

## PROTOCOLO DO PEP DE ENSAIOS nº 02/2026

Nome do PEP: PEP EM ENSAIOS SUBSEQUENTES DA AMOSTRAGEM no Estado do ES – Matrizes: água bruta e sedimentos.

### 1. OBJETIVOS

Este Programa tem o propósito de:

- determinar o desempenho dos participantes para os ensaios propostos;
- monitorar continuamente o desempenho dos participantes;
- propiciar subsídios aos participantes para a identificação e solução de problemas analíticos;
- Identificar diferenças interlaboratoriais;
- agregar valor ao controle da qualidade dos participantes; e
- fornecer confiança adicional aos clientes dos participantes.

### 2. COORDENAÇÃO

A Coordenação deste Ensaio de Proficiência será conduzida pela Conformità – Avaliação de Conformidade, CNPJ 27524069/0001-70, cujo endereço fiscal é Av. Dr. Nilo Peçanha, nº 3228, 2º andar, sala 14 Bairro Jardim Europa, Porto Alegre.

Nome do colaborador	E-mail/telefone	Empresa
Marília Rodrigues (Gerente de PEP)	pep@conformita-rs.com.br/ Whatsapp: 51 99977-9964	Conformità

A equipe Conformità possui um Grupo Consultivo de Especialistas de provedores externos da área para suporte técnico. Segue:

Nome do colaborador	E-mail/telefone	Empresa ou Instituição
Andréa Vidal dos Anjos	contato@conformita-rs.com.br	Conformità
Otávio Heringer	n.amaral@tommasiambiental.com.br	Tommasi Ambiental
Juliê Rosemberg Sartoretto	j.rosemberg@tommasiambiental.com.br	Tommasi Ambiental

### 3. ACREDITAÇÃO

A Conformità é acreditada na ABNT NBR ISO/IEC 17043:2024 pela Cgcre sob o número PEP 0031.

O escopo acreditado está disponível no link:

<https://www.gov.br/inmetro/pt-br/assuntos/acreditacao-reconhecimento-bpl/organismos-acreditados/provedores-de-ensaios-de-proficiencia/escopos/PEP0031.pdf>

### 4. ACORDOS DE CONFIDENCIALIDADE E IMPARCIALIDADE COM O PARTICIPANTE

A Conformità mantém a confidencialidade em relação aos resultados dos participantes através da definição de um código único e exclusivo no Programa de Ensaio de Proficiência, que garantirá a confidencialidade do

laboratório no Programa. Somente o laboratório e a Coordenação do PEP da Conformità conhecerão este código. Caso a Conformità seja obrigada por Lei, deverá disponibilizar para as Autoridades Reguladoras ou Ministério Público todas as informações do participante ou cliente.

Os relatórios do PEP não são documentos públicos, estando disponíveis (através do envio ou disponibilizado no sistema) apenas para os participantes do Programa.

Os dados do PEP, assim como as análises estatísticas, poderão ser utilizados pela Conformità para fins acadêmicos, como por exemplo, artigos técnicos e científicos. Nestas situações, a Conformità assegura a total confidencialidade em relação a identificação dos participantes e a correlação dos dados.

A Conformità não identifica (nomeia) os Laboratórios participantes, assegurando também desta forma a confidencialidade em relação à sua identificação. Caso seja realizada Reunião de Discussão Técnica do Programa após o encerramento do Programa e o Laboratório deseje participar, o mesmo renuncia à confidencialidade do seu nome.

Todas as atividades da Conformità são realizadas de forma imparcial e, afim de assegurar a equidade dos participantes, assume como compromissos:

- não aceitar o envio de resultados após o prazo estabelecido neste documento, assim como qualquer alteração dos resultados após o envio;
- não aceitar qualquer tipo de pressão comercial ou financeira indevida;
- divulgar qualquer tipo de resultado relacionado à homogeneidade e estabilidade dos itens para qualquer cliente, participante ou membro do Grupo Consultivo;
- não divulgar resultados individuais de forma preliminar a respeito do programa para qualquer cliente, participante ou membro do Grupo Consultivo.

\*Cabe ressaltar que o Grupo Consultivo receberá o Relatório finalizado do PEP para realizar a análise crítica do conjunto de dados antes da emissão para os participantes.

### 5. CONLUIO

É de responsabilidade de cada participante do Programa agir de forma imparcial ao longo de todas as atividades relacionadas ao EP.

A Conformità toma todas as medidas possíveis para evitar o conluio entre os participantes, conforme as especificidades de cada PEP.

Caso seja constatada qualquer situação que possa evidenciar uma tentativa de conluio, a Conformità entrará em contato com as partes envolvidas para esclarecimentos.

Nas situações em que se confirmar os atos de má-fé, a Conformità se reserva ao direito de excluir o(s) participante(s) do Programa e desconsiderar os dados informados por eles. Nestas situações, não caberá reembolso dos valores do Programa.

### 6. CRITÉRIOS PARA PARTICIPAÇÃO NO PEP

O PEP em ensaios subsequentes da Amostragem da Conformità está aberto a todos os laboratórios de ensaios com atuação na área que realizem os ensaios de acordo com os “métodos/técnicas sugeridas e equivalentes” do programa que desejarem participar, mediante preenchimento de uma ficha de inscrição on-line, disponível no site <https://www.conformita-rs.com.br> em Serviços – Ensaio de Proficiência, e pagamento da taxa de participação no prazo limite estipulado neste documento.

O número mínimo de participantes será de 12 participantes e o número máximo de inscritos será de 28 laboratórios.

## 7. ITENS DE ENSAIO E RODADA:

O PEP em ensaios subsequentes da Amostragem será realizado em 01 rodada e contará com os seguintes parâmetros para serem medidos:

### 7.1 ENSAIOS

Matriz	Parâmetro/Preservação	Unidade de medida
Água bruta (ensaios subsequentes)	pH à 25°C	-
	Condutividade à 25°C	µS/cm
	Temperatura da água*	°C
	Temperatura do ar	°C
	OD	mg/L de O <sub>2</sub>
	ORP*	mV
	Turbidez*	NTU
	Salinidade*	PSU
	Transparência*	m
Coleta para o ensaio de Fitoplâncton em água bruta	Fitoplâncton* (Qualitativo e Quantitativo)	Ind/mL
Coleta para os ensaios Microbiológicos em água bruta	<i>Escherichia coli</i> *	NMP/100mL
	Coliformes totais	NMP/100mL
Sedimentos (ensaios subsequentes)	pH*	-
	ORP*	mV
Coleta para os ensaios em sedimentos	COT*	%
	Alumínio*	mg/kg
	Chumbo	mg/kg
	Ferro	mg/kg
	Manganês	mg/kg
	Cromo	mg/kg
	Zinco	mg/kg
	Vanádio	mg/kg

\*Ensaio onde serão feitos os testes de homogeneidade e/ou estabilidade definido pelo Grupo Consultivo.

\*\* Com relação ao número de casas decimais, o laboratório deverá reportar de acordo com seus procedimentos internos. O provedor realizará os cálculos em Excel sem truncar valores, porém no reporte de resultados poderá informar e truncar valores ao designar os valores e reportar o Z- escore ou Z'-escore com duas casas decimais. A sistemática de arredondamento será adotada conforme o Excel.

Os resultados dos ensaios microbiológicos devem ser expressos em NMP/100mL e estes serão convertidos para Log10 para os cálculos.

As análises propostas deverão ser realizadas em 02 vias, devendo constar o registro do resultado na ficha eletrônica de registro dos resultados gerada pelo *Google form* (informações nas instruções da rodada) e no FG que deverá ser entregue para os participantes por e-mail para que seja impresso e levado no dia da coleta.

