



CONTROL, TRATAMIENTO Y REDUCCIÓN DE MICRO PLÁSTICOS
Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES
URBANAS Y EN EL MEDIO COSTERO FRONTERIZO

PROTOCOLO GERAL DE EXERCÍCIOS INTERLABORATORIAIS

ATIVIDADE 1: Desenvolvimento de ferramentas
para a avaliação de microplásticos e CEC em ETAR
e no meio aquático.

Interreg



Cofinanciado por
la Unión Europea
Cofinanciado pela
União Europeia

España – Portugal





Atividade	1. Desenvolvimento de ferramentas para a avaliação de microplásticos e CEC em ETAR e no meio aquático.
Ação	1.3 Exercício interlaboratorial para a validação da metodologia analítica para a determinação de compostos indicadores em águas residuais
Data da atualização	28/02/2025
Versão	1
Autores	INTECMAR
Participantes	USC, AEdP, IEO





Índice

1.INTRODUÇÃO	4
2.GARANTIA DE QUALIDADE	4
3.ORGANIZAÇÃO DO PROGRAMA	5
3.1 Gestão e planeamento	5
3.2 Confidencialidade	5
3.3 Etapas	6
3.4 Sistema de Gestão	7
3.5 Subcontratados.....	7
4.PARTICIPAÇÃO NO PROGRAMA	8
4.1 Processo de Registo	8
4.2 Preparação das amostras de ensaio	9
4.2.a. Identificação das amostras.....	9
4.2.b. Manuseamento e armazenamento	9
4.2.c. Embalagem e rotulagem.....	9
4.3 Testes de homogeneidade	10
4.4 Testes de estabilidade	10
4.5 Envio e receção de materiais de teste.....	11
4.6 Análise dos materiais de ensaio	11
4.7 Envio dos resultados aos participantes	12
4.7.a. Conluio e falsificação de resultados	12
4.8 Envio de relatórios aos participantes	12
4.8.a. Preparação do relatório.....	13
4.8.b. Relatórios.....	13
5.AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	13
5.1. Tratamento de dados inconsistentes ou aberrantes	15
5.1.a. Teste de Grubbs.	15
5.1.b. Testes estatísticos robustos baseados na mediana.....	16
5.2. Normalidade estatística dos dados	17
5.2.a. Teste do Kernel	17
5.3. Estabelecimento do valor atribuído	18
5.3.a. Incerteza do valor atribuído.....	19
5.4 Desvio padrão do teste de proficiência.....	20
5.5 Recursos e reclamações	21





6.DEFINIÇÕES 22

7.REFERÊNCIAS..... 23





1. INTRODUÇÃO

O projeto BlueWWater visa melhorar a qualidade dos rios, das zonas de transição e das águas costeiras, controlando, monitorizando e avaliando as emissões de microplásticos e de contaminantes emergentes (CEs) no ambiente aquático. Isto será conseguido através do estudo da eficiência das estações de tratamento de águas residuais urbanas (ETARs) nas regiões da Galiza e do norte de Portugal, e do risco ambiental destes contaminantes, garantindo assim a utilização sustentável dos recursos hídricos e contribuindo para a implementação da regulamentação da UE.

O projeto irá desenvolver metodologias analíticas automatizadas de alto desempenho (Atividade 1) que facilitarão a monitorização destes contaminantes em corpos de água.

Para o estudo da eficácia da remoção de compostos indicadores em ETARs conforme indicado na proposta de Directiva sobre o tratamento de águas residuais urbanas, é necessário dispor de metodologias analíticas que tenham demonstrado a sua validade para estas determinações.

Para atingir este objectivo, os laboratórios necessitam de implementar um sistema de controlo de qualidade em que um requisito altamente recomendado e, em alguns casos, obrigatório, é a participação em testes de proficiência, ou seja, em exercícios de intercomparação com outros laboratórios.

Devido a esta necessidade, esta comparação interlaboratorial para a determinação de compostos indicadores em águas residuais está organizada com a participação de pelo menos 12 laboratórios.

O protocolo para o seu desenvolvimento baseia-se nas seguintes orientações e documentos internacionalmente aceites para este tipo de programa: UNE-EN ISO/IEC 17043:2023. Avaliação da conformidade. Requisitos gerais para ensaios de proficiência; ISO 13528:2022. Métodos estatísticos para utilização em ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais; O Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaios de Proficiência de Laboratórios de Química Analítica (Relatório Técnico da IUPAC). Pure Appl. Chem., 78 (1), 145-196 (2006).

