16	16	16	38	103

Em μgkg^{-1}

Assim, adotaram-se os seguintes critérios:

- Laboratórios que informaram LQ abaixo dos valores da Tabela 6 e informaram para o agrotóxico em questão “Não detectado”, foram considerados resultados **INSATISFATÓRIOS**;
- Laboratórios que testaram o agrotóxico e informaram “Não detectado” e além disto **não informaram** os limites de detecção e quantificação, foram considerados resultados **INSATISFATÓRIOS**, conforme o critério 4 do item 13 do protocolo da rodada.

Desta forma, foram considerados **INSATISFATÓRIO** os seguintes resultados: **AGR 16/002** (Carbandazim), **AGR 16/062** (Cipermetrina), **AGR 16/065** (Epoxiconazol, Flutriafol e Pirimetanil), **AGR 16/077** (Carbandazim), **AGR 16/090** (Fenpropratrina) e **AGR 16/094** (Cipermetrina, Epoxiconazol, Fenpropratrina, Flutriafol, Lambda-cialotrina e Tiabendazol).

De um total de oitenta e dois resultados reportados, 74,4 % foram considerados satisfatórios (sessenta e um), 2,4 % foram considerados questionáveis (dois resultados), e 23,2 % insatisfatórios (dezenove resultados), percentual de insatisfatório superior ao obtido na rodada do ano de 2021³.

³ Ver relatório da rodada, AGR 15/21, em www.incqs.fiocruz.br/ep

Ressalta-se que os **índices z'** são apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório fazer a sua interpretação e implementar, caso necessário, as ações corretivas.

7.5. Agrotóxico que Não Teve Valor de Consenso

Não foi possível calcular o valor de consenso do agrotóxico Tiofanato metílico. Apesar de ter sido fortificado com uma concentração superior (**Tabela 1**) ao comumente encontrado como limite de quantificação pelos laboratórios da área, sua concentração apresentou um valor extremamente baixo já na primeira avaliação (estudos de homogeneidade) e manteve-se assim por toda a rodada (**Tabela 2**).

7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Resíduos de Agrotóxicos Analisados

Foi avaliada a Capacidade Analítica⁴ dos laboratórios participantes, a Viabilidade Analítica⁵ para a determinação dos agrotóxicos fortificados e a Frequência de Resíduos de Agrotóxicos testados.

A capacidade analítica de cada laboratório participante desta rodada do EP foi determinada através da análise do percentual de agrotóxicos fortificados identificados por cada laboratório, multiplicado pelo percentual de resultados satisfatórios. Os dados obtidos são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8: Capacidade analítica (CA) dos laboratórios participantes desta rodada do EP

Código do laboratório	% de resíduos de agrotóxicos analisados (a)	% de resultados satisfatórios (b)	CA = 10⁻⁴ a x b
AGR 16/002	100	75	0,75
AGR 16/005	100	100	1,00
AGR 16/014	100	100	1,00
AGR 16/020	87,5	85,7	0,75
AGR 16/023	75	66,7	0,50
AGR 16/040	25	100	0,25
AGR 16/060	100	100	1,00
AGR 16/062	75	83,3	0,63
AGR 16/065	62,5	20	0,13
AGR 16/070	37,5	100	0,38
AGR 16/077	25,0	50,0	0,13
AGR 16/082	87,5	100	0,88
AGR 16/087	12,5	0,0	0,00
AGR 16/090	62,5	40	0,25
AGR 16/094	75	0,0	0,00

⁴ Capacidade de o laboratório determinar satisfatoriamente os agrotóxicos fortificados na amostra.

CA = 1: O laboratório participante se mostrou capacitado para analisar todos os agrotóxicos fortificados na amostra satisfatoriamente, tendo obtido um índice z satisfatório.

CA = 0: O laboratório participante não se mostrou capacitado para analisar satisfatoriamente nenhum dos agrotóxicos fortificados na amostra, não tendo detectado o agrotóxico ou tendo obtido um índice z insatisfatório ou questionável.

⁵ Viabilidade de determinação do agrotóxico pelo conjunto de laboratórios que participaram desta rodada do ensaio de proficiência.

VA = 1: Todos os laboratórios se mostraram capacitados para analisar o agrotóxico satisfatoriamente, tendo obtido um índice z satisfatório.

VA = 0: Nenhum laboratório se mostrou capacitado para analisar o agrotóxico satisfatoriamente.

Com base nos dados apresentados na [Tabela 7](#), observa-se que dos quinze laboratórios participantes, três (20,0 %) atingiram índice CA de 1,00, outros três (20,0 %) atingiram índices CA igual ou acima de 0,75, dois (13,3 %) atingiram índice CA entre 0,50 e 0,74 e outros sete laboratórios (46,7 %) índices CA inferiores à 0,50.

Destaca-se que 3 laboratórios analisaram todos os resíduos de agrotóxicos presentes com 100% de resultados satisfatórios.

Com base nos dados apresentados na [Tabela 8](#), é possível realizar a avaliação da viabilidade analítica de determinação dos agrotóxicos fortificados, no universo de laboratórios participantes desta rodada do Ensaio de Proficiência. Esta avaliação está apresentada na [Tabela 9](#).