### 7.2 FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO

Tabela - Faixas de concentração				
Matriz	Parâmetro	Mínima - Máximo	Unidade de medida	Preservação da amostra (recomendação)

Água bruta (ensaios subsequentes)	pH à 25°C	4,0 - 10,0	-	Ensaaios subsequentes
	Condutividade à 25°C	30 - 300	µS/cm	
	Temperatura da água*	15,00 – 35,00 °C	°C	
	Temperatura do ar	10,00 – 40,00 °C	°C	
	OD	5 - 12	mg/L de O <sub>2</sub>	
	ORP*	- 400 a 400	mV	
	Turbidez*	0 a 50	NTU	
	Salinidade*	0,00 a 1,00	PSU	
	Transparência*	0,0 - 10,0	m	
Coleta para o ensaio de Fitoplâncton em água bruta (em laboratório)	Fitoplâncton* (Qualitativo e Quantitativo)	1000 – 200.000	Ind/mL	Lugol, frasco escuro e refrigeração Coletar com Garrafa de Van Dorn e Rede de Plâncton (20 Micra)
Coleta para os ensaios Microbiológicos em água bruta (em laboratório)	<i>Escherichia coli</i> *	0 – 20.000	NMP/100mL	Frascos estéreis e refrigeração
	Coliformes totais	0 – 20.000	NMP/100mL	
Sedimentos – ensaios subsequentes	pH*	5,0 - 9,0	-	Coleta com draga de profundidade de 3m – orientação que pH e ORP sejam manuseados com cuidado para medição em campo em meio aquoso.
	ORP*	-300 até 300	mV	
Coleta para os ensaios de Sedimentos (em laboratório)	COT*	0,0 – 10,0	%	COT e metais (frascos plásticos) e refrigeração
	Alumínio*	500,0 – 70.000,0	mg/kg	
	Chumbo	0,5 – 100,0	mg/kg	
	Ferro	1000,0 – 70.000,0	mg/kg	
	Manganês	20,0 – 900,0	mg/kg	
	Cromo	0,5 – 100,0	mg/kg	
	Zinco	0,5 – 100,0	mg/kg	
	Vanádio	0,5 – 100,0	mg/kg	

Pode existir variação das faixas previstas, pois estaremos trabalhando com amostras naturais. Os resultados Microbiológicos serão transformados em log10.

Informação aos participantes:

Caso o valor encontrado no ensaio seja inferior ao LQ, o Laboratório deve informar como resultado o próprio LQ para a via 1 (por exemplo, se o resultado encontrado for 8 u.m.\* e o LQ for 10 u.m., o valor a ser relatado é de 10 u.m.). No campo de observações deve ser relatado que o valor registrado é menor que 10 u.m (< LQ). Quando isso ocorrer, o provedor não inclui o valor informado pelo participante na determinação dos valores designados, porém o Laboratório terá seu desempenho avaliado.

\*u.m. = unidade de medição

Em PEP de Amostragem os participantes devem ficar atentos aos registros dos resultados de campo para que o registro realizado em campo seja IGUAL ao registrado na ficha eletrônica. Essa conferência é feita pela equipe da

Conformita que deve ter uma foto dos resultados de campo que são comparados com os registros digitais. Caso haja qualquer divergência da informação a política da Conformita é entrar em contato com o participante e verificar o porquê da divergência de informações. Esse registro é realizado por e-mail para que fique a evidência da informação e, se necessário, os dados alterados de acordo com os dados brutos (foto) do PEP.

## 7.3 MÉTODOS EQUIVALENTES

Tabela – Métodos equivalentes		
Matriz	Parâmetro	Técnicas/Métodos
Água bruta (ensaios subsequentes)	pH à 25°C	Eletrométrico ou Potenciométrico Referência: SMWW, 24a Edição, Método 4500 H+
	Condutividade à 25°C	Condutivimétrico Referência: SMWW, 24a Edição, Método 2510
	Temperatura da água*	Medição direta Referência: SMWW, 24a Edição, Método 2550
	Temperatura do ar	Medição direta Referência: SMWW, 24a Edição, Método 2550
	OD	Eletrométrico ou Luminescência Referência: SMWW, 24a Edição, Método 4500-O G
	ORP*	Eletrométrico ou Potenciométrico SMWW, 24a Edição, Método 2580
	Turbidez*	Turbidimétrico ou Nefelométrico Referência: SMWW, 24a Edição, Método 2130 B (Nefelométrico)
	Salinidade*	Eletrométrico Referência: SMWW, 24a Edição, Método 2520 B
	Transparência*	Disco de Secchi
Coleta para o ensaio de Fitoplâncton em água bruta	Fitoplâncton* (Qualitativo e Quantitativo)	Obrigatório utilizar os amostradores de profundidade, previstos no guia da CETESB 4ª Edição, Método L5.303 (Garrafa de Van Dorn e Rede de Plâncton - 20 Micra) Técnica de microscopia
Coleta para os ensaios Microbiológicos em água bruta	<i>Escherichia coli</i> *	Substrato enzimático – Tubos múltiplos Referência: SMMW 24ª Edição 2023 – Método 9221 - F
	<i>Escherichia coli</i>	Substrato enzimático – cartela; Referência: SMMW 24ª Edição 2023 – Método 9223 - B
	Coliformes totais	Substrato enzimático – cartela; Referência: SMMW 24ª Edição 2023 – Método 9223 - B
	Coliformes totais	Substrato enzimático – Tubos múltiplos Referência: SMMW 24ª Edição 2023 – Método 9221 - F
Sedimentos – ensaios subsequentes	pH*	Eletrométrico ou Potenciométrico Referência: EPA 9045D:2004
	ORP*	Eletrométrico ou Potenciométrico Referência (adaptada para meio aquoso): SMWW, 24a Edição 2023, Método 2580
Coleta para os ensaios em sedimentos	COT*	Método de combustão catalítica em alta temperatura Referência: EPA/600/R-02/069
	Alumínio*	ICP – OES
	Chumbo	Referência: Referência: EPA Método 6010D: 2018
	Ferro	
	Manganês	
	Cromo	

	Zinco	
	Vanádio	

**ATENÇÃO:** Se o laboratório utilizar um método ou técnica diferente das sugeridas e equivalentes deste programa, este não será considerado nos resultados do grupo para definição dos valores designados. As metodologias analíticas consideradas equivalentes foram definidas pelo Grupo Consultivo do programa na área, sendo aprovadas pela equipe da Conformita. Todas as medidas necessárias para garantir a similaridade, são tomadas antes da realização do EP e estão definidas no FG 017 do Programa. Após a análise estatística do desempenho dos participantes, poderá ocorrer a separação por técnicas, desde que o n de participantes seja adequado.

Obs: separação das técnicas de tubos múltiplos e cartelas para *E. coli* e Coliformes totais, por não serem consideradas equivalentes. Para análise deve ter no mínimo 06 participantes para cada método.

## 8. ESCOLHA DO MÉTODO DE ENSAIO

Os participantes do PEP deverão utilizar seus procedimentos de rotina na análise dos itens de ensaio. Os métodos/técnicas analíticos sugeridos e equivalentes para o programa estão relacionados na tabela 1 do item 6.3.

As amostras do Programa devem ser tratadas pelos laboratórios como amostras de rotina.

## 9. PREPARAÇÃO/PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE ITENS DE ENSAIO

Não aplicável preparo de amostras, o PEP será realizado com ensaios subsequentes e o processo de amostragem realizado por cada participante.

O laboratório deverá comparecer ao local de coleta conforme cronograma com seus equipamentos, balde/extensores, dragas, frascos/preservantes, caixas, colete salva vidas, gelos para realização das medições de campo e coleta de amostras. Lembramos que a logística do laboratório até o local de coleta e a logística de retorno do local de coleta até o laboratório é da responsabilidade de cada participante, assim como os materiais para a coleta.

Para os ensaios de Fitoplâncton e Microbiológicos vão orientações aos participantes em como proceder para início dos ensaios.