O seguinte protocolo tem como objetivo apresentar a abordagem sistemática estabelecida pelo INTECMAR, organizador do exercício, para o correto desenvolvimento do teste de proficiência entre os laboratórios participantes.

2. GARANTIA DE QUALIDADE

Este teste de proficiência baseia-se principalmente nos requisitos detalhados na norma internacional UNE-EN ISO 17043.



O programa conta com um grupo de trabalho liderado pelos coordenadores do projeto no INTECMAR e assessorado por profissionais dos setores público e privado, selecionados de acordo com a sua experiência profissional previamente comprovada. Este grupo reúne-se pelo menos uma vez por mês para colaborar no controlo e desenvolvimento deste protocolo e desta parte do projeto BlueWWater.

3. ORGANIZAÇÃO DO PROGRAMA

3.1 Gestão e planeamento

O INTECMAR gere estes ensaios de proficiência/interlaboratoriais de acordo com os princípios internacionalmente aceites, em particular os estabelecidos no Protocolo Internacional Harmonizado da IUPAC para os Ensaios de Proficiência em Química Analítica.

O programa, o cronograma e o pedido dos itens para o teste são planeados com bastante antecedência (último trimestre de 2024), e é garantido que são preparados como descrito.

Este planeamento inclui uma quantidade mínima de informação, entre outras coisas, o método de obtenção, processamento e distribuição dos artigos, as datas de início e de fim previstas, a informação que será enviada aos participantes, a extensão da publicação dos resultados e a sua origem.

O INTECMAR possui conhecimentos técnicos e experiência suficientes em assuntos relacionados com o planeamento de ensaios interlaboratoriais.

O acompanhamento de rotina do programa de testes de proficiência é da responsabilidade dos coordenadores do projeto no INTECMAR.

A responsabilidade final pelo teste de proficiência cabe aos coordenadores do projeto no INTECMAR. Quando são consultados especialistas externos, o INTECMAR não divulga qualquer informação sobre os participantes.

3.2 Confidencialidade

Todas as informações obtidas pelo INTECMAR sobre os participantes, incluindo as suas avaliações de desempenho e pontuação z, são confidenciais e não serão divulgadas a terceiros, a menos que o participante autorize expressamente para o propósito específico do Projeto BlueWWater.

Para preservar esta confidencialidade, os participantes recebem relatórios com os resultados deste exercício interlaboratorial, mas sem identificar os laboratórios individuais.

Qualquer pessoa que deseje utilizar os dados dos relatórios do INTECMAR nas suas próprias publicações deve primeiro solicitar autorização ao INTECMAR. A distribuição de publicações que utilizem dados do INTECMAR carece de consentimento, conhecimento ou aprovação prévios.





3.3 Etapas

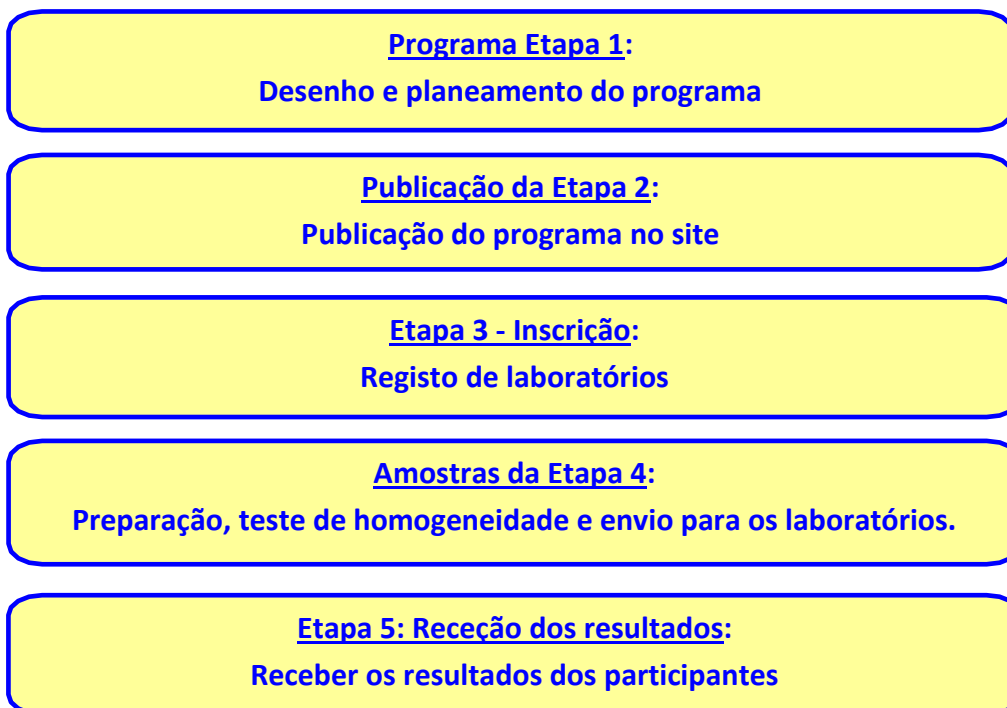
Este programa de testes de proficiência/interlaboratoriais é organizado pelo INTECMAR em colaboração com o grupo de trabalho.