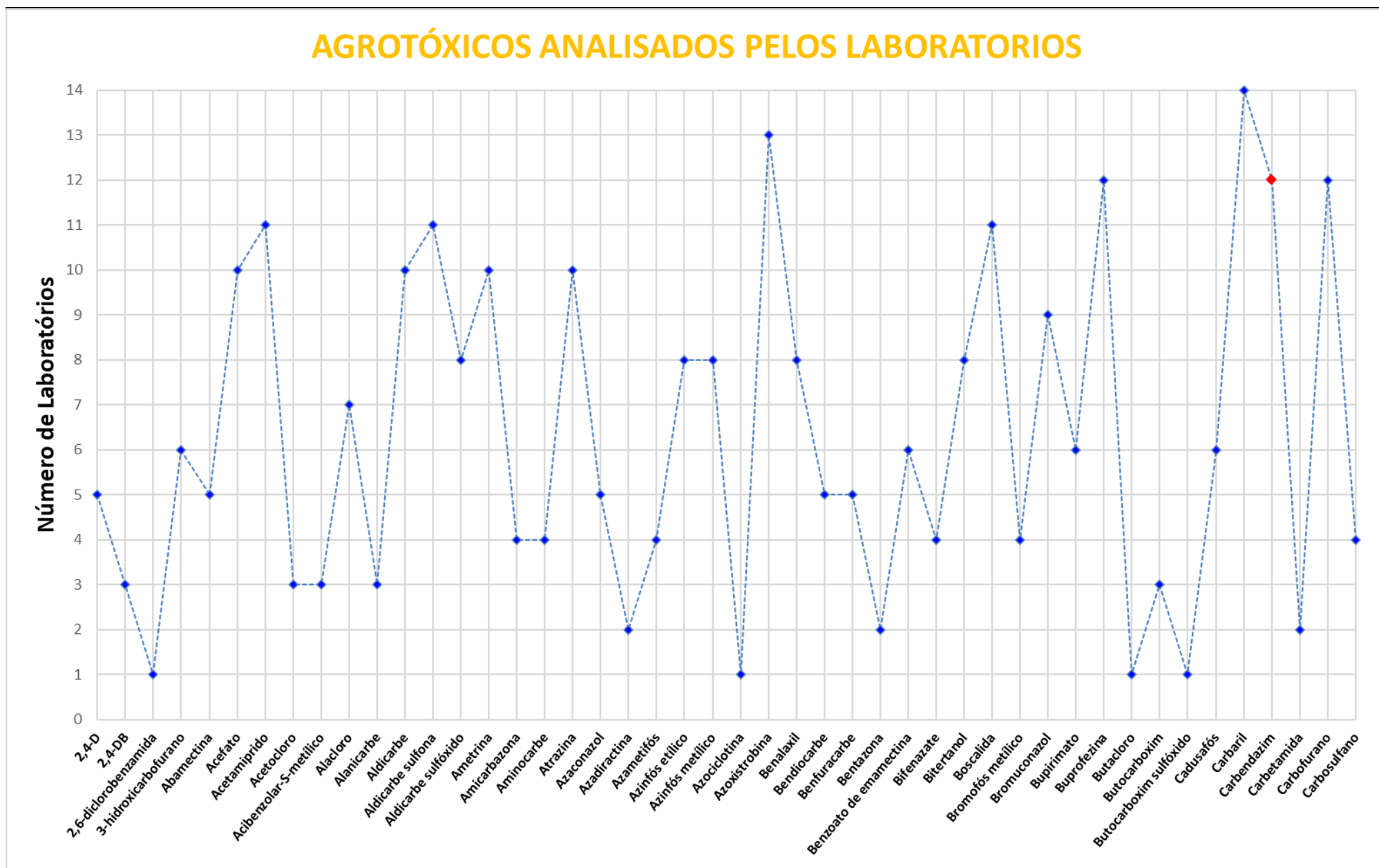
Tabela 9: Viabilidade Analítica (VA) na determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra.

Agrotóxico	% de laboratórios que analisaram o agrotóxico (a)	% de resultados satisfatórios (b)	VA = $10^{-4} a \times b$
Carbendazim	85,7	75,0	0,64
Cipermetrina	57,1	75,0	0,43
Epoxiconazol	85,7	66,7	0,57
Fenpropatrina	57,1	75,0	0,43
Flutriafol	78,6	81,8	0,64
Lambda-cialotrina	57,1	87,5	0,50
Pirimetanil	71,4	80,0	0,57
Tiabendazol	80,0	66,7	0,53