Local da amostragem: Praia Grande/ES – Localização: <https://maps.app.goo.gl/kXuiPTAqeFYRq9LW8>

As coletas serão embarcadas em 02 barcos com capacidade de 03 pessoas em cada barco, mais o condutor. Pela lógica de realização das coletas cada laboratório terá em torno de 1h para a realização das coletas então iniciaremos as 8h30 com a previsão de finalização 17h30.

Os laboratórios serão divididos em pequenos grupos, o barco se deslocará até o local de coleta através do GPS, e cada um realizará sua coleta. No segundo barco estará a equipe da Tommasi para a realização das medições de Homogeneidade e/ou estabilidade. O ordem das coletas será realizada na seguinte sistemática:

- Os laboratórios que coletaram para amostragem ensaios subsequentes, fitoplâncton e micro, serão nas primeiras viagens.
- As coletas para sedimentos serão realizadas depois, de modo que não interferiram na amostra para ensaios subsequentes, fitoplâncton e micro.

Após a finalização das medições os laboratórios registrarão os dados da amostragem e ensaios subsequentes e a Conformita registrará através de fotos as informações.

### 10. POTENCIAS FONTES DE ERROS NO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Na execução dos ensaios deste PEP o laboratório pode, eventualmente, obter um resultado questionável ou insatisfatório. Dentro deste contexto, deverá investigar as causas de variação existentes e tomar ações corretivas adequadas. As potenciais fontes de erro podem ser devido ao treinamento do analista, desempenho do equipamento (ajuste, manutenção ou calibração), uso de padrões ou materiais de referência inadequados, condições ambientais da análise, execução do método de ensaio, erro de unidade de medida ou diluição aplicada, entre outros.

Principais Fontes de Erros no Ensaio de pH pelo Método Eletrométrico (Potenciométrico)

#### 1. Erros Relacionados ao Eletrodo:

hidratação inadequada do eletrodo, contaminação do eletrodo, envelhecimento do eletrodo, obstrução ou contaminação da Junção de Referência, Bolhas de Ar na Solução de Referência Interna e resposta Lenta do Eletrodo.

#### 2. Erros de Calibração:

Uso de Soluções Tampão Vencidas ou Contaminadas, Calibração Incorreta (Número de Pontos ou Ordem) e Variação de Temperatura entre a Calibração e a Amostra.

3. Erros Relacionados à Amostra: temperatura da Amostra, força iônica da amostra, contaminação da amostra, homogeneidade inadequada da amostra e Tempo de Estabilização Insuficiente.

4. Erros Operacionais e Ambientais: Limpeza Inadequada do Eletrodo entre Amostras, Erro de Leitura (Visual), Variações de Temperatura Ambiente e Interferência Eletromagnética.

Principais Fontes de Erros no Ensaio de Condutividade a 25°C pelo Método Condutivimétrico

1. Erros Relacionados à Calibração e aos Padrões: uso de padrões vencidos ou contaminados, preparação incorreta dos padrões, temperatura incorreta dos padrões na calibração e calibração insuficiente.

2. Erros Relacionados à Célula de Condutividade: limpeza inadequada da célula, canos físicos à célula, bolhas de ar presas na célula e armazenamento incorreto da célula.

3. Erros Relacionados à Temperatura da Amostra: não aclimatização da amostra a 25°C e compensação automática de temperatura (ATC) ineficaz ou desativada.

4. Erros Relacionados à Amostra e Procedimento: contaminação da Amostra, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) atmosférico, tempo de estabilização insuficiente, homogeneização inadequada da amostra e interferências eletromagnéticas.



### Principais Fontes de Erros no Ensaio de Temperatura por Medição Direta

1. Erros Relacionados ao Termômetro: calibração incorreta ou ausente, termômetro danificado, variação na resposta do termômetro e limpeza inadequada do Termômetro.
2. Erros de Procedimento na Medição: imersão insuficiente da Sonda/Bulbo, não esperar a estabilização da Leitura, contato com as paredes do recipiente, agitação inadequada da amostra e contaminação da amostra.
3. Erros Ambientais e de Amostra: variações de Temperatura Ambiente, amostra exposta ao sol ou fontes de Calor/Frio, recipiente da Amostra e evaporação da Amostra.
4. Erros de Observação (para termômetros analógicos): erro de paralaxe.

### Principais Fontes de Erros no Ensaio de Oxigênio Dissolvido (OD) pelo Método Eletrométrico ou de Luminescência

1. Erros Relacionados à Calibração e Manutenção do Sensor/Sonda: Calibração Incorreta ou Ausente, Contaminação ou Danos na Membrana (Método Eletrométrico), Esgotamento ou Contaminação do Eletrólito (Método Eletrométrico), envelhecimento do Sensor/Eletrólito/Membrana e Biofilme no Sensor (Ambos os Métodos).
2. Erros Relacionados à Temperatura: não Compensação da Temperatura (ATC) e variações de Temperatura na Amostra.
3. Erros Relacionados à Amostra e ao Procedimento: geração ou perda de bolhas de ar, agitação inadequada da Amostra Durante a Medição, Interferentes Químicos (Método Eletrométrico), Variações de Pressão Barométrica, Tempo de Estabilização Insuficiente e Contaminação da Amostra Durante a Coleta/Análise.

### Principais Fontes de Erros no Ensaio de ORP pelo método Eletrométrico ou Potenciométrico

#### 1. Eletrodo de Medição (Platina ou Ouro)

**Contaminação da Superfície:** A superfície do eletrodo de platina ou ouro pode ser contaminada por substâncias orgânicas, óleos, graxas ou precipitados inorgânicos. Essa contaminação forma uma camada isolante que impede o contato direto com a amostra, resultando em leituras lentas, instáveis e imprecisas.

**Polarização:** Em amostras com baixa força iônica ou com reações redox lentas, o eletrodo pode sofrer polarização, ou seja, acúmulo de espécies na superfície do eletrodo que alteram seu potencial.

**Armazenamento Inadequado:** O armazenamento do eletrodo em soluções inadequadas (como água destilada por longos períodos) pode levar à desidratação e à perda da sensibilidade.

**Envelhecimento do Eletrodo:** Com o tempo e o uso contínuo, a superfície do eletrodo pode se tornar menos responsiva, exigindo limpeza ou substituição.

#### 2. Eletrodo de Referência (Calomelano, Ag/AgCl)



- **Problemas na Junção Líquida:** A junção líquida é a interface entre o eletrólito do eletrodo de referência e a amostra. Entupimentos ou obstruções nessa junção (por precipitados de KCl, por exemplo) impedem o fluxo adequado de íons, causando leituras instáveis, lentas ou erradas.
- **Perda de Eletrólito Interno:** O eletrólito do eletrodo de referência (geralmente KCl saturado) pode vazar ou ser diluído, alterando o potencial de referência e levando a erros.
- **Contaminação do Eletrólito:** A contaminação do eletrólito interno pode alterar suas propriedades e, consequentemente, o potencial do eletrodo de referência.
- **Temperatura:** O potencial do eletrodo de referência é dependente da temperatura, e variações significativas podem impactar a precisão da leitura do ORP.

### 3. Soluções Padrão de Calibração

- **Preparo Incorreto:** Soluções padrão preparadas incorretamente (concentração errada, uso de reagentes de baixa pureza, volume impreciso) introduzirão erros sistêmicos na calibração.
- **Contaminação:** As soluções padrão são sensíveis à contaminação por impurezas ou microrganismos, que podem alterar seu potencial redox real.
- **Validade e Armazenamento:** Soluções padrão têm um prazo de validade e devem ser armazenadas adequadamente (em frascos escuros, fechados e em temperatura controlada) para evitar degradação.
- **Oxidação/Redução por Exposição ao Ar:** Algumas soluções padrão de ORP são sensíveis à oxidação ou redução quando expostas ao ar, alterando seu valor.