O processo típico para a realização de um teste de proficiência é resumido da seguinte forma:

- a) Preparação de amostras para teste
- b) Testes de homogeneidade em laboratórios de referência.
- c) Envio dos materiais de teste na data anunciada.
- d) Os laboratórios participantes analisam as amostras e enviam os resultados numa data específica.
- e) Avaliação estatística dos resultados.
- f) Envio do relatório final a todos os participantes.

Caso se verifique algum atraso em qualquer uma destas etapas, os participantes serão informados por e-mail.

Esquemáticamente, o programa de testes de proficiência/interlaboratoriais está organizado de acordo com as seguintes etapas:





Análise dos Resultados da Etapa 6:
Avaliação e comparação dos resultados dos participantes.
Avaliação estatística e desempenho

Relatório de Resultados da Etapa 7:
Envio do relatório de resultados aos participantes.

3.4 Sistema de Gestão

Este ensaio de proficiência/interlaboratorial é gerido de acordo com os procedimentos e requisitos estabelecidos na norma UNE-EN ISO 17043:2023, sendo que o estudo dos resultados é baseado na estatística robusta definida na norma ISO 13528:2022.

3.5 Subcontratados

O INTECMAR, enquanto organizador deste ensaio de proficiência/interlaboratorial, não subcontrata o planeamento do programa de ensaios de proficiência, a avaliação de desempenho ou a autorização do relatório final. No entanto, conta com a assessoria de uma consultoria contratada especificamente para este exercício, conforme aprovado no formulário de candidatura do projeto BlueWWater. Quando os serviços analíticos são subcontratados a terceiros (entidades externas) para efeitos de verificação ou avaliação de artigos de ensaio, estas entidades devem ter competência suficiente e, quando aplicável, ser acreditadas de acordo com a norma ISO 17025 ou as especificações estabelecidas consoante o caso.

A preparação dos materiais de teste é realizada pelo INTECMAR.

Os testes de homogeneidade e estabilidade são realizados num laboratório específico, diferente daquele que prepara e envia o material de teste.

O laboratório designado poderá também participar no ensaio de proficiência/interlaboratorial. Nesse caso, a sua participação será tratada da mesma forma que a de qualquer outro participante, e serão aplicadas as mesmas regras de confidencialidade.



4. PARTICIPAÇÃO NO PROGRAMA

O INTECMAR estabeleceu um número mínimo de 7 participantes por parâmetro para a realização do teste de proficiência com análise estatística. Com menos de 7 participantes, não é realizada qualquer avaliação estatística ou de desempenho.

O INTECMAR solicita que os laboratórios participantes analisem todos os parâmetros em todos os materiais de teste incluídos na respetiva ronda.

4.1 Processo de Registo

Para informações sobre os programas de testes de proficiência, o contacto deve ser feito por e-mail, a partir do endereço indicado interlaboratorio@intecmar.gal. Existe também um site <https://bluewater.eu/interlab/> construído e gerido pela equipa de coordenação do projeto BlueWWater. Ambos os métodos fornecem uma ligação para um formulário online onde os participantes introduzem os seus dados e concordam em submeter os resultados dos testes de materiais.