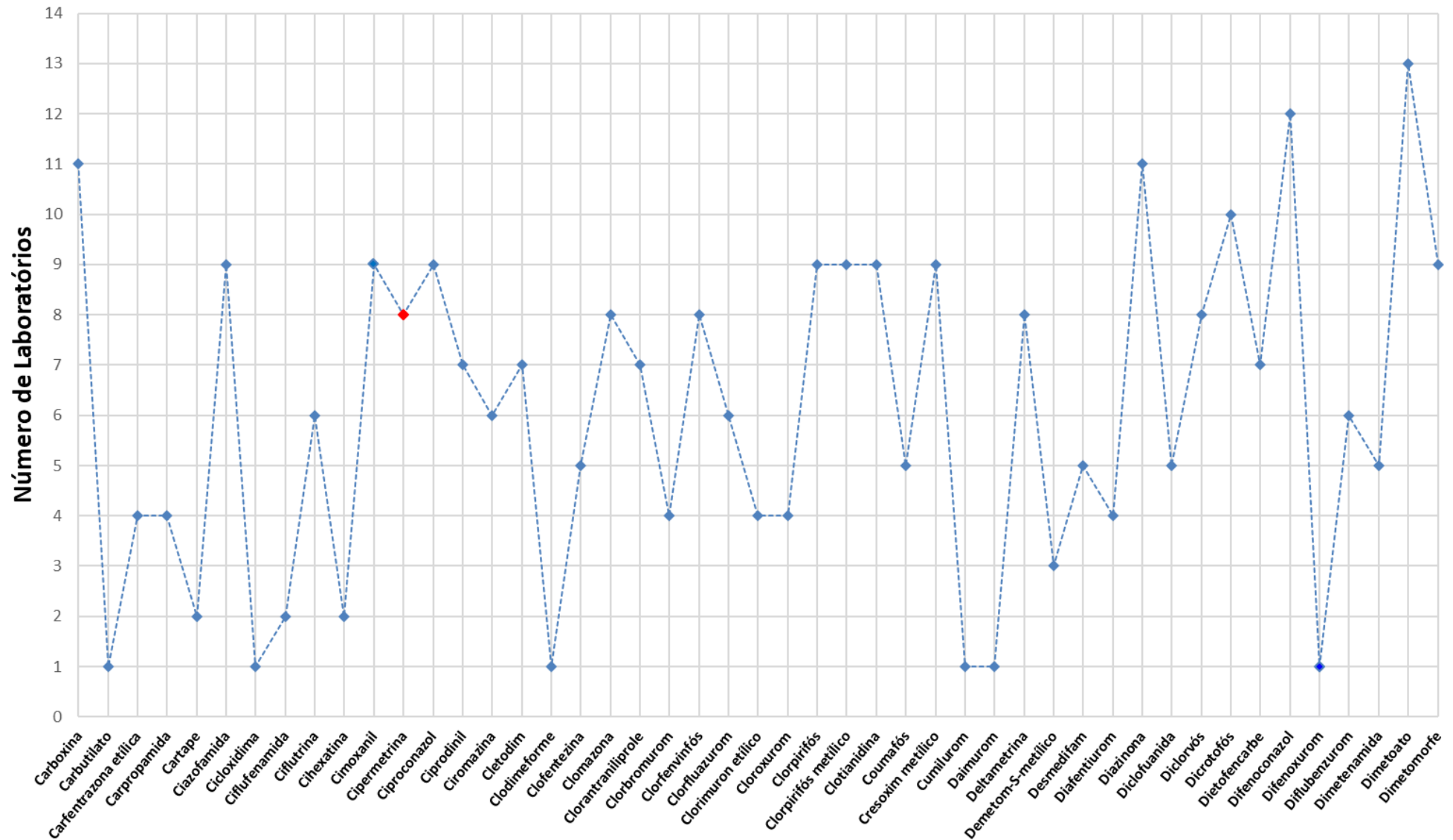
Os valores calculados de viabilidade analítica sugerem maiores esforços no desenvolvimento das metodologias analítica voltadas para a determinação dos resíduos dos agrotóxicos desta rodada, visto que a VA foi baixa devido ao baixo número de laboratórios que analisam estes agrotóxicos.

A [Figura 11](#) apresenta a frequência dos resíduos de agrotóxicos analisados em função do número total de laboratórios que enviaram resultados.

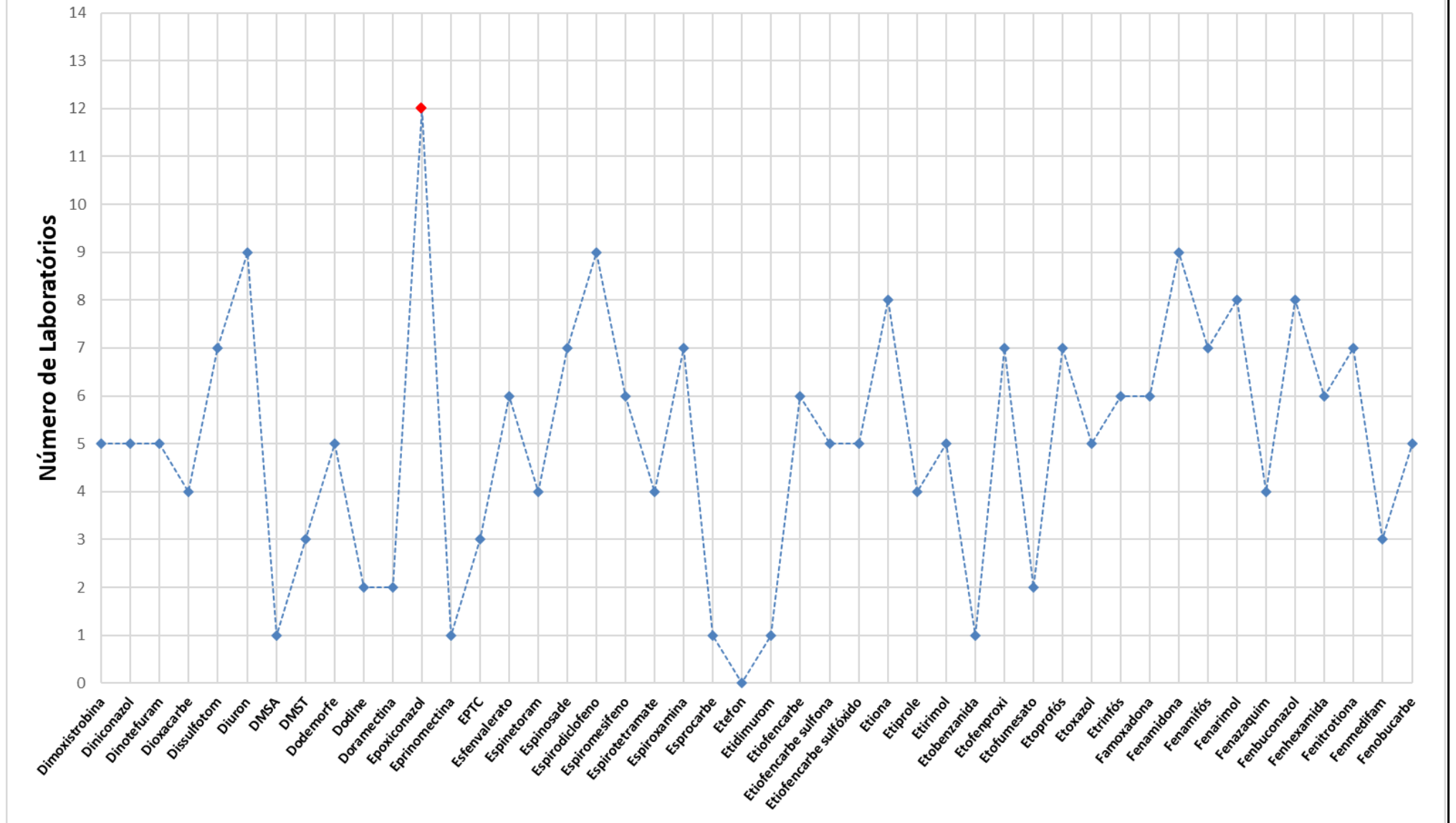
Figura 11: Frequência de análise de resíduos de agrotóxicos pelos laboratórios participantes