### 4. Amostra

- **Flutuações de Temperatura:** O potencial ORP é altamente dependente da temperatura. Variações na temperatura da amostra durante a medição podem causar erros significativos. Recomenda-se que a medição seja feita a uma temperatura constante ou que se aplique uma compensação de temperatura.
- **pH da Amostra:** Embora o ORP não seja diretamente o pH, o potencial redox de muitas espécies é influenciado pelo pH. Uma grande variação de pH entre as amostras pode dificultar a comparação direta dos valores de ORP, a menos que se padronize o pH ou se compreenda a relação ORP-pH para o sistema em estudo.
- **Presença de Interferentes:** Algumas substâncias presentes na amostra podem reagir com o eletrodo ou com as espécies redox de interesse, interferindo na medição.
- **Degradação da Amostra:** Amostras biológicas ou quimicamente instáveis podem sofrer alterações no seu potencial redox ao longo do tempo após a coleta, antes da medição.
- **Heterogeneidade:** Se a amostra não for homogênea, diferentes pontos podem apresentar diferentes valores de ORP.
- **Força Iônica:** Amostras com baixa força iônica podem causar instabilidade nas leituras devido à menor condutividade.

### 5. Equipamento (Medidor de ORP/Potenciômetro)

- **Calibração Incorreta:** A calibração inadequada do medidor (não seguindo os procedimentos ou utilizando soluções padrão erradas) resultará em leituras imprecisas.
- **Baterias Fracas:** Em medidores portáteis, baterias fracas podem causar instabilidade e erros nas leituras.
- **Interferência Eletromagnética:** O equipamento pode ser suscetível a interferências eletromagnéticas de outros equipamentos próximos, afetando a estabilidade da leitura.
- **Problemas de Conexão:** Cabos danificados ou conexões frouxas entre o eletrodo e o medidor podem levar a leituras erráticas.
- **6. Técnicas de Medição e Condições de Operação**

- **Tempo de Estabilização Insuficiente:** É crucial aguardar tempo suficiente para que a leitura se estabilize após a imersão do eletrodo na amostra. Leituras prematuras resultarão em erros.
- **Agitação Inadequada:** A agitação da amostra pode influenciar a velocidade de resposta do eletrodo e garantir uma leitura representativa. No entanto, agitação excessiva pode introduzir oxigênio na amostra ou causar bolhas no eletrodo, afetando a medição.
- **Limpeza e Manutenção dos Eletrodos:** A falta de limpeza regular e a manutenção preventiva dos eletrodos podem levar ao acúmulo de resíduos e contaminação, comprometendo a precisão.
- **Contaminação Cruzada:** A não lavagem adequada dos eletrodos entre as medições de diferentes amostras pode levar à contaminação cruzada.
- **Exposição ao Ar Atmosférico:** Durante a medição, a exposição prolongada da amostra ao ar pode alterar o potencial redox, especialmente em amostras sensíveis ao oxigênio

### Principais Fontes de Erros no Ensaio de Turbidez pelo Método Nefelométrico

1. Erros Relacionados à Calibração e Padrões: Padrões de Formazina Vencidos ou Contaminados, Armazenamento Inadequado dos Padrões, Curva de Calibração Inadequada e Qualidade da Água de Diluição
2. Erros Relacionados à Célula de Amostra (Cuveta): Arrancões, Sujeira ou Marcas de Dedo, Orientação Incorreta da Cuveta, Bolhas de Ar na Amostra da Cuveta e Condensação na Cuveta.
3. Erros Relacionados à Amostra: Gases Dissolvidos, Material Sedimentável, Variação de Temperatura da Amostra e Coloração da Amostra.
4. Erros Operacionais e de Equipamento: Não Homogeneização Suficiente da Amostra, Equipamento Não Estabilizado ou Danificado e Interferência de Luz Ambiente.

### Principais Fontes de Erros no Ensaio de Salinidade pelo Método Eletrométrico

1. Erros Relacionados à Calibração e Padrões: padrões de Salinidade vencidos ou contaminados, qualidade e o manuseio dos padrões são críticos, temperatura incorreta dos Padrões na Calibração (A condutividade e, conseqüentemente, a salinidade, são altamente dependentes da temperatura). Se os padrões não estiverem na temperatura de calibração (geralmente 25°C), e o equipamento não compensar a temperatura de forma adequada, a calibração será distorcida. Calibração insuficiente.
2. Erros Relacionados à Célula de Condutividade (Sonda): limpeza inadequada da Célula, Danos Físicos à Célula, Bolhas de Ar Presas na Célula e Armazenamento Incorreto da Célula.
3. Erros Relacionados à Temperatura da Amostra: Temperatura da Amostra Diferente da Temperatura de Referência: A salinidade é normalmente reportada a 25°C. Se a amostra não estiver a 25°C e o equipamento não possuir uma compensação automática de temperatura (ATC) eficaz, ou se o sensor de temperatura estiver danificado, a leitura de condutividade bruta não será corretamente convertida para a salinidade padronizada. Embora a maioria dos equipamentos modernos possua ATC, é sempre preferível que a temperatura da amostra esteja a mais próxima possível de 25°C para minimizar a dependência do fator de correção.

**Coeficiente de Temperatura Incorreto:** O algoritmo de compensação de temperatura assume um coeficiente de temperatura médio para a água. Para soluções com composições iônicas muito diferentes da água do mar típica, o coeficiente real pode variar, introduzindo um pequeno erro se a amostra estiver muito longe de 25°C.

4. Erros Relacionados à Composição da Amostra e Procedimento: Composição Iônica Diferente da Água do Mar Padrão, Contaminação da Amostra, Homogeneização Inadequada da Amostra e Tempo de Estabilização Insuficiente.

Principais Fontes de Erros no Ensaio de Transparência pelo método Disco de Secchi

### 1. Condições Ambientais

- **Luminosidade Solar:** A intensidade e o ângulo da luz solar são fatores críticos. Um sol muito forte pode causar ofuscamento e dificultar a visualização do disco, enquanto um dia nublado ou com pouca luz pode subestimar a transparência real. O ideal é realizar as medições entre o meio da manhã e o meio da tarde (geralmente entre 10h e 16h), com o sol alto no céu, e sempre no lado sombrio do barco para evitar reflexos.
- **Reflexos na Superfície da Água:** Ondulações na superfície da água, causadas por vento ou correnteza, criam reflexos que podem obscurecer o disco, levando a leituras subestimadas da transparência. A medição deve ser feita em condições de superfície calma, se possível.
- **Ângulo de Observação:** A posição do observador em relação ao sol e à água é crucial. Se o observador estiver de frente para o sol, o brilho ofuscará a visão. Observar o disco da sombra do barco minimiza os reflexos e melhora a visibilidade.

### 2. Equipamento (Disco de Secchi)

- **Limpeza do Disco:** O disco deve estar perfeitamente limpo. Algas, sujeira, riscos ou abrasões na superfície podem alterar a forma como a luz é refletida e absorvida, resultando em leituras inconsistentes ou imprecisas.
- **Corda e Marcações:** A corda do disco deve ser de material que não estique (por exemplo, Dacron ou nylon trançado sem elasticidade) e as marcações de profundidade (geralmente a cada 0,1 ou 0,5 metro) devem ser claras, precisas e resistentes à água. Uma corda que estica ou marcações apagadas introduzem erros na profundidade lida.
- **Peso do Disco:** O peso do disco deve ser suficiente para garantir que ele afunde verticalmente, mesmo em presença de correntes leves. Um disco muito leve pode ser desviado, resultando em leituras imprecisas da profundidade.