O progresso das etapas seguintes do exercício é também reportado pelos mesmos canais:

- *Entrega de instruções aos participantes*
- *Monitorização do recebimento de amostras*
- *Entrada de resultados*
- *Avaliação estatística*
- *Relatório de resultados*

O INTECMAR informa os participantes por e-mail sobre:

- ✓ Data de envio dos materiais de teste.
- ✓ Instruções para o manuseamento dos materiais e suas condições de armazenamento.
- ✓ Aviso de prazo final 5 dias antes do prazo para submissão dos resultados.
- ✓ Data limite para envio dos resultados.
- ✓ Instruções para o registo e apresentação de resultados (unidades, número de algarismos significativos, etc.) utilizando folhas de cálculo ou formulários de resposta.

Os laboratórios registados recebem também um código interno individual que é confidencial.

Os Termos e Condições deste Programa de Provas de Aptidão estão incluídos no formulário de inscrição. Os objetivos do exercício são comunicados por e-mail e estão disponíveis no site.





4.2 Preparação das amostras de ensaio

Os materiais de ensaio, tanto para águas superficiais como para águas residuais, são preparados pelo INTECMAR.

4.2.a. Identificação das amostras

É atribuído um código de identificação a cada amostra preparada. É gerada uma etiqueta de identificação para os artigos destinados aos testes de proficiência, que servirá para garantir a sua rastreabilidade ao longo de todo o processo.



4.2.b. Manuseamento e armazenamento

O INTECMAR garante o controlo de acesso aos materiais de teste através da sua identificação e de condições de armazenamento e segurança adequadas, o que permite que o material seja preservado e separado para evitar contaminação e degradação.

Para garantir o manuseamento correto do artigo de teste e a sua conservação adequada, proceda conforme indicado neste procedimento.

O estado de todos os itens de teste é avaliado em intervalos específicos durante o período de armazenamento para detetar qualquer deterioração.

Todas estas atividades são realizadas sob a supervisão e o controlo da pessoa designada para ser responsável por estas tarefas.

4.2.c. Embalagem e rotulagem

O processo de embalagem e rotulagem dos artigos de teste é realizado por pessoal autorizado do INTECMAR, de acordo com o procedimento descrito neste documento.

A sequência das principais tarefas é a seguinte:

- ✓ Estime o tamanho da amostra necessário e suficiente para a ronda, tendo em conta:
 - *Número de laboratórios participantes*
 - *Testes de homogeneidade e estabilidade*



- *Testes de controlo de estabilidade a longo prazo*
- *Quantidade de amostras restantes para reenviar, se necessário.*
- *Possíveis perdas, contaminação ou deterioração dos artigos*
- ✓ Amostragem preliminar para garantir fiabilidade e representatividade.
- ✓ Engarrafamento de amostras em quantidade suficiente
- ✓ Rotulagem de identificação de itens de teste
- ✓ Separação aleatória de 10 amostras já preparadas para testes de homogeneidade e estabilidade a realizar no laboratório designado.
- ✓ Segregação aleatória dos itens do teste a enviar a cada participante, após confirmação de homogeneidade.
- ✓ Preparação dos respectivos embarques.

Os processos de embalagem e rotulagem são controlados, quando necessário, para garantir o cumprimento dos requisitos de segurança e de transporte nacionais, regionais ou internacionais aplicáveis.

4.3 Testes de homogeneidade

O INTECMAR garante a homogeneidade dos itens de teste, cumprindo os critérios estatísticos estabelecidos para o efeito na norma ISO 13528:2022, no Protocolo Harmonizado da IUPAC e noutras normas. A homogeneidade é determinada após o item de teste ser embalado, tal como é fornecido ao participante, mas antes do envio.

Os itens correspondentes não serão distribuídos aos participantes até que as subamostras individuais sejam suficientemente homogéneas.

A homogeneidade e a estabilidade, sempre que possível, exigem uma amostragem prévia para garantir a fiabilidade.

Os materiais de ensaio devem cumprir as características de homogeneidade e estabilidade para o ensaio de proficiência, aplicando os critérios detalhados no protocolo “Avaliação da homogeneidade e estabilidade de amostras intercomparativas”.

4.4 Testes de estabilidade

As amostras de ensaio devem ser suficientemente estáveis durante todo o processo de ensaio de proficiência. Isto inclui o tempo entre a preparação e o início do teste, bem como durante o transporte das amostras e o tempo concedido aos participantes para a realização dos testes.