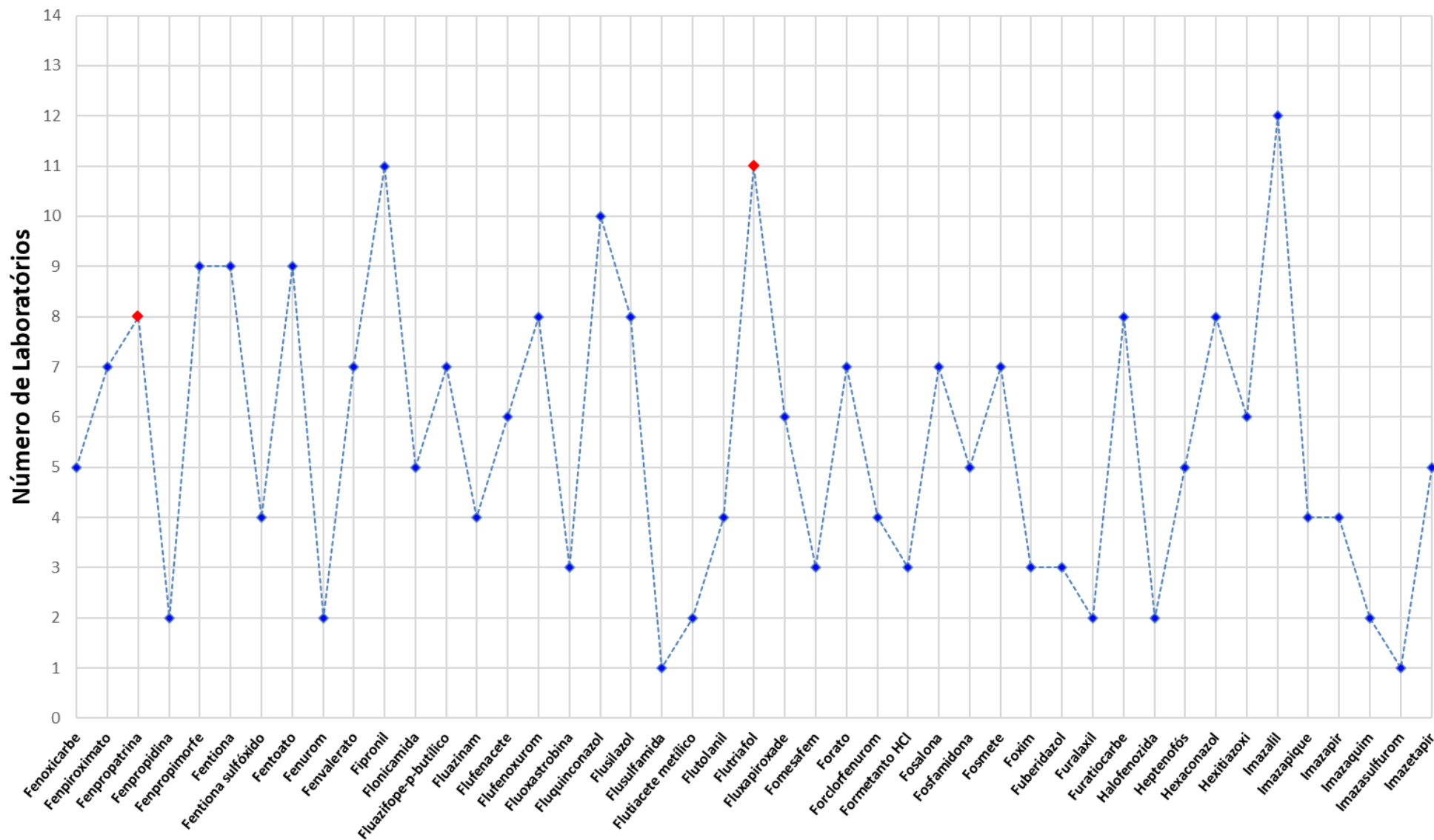
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATORIOS



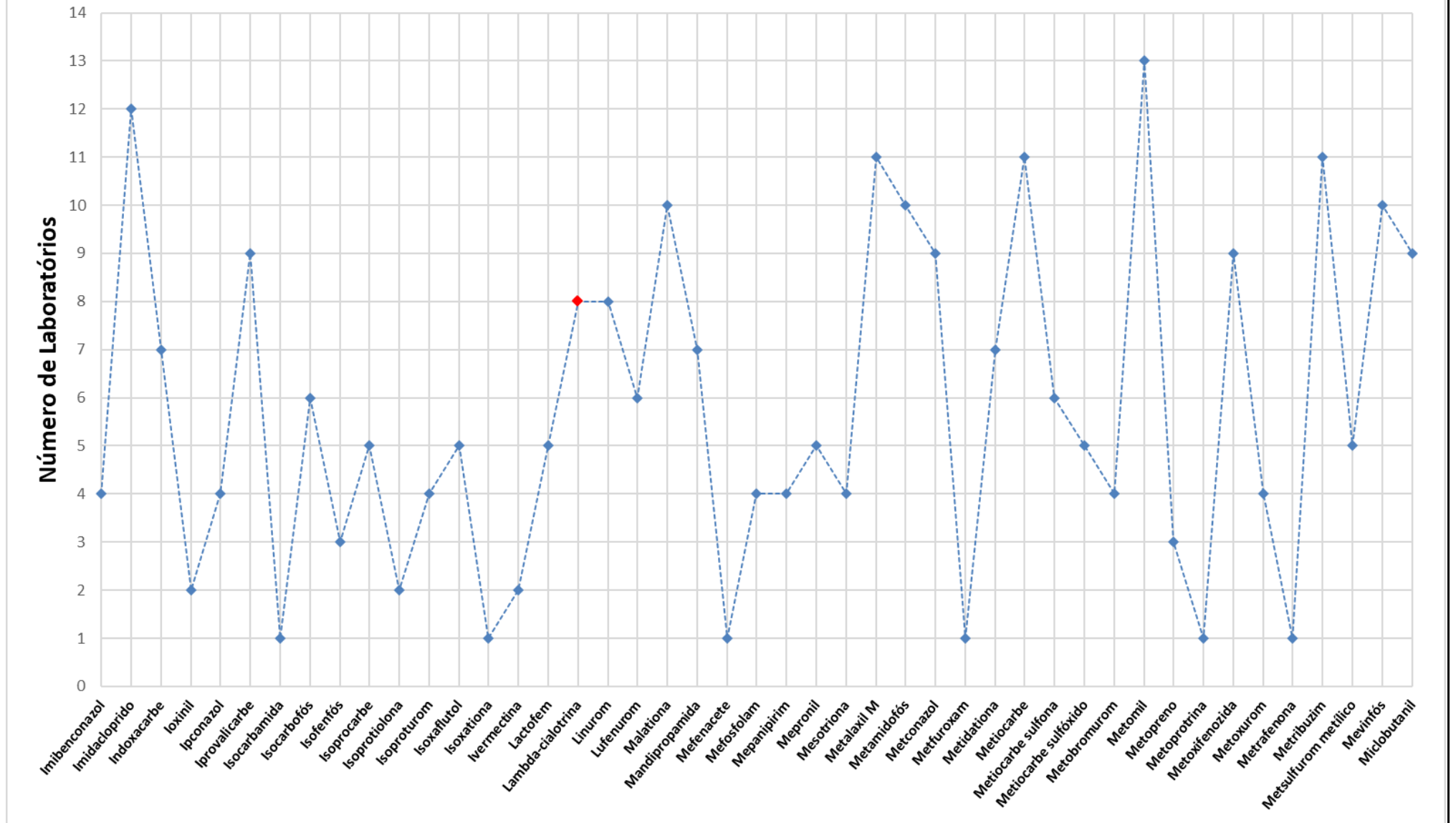
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



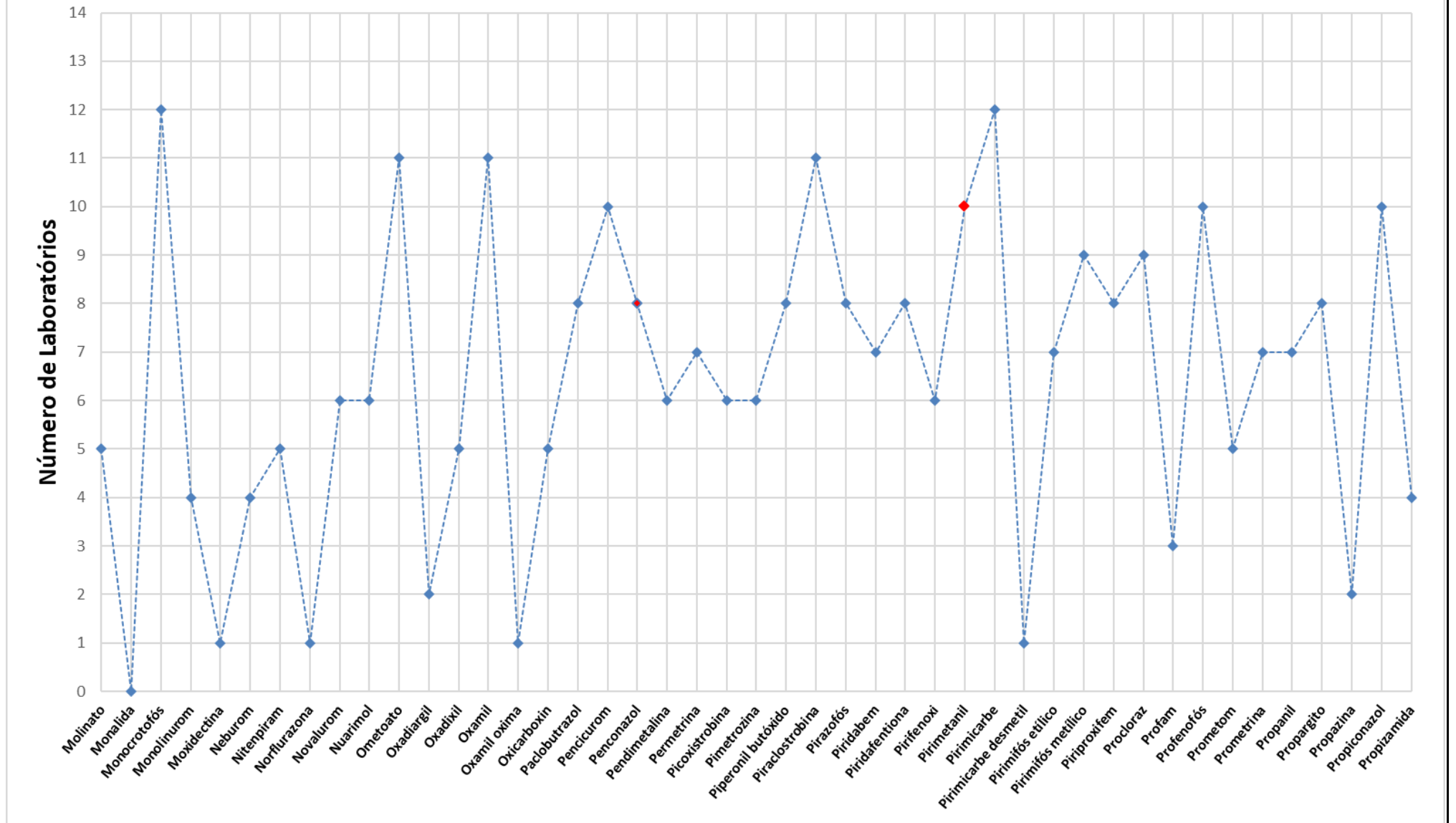
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATORIOS



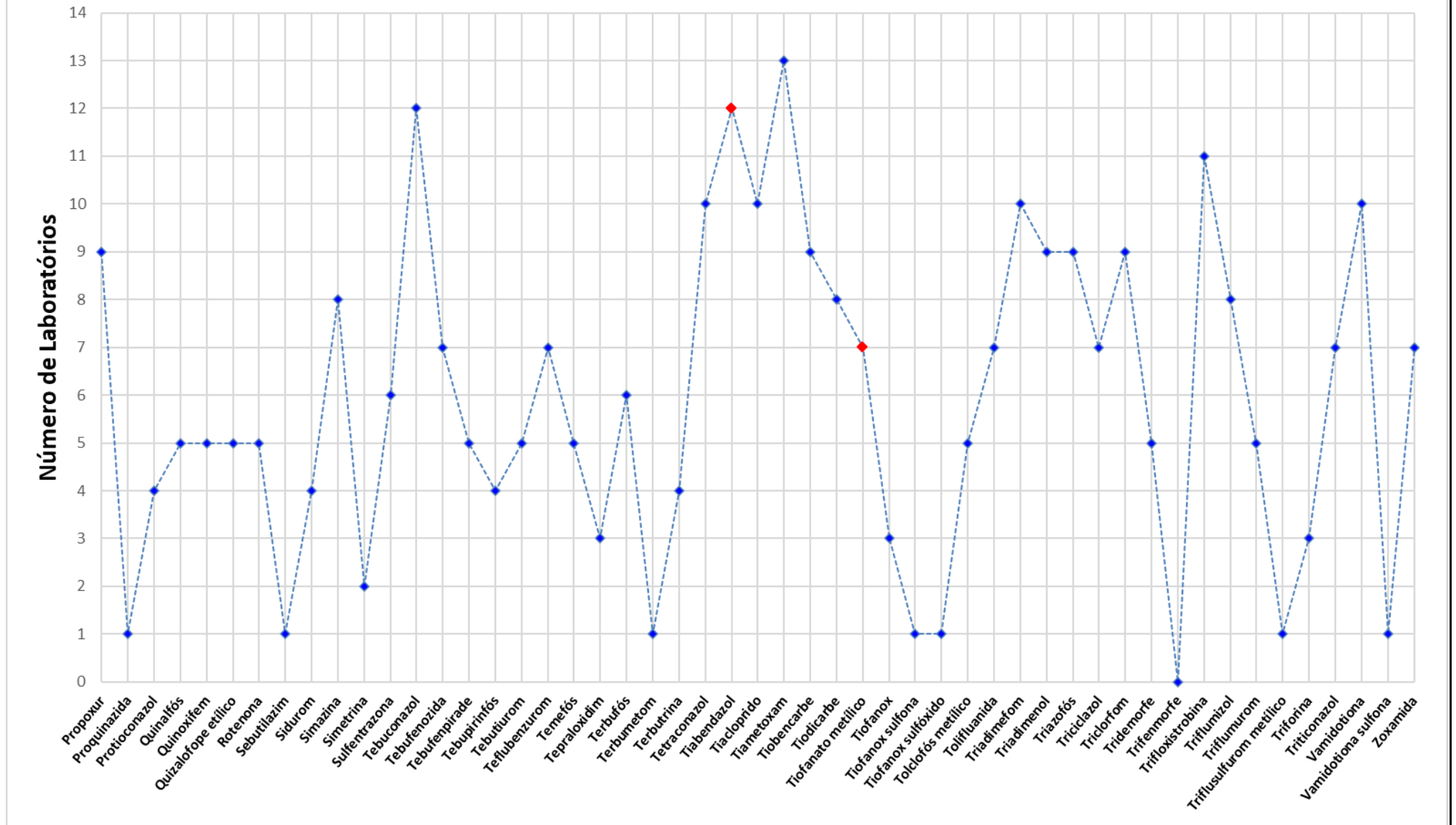
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATORIOS



AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATORIOS



7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios

O laboratório **AGR 16/090** informou a detecção de resíduo do agrotóxico Piraclostrobina em baixíssima concentração e o laboratório **AGR 16/094** informou a detecção de resíduos dos agrotóxicos Captan e Fipronil.

7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios

O laboratório **AGR 16/005** informou que “Os valores de recuperação reportados são referentes aos valores obtidos na validação do método”.

O laboratório **AGR 16/023** informou que “A quantidade de amostra encaminhada impossibilitou a reextração para confirmação de alguns analitos, por exemplo, Tiofanato Metil, Carbendazim e Fenpropatrina”.