### 3. Técnica de Medição e Observador

- **Erro de Leitura Pessoal (Subjetividade):** Esta é talvez a maior fonte de erro. A determinação da profundidade de desaparecimento e reaparecimento do disco é subjetiva e depende da acuidade visual do observador, da sua experiência e de sua interpretação do "desaparecer" e "reaparecer". Diferentes observadores podem obter resultados ligeiramente diferentes para a mesma amostra de água.
- **Velocidade de Baixar/Levantar o Disco:** O disco deve ser baixado lentamente até o ponto em que ele desaparece e, em seguida, levantado lentamente até o ponto em que ele reaparece. Uma velocidade muito rápida pode levar a uma estimativa incorreta. A profundidade de Secchi é a média entre a profundidade de desaparecimento e a profundidade de reaparecimento.
- **Olhos no Nível da Água:** O observador deve manter os olhos o mais próximo possível do nível da água para minimizar distorções visuais e garantir um ângulo de observação consistente.
- **Uso de Óculos de Sol Polarizados:** Óculos de sol polarizados podem ser úteis para reduzir o reflexo da superfície da água, mas é importante que o mesmo tipo de óculos seja usado consistentemente em todas as medições para evitar introdução de vieses.
- **Ponto de Medição:** A medição deve ser realizada no mesmo local e na mesma profundidade, sempre que possível, para garantir a comparabilidade dos dados.

#### 4. Características da Água

- **Cor da Água:** Águas naturalmente muito escuras (devido à matéria orgânica dissolvida, por exemplo) podem ter uma transparência de Secchi baixa, mesmo com poucas partículas em suspensão. O disco de Secchi mede a profundidade de penetração da luz, que é afetada tanto por partículas quanto pela cor da água.
- **Tamanho e Tipo das Partículas:** Partículas muito pequenas ou muito grandes, bem como a sua forma e composição, podem afetar como a luz é dispersa e, consequentemente, a leitura de Secchi. Por exemplo, algas filamentosas podem ter um efeito diferente na visibilidade do disco do que sedimentos finos.
- **Sombras e Objetos Submersos:** A presença de sombras (do barco, pontes) ou objetos grandes submersos (rochas, vegetação aquática) na linha de visão pode influenciar a percepção do observador e levar a leituras imprecisas.

Principais Fontes de Erros no Ensaio de Fitoplâncton (Quantitativo e Qualitativo) pelo Método da Rede e Microscopia (CETESB L5.303)

1. Erros Relacionados à Coleta com Rede: Tamanho da Malha da Rede Inadequado, Volume de Água Filtrado Incorreto, velocidade e Duração do Arraste Inconsistentes, Entupimento da Rede (Clogging), Danos Mecânicos aos Organismos (arrastes muito rápidos, manuseio brusco da rede ou a pressão da água durante a filtração podem danificar ou desintegrar células frágeis de fitoplâncton, levando a uma subestimação da abundância e dificultando a identificação) e Amostragem Não Representativa do Local (A coleta deve ser feita em pontos e profundidades que representem a coluna d'água e a heterogeneidade espacial do corpo d'água. Amostrar apenas uma camada superficial ou um ponto isolado pode não refletir a comunidade fitoplanctônica total).

2. Erros Relacionados à Preservação da Amostra: Fixador Inadequado ou em Concentração Errada, Tempo de Fixação Inadequado, Armazenamento Inadequado e Contaminação da Amostra.

3. Erros Relacionados à Análise Laboratorial (Microscopia): Homogeneização Inadequada da Amostra, Erros na Diluição ou Concentração da Amostra.

Erro de Contagem e Identificação:

- **Viés do Analista:** Experiência insuficiente do analista, fadiga visual ou falta de treinamento específico podem levar a erros de identificação (gênero/espécie), contagem (subestimar ou superestimar) e diferenciação entre células vivas/mortas ou detritos.
- **Identificação Incorreta:** A identificação errônea de espécies pode impactar seriamente a análise qualitativa e a interpretação ecológica. O uso de chaves taxonômicas atualizadas e a comparação com materiais de referência são cruciais.
- **Células Danificadas ou Parcialmente Visíveis:** Células que foram danificadas durante a coleta ou preservação são difíceis de identificar e contar, introduzindo incerteza.
- **Interferência de Detritos:** A presença de grande quantidade de detritos (partículas inorgânicas, material orgânico não fitoplanctônico) pode dificultar a visualização e contagem do fitoplâncton.
- **Erro na Câmara de Contagem (Ex: Sedgewick-Rafter, Neubauer):**
  - **Volume Incorreto da Câmara:** Pequenas variações no volume da câmara de contagem ou sua limpeza inadequada podem introduzir erros na contagem volumétrica.
  - **Preenchimento Inadequado:** Preencher a câmara muito rápido ou com bolhas pode causar um arranjo não uniforme das células.

- Subamostragem da Câmara: Contar apenas uma porção da câmara de forma inconsistente pode não ser representativo do total de células.
- Calibração do Microscópio e Ocular: A calibração do microscópio e da ocular com uma lâmina micrométrica é essencial para medir o tamanho dos organismos e estimar o volume celular com precisão para biovolume e biomassa. Erros nessa calibração afetam diretamente os dados quantitativos.
- Resolução e Iluminação Inadequadas: A qualidade da imagem fornecida pelo microscópio (resolução, contraste, iluminação) é fundamental para a identificação precisa e contagem.

Principais fontes de erros para *E. coli* e Coliformes totais pelo método Substrato enzimático – cartela;

1. Erros Relacionados à Coleta e Manuseio da Amostra: Contaminação da Amostra Durante a Coleta, Tempo e Temperatura de Armazenamento Inadequados, Amostra com Cloro Residual, Volume da Amostra Incorreto.
2. Erros Relacionados ao Procedimento da Cartela: Hidratação Insuficiente/Exagerada, Erro na Inoculação da Cartela. Contaminação da Cartela Durante a Inoculação, Uso de Cartelas Vencidas ou Armazenadas Incorretamente.
3. Erros Relacionados à Incubação: Temperatura de Incubação Incorreta (A temperatura de incubação é crítica para o crescimento bacteriano e a atividade enzimática. Desvios da temperatura ideal (geralmente  $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  para *E. coli* e coliformes totais, mas verificar especificações do fabricante) podem inibir o crescimento bacteriano ou a produção enzimática, resultando em contagens subestimadas ou falsos negativos), Tempo de Incubação Incorreto, Ambiente de Incubação.
4. Erros Relacionados à Leitura e Interpretação: Interpretação Subjetiva dos Resultados (Cor/Fluorescência), Equipamento de Leitura (se aplicável) Não Calibrado, Contagem Incorreta dos Poços Positivos, Crescimento de Bactérias Atípicas/Não-Alvo e Inibição por Matriz da Amostra.

Principais fontes de erros para *E. coli* e Coliformes totais pelo método Substrato enzimático – tubos múltiplos

O ensaio de *E. coli* e *coliformes totais* pelo método do Substrato Enzimático em Tubos Múltiplos, conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW), 24ª Edição, Método 9221 F, é uma variação do método tradicional do Número Mais Provável (NMP) que incorpora os substratos enzimáticos para detecção mais rápida e específica. Embora ofereça vantagens sobre o NMP clássico, ele ainda está sujeito a diversas fontes de erro que podem afetar a precisão e a confiabilidade dos resultados.

1. Erros Relacionados à Coleta e Manuseio da Amostra: Contaminação da Amostra Durante a Coleta (É fundamental usar frascos estéreis e seguir procedimentos assépticos rigorosos), Tempo e Temperatura de Armazenamento Inadequados, Amostra com Cloro Residual, Volume da Amostra Incorreto.

2. Erros Relacionados à Preparação das Diluições e Meios de Cultura: Diluições Imprecisas, Meio de Cultura Contaminado, Meio de Cultura Preparado Incorretamente, Armazenamento Inadequado dos Reagentes/Meios, Inoculação Incorreta dos Tubos, Temperatura de Incubação Incorreta, Tempo de Incubação Incorreto e Ambiente de Incubação.