Os itens para o teste de proficiência devem cumprir as características de estabilidade para o desenvolvimento do teste de proficiência, aplicando os critérios detalhados no protocolo “Avaliação da homogeneidade e estabilidade de amostras intercomparativas”.



4.5 Envio e receção de materiais de teste

O INTECMAR gere os processos de embalagem e rotulagem, o transporte (nacional e internacional) que é subcontratado, mas as condições de transporte, o sistema e a entrega correta e atempada são controlados.

O processo de embalagem e rotulagem dos materiais de ensaio é realizado conforme descrito na secção 4.2. c do presente protocolo.

Uma vez concluído este processo, o envio das amostras é gerido.

Os participantes são responsáveis por informar o INTECMAR sobre a correta receção das amostras solicitadas assim que as receberem e, caso não as recebam ou se chegarem com alguma deficiência, também por informar essas eventualidades.

Caso o envio das amostras seja atrasado por qualquer motivo, os participantes serão informados desta situação por e-mail o mais breve possível e sempre antes da data de envio previamente agendada.

4.6 Análise dos materiais de ensaio

Os participantes utilizarão os seus métodos de rotina para os analitos e matrizes incluídos no exercício. Quando os participantes reportarem métodos diferentes, os resultados obtidos na avaliação estatística serão comparados com o valor de consenso e com o desempenho alcançado de acordo com o método.

- ✓ Número de matrizes: 2, águas residuais e águas superficiais.
- ✓ Número de amostras: 3
 - Água receptora: rio
 - Águas provenientes de estações de tratamento de águas residuais: afluente (não tratado) e efluente (tratado).
- ✓ Parâmetros a analisar: substâncias emergentes previstas na Diretiva (UE) 2024/3019 relativa ao tratamento de águas residuais urbanas:

Categoria 1: Substâncias que podem ser tratadas com muita facilidade	Nº CAS
Amisulprida	71675-85-9
Carbamazepina	298-46-4
Citalopram	59729-33-8
Claritromicina	81103-11-9
Diclofenac	15307-86-5
Hidroclorotiazida	58-93-5



Categoria 1: Substâncias que podem ser tratadas com muita facilidade	Nº CAS
Metoprolol	37350-58-6
Venlafaxina	93413-69-5

Categoria 2: Substâncias que podem ser facilmente eliminadas	Nº CAS
Benzotriazol	95-14-7
Candesartan	139481-59-7
Irbesartan	138402-11-6
Mistura de 4-metilbenzotriazol e 5-metilbenzotriazol	29878-31-7 / 136-85-6

4.7 Envio dos resultados aos participantes

O INTECMAR informa sempre previamente os participantes sobre os prazos para o envio dos resultados por e-mail e através do site. <https://bluewater.eu/interlab/>
 É da responsabilidade dos laboratórios aderentes o cumprimento dos prazos estabelecidos, sendo que para o efeito o INTECMAR disponibiliza as seguintes medidas de informação:

- ✓ *Aviso de prazo 5 dias antes do prazo*
- ✓ *Data limite para envio dos resultados*

4.7.a. Conluio e falsificação de resultados

O INTECMAR não aceitará situações em que haja suspeita de conluio, conspiração ou falsificação de resultados por parte dos participantes ou entre eles, sendo, em última instância, da responsabilidade dos participantes evitar tais cenários que possam comprometer a qualidade do teste de proficiência e as boas práticas profissionais.

4.8 Envio de relatórios aos participantes

Após analisarem os materiais de teste, os participantes reportam os seus resultados através do preenchimento de uma folha de trabalho ou formulário, que será enviado com bastante antecedência. Após a respetiva avaliação estatística, o INTECMAR elabora relatórios claros e abrangentes. Estes relatórios incluirão dados de todos os participantes analisados em conjunto e uma comparação adequada dos resultados.uma indicação do desempenho individual dos participantes.





4.8.a. Preparação do relatório

INTECMAR não subcontrata a elaboração e autorização de relatórios, Executá-las de forma a que sejam claras e exaustivas.