O laboratório **AGR 16/062** informou que “Tiabendazol foi quantificado em concentração acima do último ponto da curva (100 ppb) e por esse motivo a amostra teria de ser reanalisada com diluição, fato que não ocorreu devido à problemas com o equipamento. Tiofanato teve recuperação na faixa onde seria aplicada correção (120 à 140%), fato que não ocorreu devido às orientações recebidas do provedor”.

8. Conclusões e Comentários

A análise dos dados obtidos neste EP sugere:

- 74,4 % dos resultados reportados pelos laboratórios participantes (61 resultados) atingiu o valor de índice $z \leq |2|$, nove laboratórios (60,0 %) reportaram resultados insatisfatórios ou questionáveis para pelo menos um resíduo de agrotóxico, dentre os 8 avaliados;
- A relativamente baixa viabilidade analítica apresentada para os agrotóxicos está relacionada ao pouco número de laboratórios que os analisam; e
- Para os laboratórios que obtiveram resultados insatisfatórios ou questionáveis, ações corretivas devem ser adotadas para o aprimoramento das suas medições. 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, será importante para a identificação dos pontos críticos.

O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

9. Confidencialidade

Os resultados deste EP são confidenciais, isto é, cada laboratório é identificado por código individual conhecido apenas pela Coordenação. Os resultados obtidos poderão ser utilizados em publicações do provedor mantendo evidentemente a confidencialidade.

10. Modificações em Relação a Versão Anterior

Em função da não inclusão dos resultados do laboratório AGR 16/077 no relatório final, o mesmo teve que ser revisto para abranger os resultados deste participante. O único agrotóxico que teve seu valor designado e desvio padrão alvo modificado foi o Tiabendazol, contudo esta modificação não alterou a avaliação final dos laboratórios neste agrotóxico.

Os itens deste relatório que sofreram alguma modificação foram: 6 ([Tabela 3](#)); 7.1; 7.2 ([Tabela 4](#)); 7.3.2 ([Tabela 5](#)); 7.3.4 ([Figura 1](#)); 7.4 ([Tabela 6](#), [Figura 9](#) e [Tabela 7](#)); 7.6 ([Tabela 8](#), [Tabela 9](#) e [Figura 11](#)) e 8.

A referência a ISO 13528 - Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons, foi atualizada para a versão mais recente.

O item 12, Laboratórios Participantes, foi excluído para a manutenção da confidencialidade.

Esta revisão substitui e cancela o relatório emitido em 03 de outubro de 2022.

11. Referências Bibliográficas

[ABNT ISO/IEC 17025](#). Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração, **2017**.

[ABNT ISO/IEC 17043](#). Avaliação de Conformidade — Requisitos Gerais Para Ensaios de Proficiência, **2011**.

[ABNT ISO GUIA 35](#) – Materiais de Referência – Princípios Gerais e Estatísticos para Certificação. **2020**.

[CODEX ALIMENTARIUS](#). *Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis*: CAC/GL 40-1993, Rev. 1-2003. Rome: FAO/WHO Joint Publications, **2003**.

[DG-SANTE](#), European Commission, Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document N° SANTE/11312/2021, 01/01/2022, 1-52.

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**.

International Organization for Standardization – [ISO 13528](#) - Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. **2022**.

The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, N° 1, pp. 145–196, **2006**.

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**.

Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528

Primeiramente, seleciona-se aleatoriamente um número g (onde $g \geq 10$)⁶ 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 Eq. 1 e as diferenças entre as porções de teste, w_t , também para cada amostra, a partir da Eq. 2.

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

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

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 Eq. 3 e 4, a seguir:

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

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

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

$$s_s \leq 0,3\sigma_H \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, σ_H é o desvio padrão alvo, obtido através da equação de *Horwitz* (4.3.3), da concentração média para cada agrotóxico 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 Eq. 6:

$$\sigma_M = \sqrt{\sigma_H^2 + s_s^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

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.

⁶ Pode ser menor caso existam informações prévias.

Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528

A Norma ISO 13528 é um documento complementar à ABNT ISO/IEC GUIA 17043 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*.

Inicialmente, todos os valores objetos da análise (valores enviados pelos laboratórios participantes) 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.

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

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

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.

$$F_i = 1,5s^* \quad (\text{Equação 3})$$

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

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

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^*)⁷ e do desvio padrão (s) dos novos valores encontrados, e a seguir calculou-se o novo desvio padrão robusto (s^*)⁸. O novo valor de s^* foi calculado pela Equação 6:

$$S^* = 1,134s \quad (\text{Equação 6})$$

⁷ 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.

⁸ 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 descrito, será adotada a fórmula apresentada no item 7.7.3 da norma ISO 13528, específica para valores designados obtidos a partir do algoritmo A. A incerteza padrão será calculada pela Equação 7:

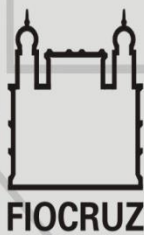
$$u_{x^*} = 1,25 \times s^* / \sqrt{p} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, s^* é o desvio padrão robusto e p é o número de laboratórios

Anexo C – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 325)