### 3. Erros Relacionados à Leitura e Interpretação:

**Interpretação Subjetiva (Cor/Fluorescência):** Embora os meios com substratos enzimáticos forneçam uma indicação visual clara (mudança de cor ou fluorescência), a interpretação pode ter um grau de subjetividade, especialmente em reações fracas ou intermediárias. A falta de treinamento adequado do analista e a padronização na leitura são cruciais.

**Erro na Contagem de Tubos Positivos:** A contagem precisa do número de tubos positivos em cada diluição é essencial para o cálculo correto do NMP. Erros de contagem resultarão em valores de NMP incorretos.

**Utilização Incorreta da Tabela de NMP:** O cálculo do NMP baseia-se em tabelas estatísticas. O uso da tabela errada para o número de tubos e diluições utilizadas, ou erros na consulta da tabela, levará a resultados incorretos.

**Falsos Positivos/Negativos Inesperados:** Embora o método seja mais específico que o NMP tradicional, algumas bactérias não-alvo podem, ocasionalmente, dar reações cruzadas ou a matriz da amostra pode inibir a reação, causando resultados atípicos. O uso de controles de qualidade (positivos e negativos) é fundamental para validar cada lote de análise.

**Crescimento Atípico:** Crescimento bacteriano que não produz a cor ou fluorescência esperada pode ser ignorado, levando a falsos negativos para a presença de enzimas.

### Principais fontes de erros dos Metais em Sedimentos

A análise de metais em sedimentos pelo método ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado), conforme a EPA Método 6010C: 2007, é uma técnica poderosa e amplamente utilizada. No entanto, sua precisão e exatidão podem ser comprometidas por diversas fontes de erro que abrangem desde a coleta da amostra até a interpretação dos dados no laboratório.

1. Erros Relacionados à Amostragem e Preservação: Contaminação da Amostra, Amostragem Não Representativa, Perda de Analitos e Homogeneização Insuficiente.

### 2. Erros Relacionados à Preparação da Amostra (Digestão):

O método EPA 6010C exige a digestão prévia da amostra para solubilizar os metais. Geralmente, são utilizados os métodos de digestão ácida, como o EPA 3050B (digestão ácida em bloco aquecido) ou 3051A (digestão assistida por micro-ondas). Os erros nesta etapa são críticos:



- **Digestão Incompleta:** Se a matriz do sedimento não for completamente digerida (solubilizada), os metais contidos nas porções não digeridas não serão liberados para análise, levando a resultados subestimados. Sedimentos complexos (com alta matéria orgânica, minerais refratários) são mais desafiadores.
- **Contaminação dos Reagentes:** Ácidos e outros reagentes usados na digestão devem ser de grau analítico de alta pureza (ultra-puro ou "trace metal grade") para evitar a introdução de metais traço na amostra.
- **Contaminação do Material de Vidraria/Plástico:** Toda a vidraria e utensílios devem ser rigorosamente limpos com procedimentos específicos de descontaminação para metais.
- **Perda por Volatilização Durante a Digestão:** Alguns elementos, como mercúrio (Hg) e arsênio (As) em certas formas químicas, podem ser voláteis em altas temperaturas ou em presença de ácidos oxidantes, levando a subestimação. O controle da temperatura e o tipo de digestão são importantes para esses elementos.
- **Formação de Precipitados:** Durante a digestão, podem formar-se precipitados insolúveis que "sequestram" parte dos metais, impedindo sua detecção.

### 3. Erros Relacionados à Análise por ICP-OES:

**Interferências Espectrais:** Esta é uma das fontes de erro mais comuns em ICP-OES. A emissão de luz de um elemento pode se sobrepor à linha de emissão de outro elemento de interesse (interferência direta ou de sobreposição) ou causar um aumento no sinal de fundo (interferência de fundo).

**Interferências de Matriz:** A presença de altas concentrações de outros elementos na amostra (ex: Al, Fe, Ca em sedimentos) pode afetar a intensidade do sinal do analito devido a efeitos de plasma (supressão ou aprimoramento de sinal), transporte da amostra ou ionização. A correção de matriz (diluição, adição de padrão interno, correspondência de matriz) é essencial.

- **Calibração Incorreta:**
  - **Padrões de Calibração Imprecisos:** Os padrões devem ser preparados com precisão a partir de soluções estoque certificadas e de alta pureza. Erros na preparação ou padrões degradados comprometem toda a calibração.
  - **Não Linearidade da Curva:** A curva de calibração deve ser linear na faixa de concentração dos analitos. A falta de linearidade (especialmente em concentrações elevadas) ou a calibração com pontos insuficientes pode levar a resultados imprecisos.
  - **Drift do Instrumento:** A sensibilidade do instrumento pode mudar ao longo do tempo (drift). A análise de controles de calibração contínua (CCV) periodicamente é vital para monitorar e corrigir o drift.
- **Ajustes Incorretos do Instrumento:** Parâmetros operacionais do ICP-OES (potência de RF, fluxos de gás do plasma, posição da tocha, altura de visualização) devem ser otimizados para cada analito e matriz. Ajustes inadequados podem afetar a sensibilidade e introduzir interferências.
- **Contaminação do Sistema:** Tubulações, nebulizador, câmara de spray ou tocha podem ser contaminados por resíduos de amostras anteriores ou poeira, levando a "carry-over" (contaminação residual) e resultados falsamente elevados. A limpeza e o enxágue adequados entre as amostras são cruciais.
- **Interferências Físicas:** Viscosidade, tensão superficial, ou a presença de partículas na amostra podem afetar a eficiência do transporte da amostra para o plasma, resultando em supressão ou aumento de sinal.
- **Limites de Detecção/Quantificação (LD/LQ):** A incapacidade de detectar ou quantificar elementos abaixo do limite do método ou do instrumento pode ser um problema, especialmente para metais traço em concentrações ambientais.



- Erro do Operador: Falta de treinamento, desatenção durante a análise, ou erros no registro e processamento dos dados podem levar a resultados incorretos.

#### 4. Erros Pós-Análise

- Cálculos Incorretos: Erros na aplicação de fatores de diluição, correções de branco ou unidades de medida podem levar a resultados finais equivocados.
- Interpretação Inadequada dos Dados de CQ: Não interpretar corretamente os resultados dos controles de qualidade (brancos, padrões, amostras fortificadas, duplicatas de laboratório) pode levar à liberação de dados não confiáveis.

#### 11. ENVIO DOS ITENS DE ENSAIO

Para Amostragem: Não há preparo de amostras neste PEP. O laboratório realiza as coletas, medições e logística das amostras, sendo a responsabilidade do participante.

#### 12. ATRASOS, PERDAS OU DANOS DOS ITENS DE ENSAIO

Não aplicável.

Para Amostragem:

Não serão tolerados atrasos ao horário da coleta.

É de responsabilidade do participante a coleta e armazenamento de amostras, conforme seu procedimento. Demais orientações técnicas estarão disponíveis no FG 012 - Orientações participação PEP enviado para cada participante inscritos antes da data da amostragem.

#### 13. REGISTRO E ENVIO DOS RESULTADOS

Os resultados ao provedor serão enviados pelos laboratórios participantes através de link que será disponibilizado pela Conformità conforme será indicado nas instruções/orientações do PEP. O laboratório será identificado com o código que será enviado para cada participante.

#### 14. TESTES DE HOMOGENEIDADE E/OU ESTABILIDADE (PROVEDOR EXTERNO COMPETENTE)

A Conformità realiza análise estatística em relação à homogeneidade e/ou estabilidade. A homogeneidade verifica se há variabilidade significativa entre as amostras para os parâmetros relacionados na Tabela 1, do item 6.3, e assinalados com \*. Os ensaios para evidenciar a homogeneidade serão realizados na data a ser agendada pelo laboratório designado como provedor externo subcontratado XYZ acreditado – CRL XXXX (colocar endereço). Já a estabilidade verifica se as amostras possuem degradação ao longo da rodada e são analisadas na data final do envio dos resultados.