O conteúdo mínimo que devem apresentar inclui:

- ✓ *Nome do projeto*
- ✓ *Nome, endereço e dados de contacto do fornecedor de testes de proficiência e do coordenador.*
- ✓ *Número do relatório e identificação do programa*
- ✓ *Código confidencial dos participantes*
- ✓ *Data, número de páginas e estado do relatório*
- ✓ *Descrição dos materiais e métodos utilizados pelos participantes*
- ✓ *Resultados de referência*
- ✓ *Informação sobre homogeneidade e estabilidade.*
- ✓ *Os resultados de desempenho obtidos, juntamente com os dados estatísticos (valores atribuídos e o procedimento utilizado para os obter, resultados aceitáveis e gráficos, etc.), incluindo dados de rastreabilidade e incerteza.*
- ✓ *Comentários ou recomendações sobre os resultados, se aplicável.*

4.8.b. Relatórios

Os resultados obtidos são apresentados aos participantes no relatório global dos testes de proficiência, que é elaborado de acordo com este protocolo geral.

Os relatórios não podem ser reproduzidos, no todo ou em parte, sem a prévia autorização escrita do INTECMAR, e isso será explicitamente declarado no relatório.

Após o prazo para submissão dos resultados, o INTECMAR reserva-se o direito de, no máximo, 30 dias para publicar o relatório e comunicá-lo devidamente aos participantes.

5. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

Este protocolo descreve o desenho estatístico e os métodos utilizados para analisar os resultados. Os principais aspetos deste desenho incluem a exatidão (veracidade) e a incerteza (precisão), o número mínimo de participantes, o número de itens e réplicas, o número de algarismos significativos, como estimar o valor atribuído e a precisão do ensaio, e como estimar e remover valores discrepantes.

A avaliação do desempenho tem em conta diferentes critérios, como os resultados obtidos em comparação com os resultados esperados, a variação intra e interlaboratorial, a variação entre métodos, possíveis erros (valores discrepantes), causas (geralmente pouco frequentes) que impossibilitam a avaliação dos resultados, orientações aos participantes, outras sugestões ou recomendações e conclusões.

Os dados recebidos e reportados como "inferiores a" ou abaixo do limite de quantificação ou de deteção reportado pelo laboratório participante não são considerados na avaliação.



Caso a avaliação estatística e de desempenho apresente características invulgares, como tendências para enviesamentos positivos ou negativos, distribuições multimodais, etc., esta situação será avaliada de forma específica.

Este Protocolo apresenta apenas uma das diferentes opções para indicadores ou pontuações de desempenho, sem excluir a possibilidade de adoção de outras alternativas oferecidas pelas orientações e normas aplicadas.

A análise estatística do score z é utilizada neste teste de aptidão quantitativa. Um z-score combina uma estimativa do erro de um resultado com um desvio padrão.

Os resultados dos diferentes laboratórios para cada um dos parâmetros analisados são avaliados através do z-score, que é um índice de desempenho que compara as diferenças entre os resultados dos participantes e o valor atribuído em termos da dispersão aceitável dos resultados ou do desvio padrão estabelecido, calculado a partir da seguinte equação:

$$Z = \frac{X - X_a}{\sigma_{pt}}$$

Onde:

X_a = resultado dos participantes

X = valor atribuído

σ_{pt} = Desvio padrão estabelecido para o teste de proficiência.

Podem surgir diferenças quando se comparam os cálculos do score z realizados pelos participantes com os obtidos através da folha de Excel devido a efeitos de arredondamento. Os relatórios do INTECMAR detalham os resultados do z-score com 2 casas decimais.

Assim, será assumida uma distribuição normal; para qualquer conjunto de dados com distribuição normal, os z-score devem estar dentro do intervalo de ± 2 a ± 3 .

Os critérios de aceitabilidade são definidos pelo valor obtido por cada laboratório, os quais se classificam da seguinte forma, em termos da sua interpretação:

$|Z| < 2$ satisfatório

$2 < |Z| < 3$ questionável

$|Z| > 3$ insatisfatório



A representação gráfica do Z-score corresponde ao Z-score calculado com a variabilidade aceitável de acordo com o desvio padrão robusto.

Os valores atribuídos são determinados por consenso entre os laboratórios participantes. Todos os valores devem ter rastreabilidade e incerteza de medição. Os participantes desconhecem os valores atribuídos durante o exercício.

Os valores atribuídos aos testes de proficiência organizados não serão conhecidos pelos participantes até à geração do relatório final. Assim sendo, a informação tratada pela equipa de coordenação dos testes de proficiência e pelos colaboradores envolvidos na atribuição de valores, na avaliação estatística ou na geração do relatório não poderá ser divulgada a terceiros ou aos participantes.