2,4-D	2,4-DB	2,6-diclorobenzamida	3-hidroxicarbofurano	Abamectina
Acefato	Acetamiprido	Acetocloro	Acibenzolar-S-metílico	Alacloro
Alanicarbe	Aldicarbe	Aldicarbe sulfona	Aldicarbe sulfóxido	Ametrina
Amicarbazona	Aminocarbe	Atrazina	Azaconazol	Azadiractina
Azametifós	Azinfós etílico	Azinfós metílico	Azociclotina	Azoxistrobina
Benalaxil	Bendiocarbe	Benfuracarbe	Bentazona	Benzoato de emamectina
Bifenazate	Bitertanol	Boscalida	Bromofós metílico	Bromuconazol
Bupirimato	Buprofezina	Butacloro	Butocarboxim	Butocarboxim sulfóxido
Cadusafós	Carbaril	Carbendazim	Carbetamida	Carbofurano
Carbosulfano	Carboxina	Carbutilato	Carfentrazona etílica	Carpropamida
Cartape	Ciazofamida	Cicloxidima	Ciflufenamida	Ciflutrina
Cihexatina	Cimoxanil	Cipermetrina	Ciproconazol	Ciprodinil
Ciromazina	Cletodim	Clodimeforme	Clofentezina	Clomazona
Clorantraniliprole	Clorbromurom	Clorfenvinfós	Clorflazurom	Clorimuron etílico
Cloroxurom	Clorpirifós	Clorpirifós metílico	Clotianidina	Coumafós
Cresoxim metílico	Cumilurom	Daimurom	Deltametrina	Demetom-S-metílico
Desmedifam	Diafentiurom	Diazinona	Diclofuanida	Diclorvós
Dicrotofós	Dietofencarbe	Difenoconazol	DifenoXurom	Diflubenzurom
Dimetenamida	Dimetoato	Dimetomorfe	Dimoxistrobina	Diniconazol
Dinotefuram	Dioxacarbe	Dissulfotom	Diuron	DMSA
DMST	Dodemorfe	Dodine	Doramectina	Epoxiconazol
Eprinomectina	EPTC	Esfenvalerato	Espinetoram	Espinosade
Espirodiclofeno	Espiromesifeno	Espirotetramate	Espiroxamina	Esprocarbe
Etefon	Etidimurom	Etiofencarbe	Etiofencarbe sulfona	Etiofencarbe sulfóxido
Etiona	Etiprole	Etirimol	Etobenzanida	Etofenproxi
Etofumesato	Etoprofós	Etoxazol	Etrinós	Famoxadona
Fenamidona	Fenamifós	Fenarimol	Fenazaquim	Fenbuconazol
Fenhexamida	Fenitrotiona	Fenmedifam	Fenobucarbe	Fenoxicarbe
Fenpiroximato	Fenpropatrina	Fenpropidina	Fenpropimorfe	Fentiona
Fentiona sulfóxido	Fentoato	Fenurom	Fenvalerato	Fipronil
Fonicamida	Fluazifope-p-butílico	Fluazinam	Flufenacete	Flufenoxurom
Fluoxastrobina	Fluquinconazol	Flusilazol	Flusulfamida	Flutiacete metílico
Flutolanil	Flutriafol	Fluxapiroxade	Fomesafem	Forato
ForclorfenXurom	Formetanto HCl	Fosalona	Fosfamidona	Fosmete
Foxim	Fuberidazol	Furalaxil	Furatiocarbe	Halofenozida
Heptenofós	Hexaconazol	Hexitiazoxi	Imazalil	Imazapique
Imazapir	Imazaquim	Imzasulfurom	Imzetapir	Imibenconazol
Imidacloprido	Indoxacarbe	Ioxinil	Ipconazol	Iprovalicarbe
Isocarbamida	Isocarbofós	Isofenfós	Isoprocarbe	Isoprotirolona
Isoproturom	Isoxaflutol	Isoxationa	Ivermectina	Lactofem

Lambda-cialotrina	Linurom	Lufenurom	Malationa	Mandipropamida
Mefenacete	Mefosfolam	Mepanipirim	Mepronil	Mesotriona
Metalaxil M	Metamidofós	Metconazol	Metfuroxam	Metidationa
Metiocarbe	Metiocarbe sulfona	Metiocarbe sulfóxido	Metobromurom	Metomil
Metopreno	Metoprotrina	Metoxifenozida	Metoxurom	Metrafenona
Metribuzim	Metsulfurom metílico	Mevinfós	Miclobutanil	Molinato
Monalida	Monocrotofós	Monolinurom	Moxidectina	Neburom
Nitenpiram	Norflurazona	Novalurom	Nuarimol	Ometoato
Oxadiargil	Oxadixil	Oxamil	Oxamil oxima	Oxicarboxin
Paclobutrazol	Pencicurom	Penconazol	Pendimetalina	Permetrina
Picoxistrobina	Pimetrozina	Piperonil butóxido	Piraclostrobina	Pirazofós
Piridabem	Piridafentiona	Pirifenoxi	Pirimetanil	Pirimicarbe
Pirimicarbe desmetil	Pirimifós etílico	Pirimifós metílico	Piriproxifem	Procloraz
Profam	Profenofós	Prometom	Prometrina	Propanil
Propargito	Propazina	Propiconazol	Propizamida	Propoxur
Proquinazida	Protioconazol	Quinalfós	Quinoxifem	Quizalofope etílico
Rotenona	Sebutilazim	Sidurom	Simazina	Simetrina
Sulfentrazona	Tebuconazol	Tebufenozida	Tebufenpirade	Tebupirinfós
Tebutiuro	Teflubenzurom	Temefós	Tepraloxidim	Terbufós
Terbumentom	Terbutrina	Tetraconazol	Tiabendazol	Tiacloprido
Tiametoxam	Tiobencarbe	Tiodicarbe	Tiofanato metílico	Tiofanox
Tiofanox sulfona	Tiofanox sulfóxido	Tolclofós metílico	Tolifluanida	Triadimefom
Triadimenol	Triazofós	Triciclazol	Triclorfom	Tridemorfe
Trifenmorfe	Trifloxistrobina	Triflumizol	Triflumurom	Triflusulfurom metílico
Triforina	Triticonazol	Vamidotiona	Vamidotiona sulfona	Zoxamida



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