**Norma estatística utilizada:** A norma utilizada para avaliação de desempenho e testes de homogeneidade é a ISO 13528 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*, sendo esta norma recomendada pela norma ISO/IEC 17043.

Critério de aceitação da homogeneidade:  $s_s \leq 0,3 \times \sigma_{PT}$

Critério de aceitação da estabilidade:  $|\bar{x}_{...} - \bar{y}_{...}| \leq 0,3 \times \sigma_{PT}$

Caso os critérios de homogeneidade e/ou estabilidade não sejam satisfeitos, a Conformita pode não reportar os resultados de um determinado ensaio. Cabe análise crítica e de risco, quando aplicável, do provedor para inclusão da variação da não homogeneidade e/ou não estabilidade no desvio designado  $\sigma_{pt}$ , avaliando-se o desempenho através do Z'-escore.

#### 15. DEFINIÇÃO DE VALORES DESIGNADOS DO EP ( $X_{pt}$ ) e ( $\sigma_{pt}$ ).

Para designar os valores do PEP a Conformita baseia-se nas informações da norma ISO 13258 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. Sendo assim, seguem as opções e formas de designar o valor de referência ( $X_{pt}$ ) e o desvio padrão ( $\sigma_{pt}$ ).

##### 15.1 VALOR DESIGNADO ( $X_{pt}$ )

O método estatístico utilizado será o da estatística robusta para determinar o valor de referência ( $X_{pt}$ ). A estatística robusta sofre pouca influência de valores dispersos (*outliers*), mesmo assim o provedor analisa os dados reportados pelos participantes e quando apropriado estes resultados aberrantes/discrepantes não são considerados para designar valores.

O *valor de referência* ( $X_{pt}$ ) será avaliado para cada ensaio com um  $N > 6$  participantes de acordo com os métodos/técnicas sugeridas e equivalentes e após a retirada de valores considerados aberrantes/discrepantes (ver nota). Para qualquer parâmetro com um  $N < 6$  participantes o provedor não determina o valor de referência ( $X_{pt}$ ), assim como o desvio padrão ( $\sigma_{pt}$ ).

Nota: Valores aberrantes/discrepantes (*Outliers*): Embora estimadores robustos sejam usados para minimizar a influência de resultados atípicos, extremos ou resultados identificáveis inválidos não devem ser incluídos na análise estatística dos dados. Por exemplo, podem ser resultados causados por erros de cálculo ou pelo uso de unidades. No entanto, tais resultados podem ser difíceis de identificar pelo provedor do EP. Por este motivo, a Conformita avalia a distribuição dos dados através do histograma. A média robusta e desvio padrão serão calculados como no Algoritmo A, mas o resultado que está fora da faixa do "(valor atribuído  $\pm$  (5 x Desvio atribuído))" será removido para estimativa de valores designados - média robusta e desvio padrão serão, então, recalculados. Esses valores recalculados serão usados como valores designados. Todos os participantes, incluindo aqueles com os resultados removidos, receberão avaliações de desempenho. Ainda se o provedor considerar conveniente pode realizar uma análise de GRUBBS para validação da remoção de *outliers*.

##### 15.2 INCERTEZA DO VALOR DESIGNADO

Através dos dados dos participantes pode-se estimar a incerteza do valor designado. Este é o cálculo de incerteza do valor designado, conforme colocado a seguir.

$$u(x_{PT}) = 1,25 \times \sigma_{PT} / \sqrt{p}$$

Onde,

$\sigma_{PT}$  = desvio designado

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

Critério da avaliação da Incerteza do Valor Designado:

$$u(x_{PT}) < 0,3 \times \sigma_{PT}$$

Onde,

$u(x)_{PT}$  = incerteza padronizada do valor designado

$\sigma_{PT}$  = desvio designado

Caso o critério não seja atendido o provedor poderá analisar o Z' escore com a inclusão da variabilidade da incerteza do valor designado e demonstrado que a variação CV do grupo amplia, aumentando a dispersão dos dados.

### 15.3 DESVIO DESIGNADO ( $\sigma_{pt}$ )

A Conformita pode optar entre as possibilidades abaixo para determinar do desvio designado, opções embasadas tecnicamente com o grupo consultivo do PEP. Abaixo estão relacionadas as possibilidades que serão avaliadas pelo provedor. A decisão do melhor desvio designado depende do número de participantes de cada parâmetro e da variação (CV do grupo) ser intermediária ou menor entre as opções possíveis de determinar o desvio designado. Por exemplo, se for possível, determinar o desvio designado de acordo com as 03 opções listadas, o provedor utilizará aquele com a variação (CV do grupo) intermediária. Seguem opções:

#### **Opção A:** Desvio designado Robusto ( $\sigma_{pt}$ )

Essa opção segue o cálculo do Algoritmo A previsto pela norma ISO 13528. Somente pode ser calculado para um N > 12 participantes com métodos sugeridos/equivalentes e após remoção de valores aberrantes/discrepantes. Após essa determinação verifica-se o critério da IM do valor designado e se avalia o Z escore ou Z' escore.

#### **Opção B:** Desvio designado por Horwitz ( $\sigma_{pt}$ )

O valor do desvio padrão da rodada do EP ( $\sigma_{PT}$ ) será determinado usando as equações de Horwitz, descritas abaixo. O valor a ser utilizado como referência no nível de concentração (massa/massa) a ser utilizado na equação de Horwitz será obtido através do procedimento de estimativa do valor de consenso.

A seguir as equações que devem ser usadas conforme o nível de concentração do analito, sendo representado por sua fração mássica (c).

Quando  $c < (1,2 \times 10^{-7})$ , utilizar:

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

Quando  $(1,2 \times 10^{-7}) < c < (0,138)$ , utilizar (esta faixa é a mais usual):

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

Quando  $c > (0,138)$ , utilizar:

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

Verifica-se o critério da IM do valor designado e se avalia o Z escore ou Z' escore.

## Opção C: Desvio designado de forma teórica ( $\sigma_{pt}$ )

Essa opção para designar o desvio padrão do EP é determinada com a avaliação do grupo consultivo, onde através das legislações dos ensaios e expertise do grupo são definidas as possibilidades de desvios aceitáveis para os parâmetros. Segue tabela abaixo com possíveis variações aceitas nos parâmetros.

Parâmetro/Ensaio	% de variação aceito (Coeficiente de variação fixo) ou $\sigma_{pt}$ teórico	Justificativa
pH à 25°C (água bruta)	$\sigma_{pt}$ teórico = 0,1	SMWW
Condutividade à 25°C	CV = 2%	SMWW
Temperatura – água e AR	CV = 3%	Critério provedor de 2023 PEP's Amostragem = CV = 3%
OD	CV = 10,6%	SMWW
ORP (água e sedimentos) e Turbidez	CV = 30%	Valor máximo de variabilidade aceito pelo provedor.
Salinidade (água bruta)		
Transparência (água bruta)		
Fitoplâncton (quanti)	CV = 50%	Valor máximo aceito pelo provedor,
pH (Sedimentos)	CV = 10%	Valor utilizado no PEP de 2023 do provedor.
COT (Sedimentos)	CV = 30%	Valor máximo de variabilidade aceito pelo provedor.
Metais (sedimentos): Alumínio e Chumbo	CV = 20%	Valor utilizado no PEP de 2023 do provedor.
Metais (sedimentos): Cromo e Zinco	CV = 10%	Valor utilizado no PEP de 2023 do provedor.
Metais (sedimentos): Ferro, Manganês e Vanádio	CV = 5%	Valor utilizado no PEP de 2023 do provedor.
E. coli e Coliformes totais	Desvio = 0,32 (NMP)	ISO 22117

Verifica-se o critério da IM do valor designado e se avalia o Z-escore ou Z'-escore.

## 16 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

### 16.1 ANÁLISE QUANTITATIVA

Após definição de valores designados o provedor avalia o desempenho de cada participante nos ensaios propostos. Seguindo o critério de desempenho pelo Z-escore para avaliação da exatidão é utilizada a fórmula abaixo:

$$Z = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}} \quad \text{ou} \quad Z' = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}'}$$

Onde:

$x_i$  é o valor medido ou média aritmética dos resultados obtidos pelo participante;

$x_{pt}$  é o valor da média robusta dos participantes;

$\sigma_{pt}$  é o desvio designado definido pelo provedor

$\sigma_{pt}'$  é o desvio designado sendo  $\sigma_{pt}' = \text{raiz quadrada} ((\sigma_{pt}^2) + (u(x_{pt}))^2)$

O Z-score é reportado e os desempenhos dos participantes serão classificados como **SATISFATÓRIO**, **QUESTIONÁVEL** ou **INSATISFATÓRIO**, para cada um dos parâmetros em análise.

Se  $|Z| \leq 2$  = **Resultado Satisfatório = Resultado aceitável**

Se  $2 < |Z| < 3$  = **Resultado Questionável**

Se  $|Z| \geq 3$  = **Resultado Insatisfatório = Resultado não aceitável**

## 16.2 ANÁLISE QUALITATIVA

O método estatístico utilizado será o da estatística descritiva, utilizando a MODA para avaliação de desempenho. Em estatística descritiva, a moda é o valor que detém o maior número de observações, ou seja, o valor ou valores mais frequentes. A moda não é necessariamente única, ao contrário da média ou da mediana. É especialmente útil quando os valores ou observações não são numéricos.

Caso a análise estatística seja QUALITATIVA:

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

Avaliação estatística para os ensaios qualitativos de Fitoplâncton o laboratório deverá registrar os GÊNEROS e as ESPÉCIES identificados na amostra. O provedor avaliará os GÊNEROS com maior frequência (mais de 60% de resultados identificados) e analisar. Serão avaliados até 10 gêneros de maior frequência pelo provedor.

## 17. AVALIAÇÃO DA VARIABILIDADE DO GRUPO (CV)

Com as análises dos valores designados realizadas, o provedor consegue verificar o coeficiente de variação do grupo ( $CV_{\text{grupo}}$ ) que representa a dispersão entre os resultados dos laboratórios participantes. O  $CV_{\text{grupo}}$  é o quociente entre o desvio padrão designado e a estimativa do valor designado como referência (alvo), multiplicado por 100, sendo expresso como uma porcentagem.

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

Onde:  $\sigma_{PT}$  é o desvio padrão designado estabelecido;

$X_{PT}$  Valor designado como referência (alvo)

**OBSERVAÇÃO:**

A análise estatística de desempenho por consenso será realizada apenas para os parâmetros que tiverem **no mínimo 06 participantes com métodos equivalentes**. Caso esse número não seja atendido, a avaliação de desempenho não será realizada.

O provedor, após análise crítica e de riscos dos resultados, poderá não reportar avaliação de desempenho caso o parâmetro tenha problemas significativos de homogeneidade e/ou estabilidade ou eventuais problemas técnicos. A justificativa estará descrita nas considerações finais.

Responsável pelos cálculos: Marília Rodrigues (Gerente de PEP).

**18. RELATÓRIOS DO PROGRAMA**

Será elaborado pela Conformita Avaliação da Conformidade um Relatório rodado do PEP, contendo informações como:

- identificação clara dos itens de ensaio, incluindo detalhes de preparação das amostras;
- procedimentos utilizados para a análise estatística dos dados;
- dados estatísticos incluindo as estimativas dos valores designados e os desempenhos dos participantes;
- comentários gerais sobre o desempenho dos participantes.

Este Relatório será enviado por e-mail ou sistema para todos os participantes do Programa.

**19. INFORMAÇÕES SOBRE RECLAMAÇÃO E/OU APELAÇÕES**

Caso o participante deseje formalizar uma reclamação ou apelação sobre o PEP deverá registrar sua insatisfação pelo e-mail [pep@conformita-rs.com.br](mailto:pep@conformita-rs.com.br) ou através de formulário disponível no site da Conformita em até 7 dias após o envio do relatório preliminar.

**20. INSCRIÇÕES E VALORES**

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

<u>Região</u>	<u>Valor</u>
Opção 1: ensaios subsequentes da Amostragem	R\$ 640,00
Opção 2: coleta e ensaio em Fitoplâncton (quali e quantitativo)	R\$ 592,00
Opção 3: coleta e ensaios Microbiológicos	R\$ 550,00

Opção 4: coleta e ensaios em Sedimentos	R\$ 550,00
Se o laboratório optar pelas 04 opções terá um <b>desconto de 10%</b> no valor total	R\$ 2.098,80

A taxa de inscrição **não inclui valores de logísticas** até o local da coleta, assim como o material da coleta e logística das amostras.

Cada laboratório inscrito poderá coletar com dois técnicos. Deverão informar ao provedor se terão 02 técnicos disponíveis na coleta, para que o provedor providencie dois códigos ao laboratório. Sem custo adicional o segundo técnico.

Forma de pagamento:

A nota fiscal e o boleto bancário serão enviados por e-mail ao participante, após a confirmação da rodada.

CNAE utilizado pela Conformità para emissão de NFe:

8.02 / Instrução, treinamento, orientação pedagógica e educacional, **avaliação de conhecimentos de qualquer natureza.**

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

Condições Especiais de Pagamento (parcelamento): devem ser negociados por e-mail:

pep@conformita-rs.com.br.

### 21. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

- Prazo Limite para Inscrição no Programa: 02 de fevereiro de 2026
- Pagamento em 30 dias após confirmação do PEP por e-mail aos inscritos.
- Envio das senhas: 20 de fevereiro de 2026.
- Data e Local de coleta e realização do PEP: 26 de fevereiro de 2026 às 8h30 em Praia Grande/ES (<https://maps.app.goo.gl/kXuiPTAqeFYRq9LW8>)
- Início dos ensaios de laboratório: 27 de fevereiro de 2026 às 8h30.
- Envio dos resultados (dados), via formulário eletrônico: 18 de março de 2026.
- Divulgação do relatório aos participantes: 22 de abril de 2026.
- Reunião online de encerramento do PEP (sem custo adicional): previsto para 30 de abril de 2026.

Qualquer dúvida sobre o programa ou sobre o processo de inscrição, pede-se a gentileza de contatar a gerente de PEP da Conformità. Além da participação **do PEP, o laboratório terá direito a se inscrever (01 inscrição) para realizar o**



treinamento online “Avaliação de dados de Ensaio de Proficiência” em alguma das datas previstas no site da Conformita, **sem custo adicional**.

## 22. REFERÊNCIAS NORMATIVAS:

ABNT NBR ISO/IEC 17025 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

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

ISO 5725 – 5 – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.*

ISO 5725 – 6 – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values.*

ISO 13528 – *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*

MONTGOMERY, D.C. (2004), Introdução ao controle estatístico da qualidade. LTC: Rio de Janeiro.

*Statistical Manual | Chemical Proficiency Testing – NMI North – CRV – Australia Reviewed Date: 26 February 2021*

*IUPAC - Protocolo Internacional Harmonizado para ensaios de proficiência de laboratórios analíticos (químicos)*

PG 03 - Modelos estatísticos

Porto Alegre, 22 de janeiro de 2026

<b>21/07/2025</b>	<b>Emissões para PEP acreditado. Revisão 0</b>
<b>07/09/2025</b>	<b>Ajuste de cronograma. PEP previsto para 2026. Revisão 01</b>
<b>25/11/2025</b>	<b>Ajuste no número do PEP para 02/2026. Revisão 02</b>
<b>22/01/2026</b>	<b>Ajustes na tabela de desvios designados, nas informações de ORP e pH de Sedimentos e inclusão do texto que o laboratório poderá coletar com 02 técnicos, sem custo adicional de inscrições. Revisão 03</b>