5.1. Tratamento de dados inconsistentes ou aberrantes

Os dados fornecidos pelos laboratórios participantes, frequentemente corroborados por testes experimentais, parecem distribuir-se segundo modelos semelhantes às distribuições normal ou gaussiana, aos quais, muitas vezes, se somam observações de natureza "anómala" em relação ao conjunto.

O pré-tratamento destes dados passa por minimizar ou eliminar o peso estatístico destas observações anómalas, com um objectivo: estabelecer parâmetros adequados para avaliar os resultados dos laboratórios participantes.

Em primeiro lugar, os valores considerados aberrantes devem ser descartados seguindo as indicações do Protocolo Harmonizado da IUPAC, segundo o qual os resultados que diferem em mais de $\pm 50\%$ da mediana de todos os resultados reportados pelos participantes são considerados aberrantes.

Caso aplicável, deverá ser seguido o seguinte procedimento:

1º Teste de Cochran (no caso de realizar 2 ou mais medições por parâmetro)

2º Teste de Grubbs

3º Testes estatísticos robustos baseados na mediana

5.1.a. Teste de Grubbs.

O tratamento e a análise estatística de dados inconsistentes são realizados de acordo com o método de teste de Grubbs apenas quando existe um mínimo de 7 resultados no exercício, de forma a estabelecer os valores anómalos.

O teste de Grubbs simples e duplo é utilizado para a eliminação de resultados com viés significativo.

O teste de Grubbs simples é realizado para determinar se o resultado mais distante, devido a um viés significativo, é incompatível com os restantes.



Se o valor mais afastado for o mais elevado no conjunto de resultados, a estatística de Grubbs é calculada através da seguinte fórmula e comparada com o valor crítico das tabelas:

$$G_h = \left(x_h - \bar{x} \right) / s$$

No caso do valor mais baixo, calcula-se a estatística:

$$G_l = \left(\bar{x} - x_l \right) / s$$

E este valor é depois comparado com o valor crítico correspondente das tabelas, no nosso caso, para um nível de significância de 95%.

A hipótese de normalidade na distribuição dos dados deve ser previamente verificada.

Em qualquer caso, o juízo crítico do organizador da intercomparação deve sempre prevalecer para decidir quais os valores que são verdadeiramente discrepantes.

5.1.b. Testes estatísticos robustos baseados na mediana.

Se existir um número considerável de valores discrepantes (da ordem dos 10% dos valores da série), o teste de deteção de valores discrepantes pode conduzir a conclusões estatisticamente erróneas.

Neste caso, existem critérios mais úteis que se baseiam em estatísticas robustas fundamentadas nas propriedades da mediana, as quais não são tão afetadas pelo tipo de população.

A norma ISO 13528 e o Protocolo da IUPAC estabelecem o seguinte em relação ao tratamento dos dados fornecidos pelos participantes:

- ✓ *As possíveis sistemáticas para atribuir valores ao valor central, incluindo a utilização de estatísticas robustas, e ao valor de variabilidade, geralmente baseadas na utilização de um σ alvo.*
- ✓ *A conveniência de comparar o σ efetivamente obtido com o σ alvo, considerando que este não deve exceder o valor alvo por um fator crítico de 1,2.*
- ✓ *Uma característica fundamental da norma é que utiliza todos os valores obtidos pelos participantes, sem descartar nenhum, mas modificando aqueles que considera atípicos.*

O processo sistemático desenrola-se nas seguintes etapas:

- *Todos os dados válidos estão listados.*



- Ordene os dados do menor para o maior.
- Calcule a mediana dos dados.
- Determine o Desvio Absoluto Mediano (MAD): Este é o valor mediano dos valores absolutos de todos os desvios de cada resultado do teste em relação à mediana. Ou seja:

$$\text{MAD} = \text{mediana} (| x_i - \text{mediana} |)$$

onde:

x_i é o resultado do teste para cada participante.

E é feita uma comparação para determinar se existem valores anómalos/discrepantes utilizando os seguintes critérios:

$$\text{Mediana} \pm 1,5 \text{ SMAD}$$

Para tornar o MAD equivalente ao desvio padrão de uma distribuição normal, este é multiplicado por 1,483. O valor resultante é designado por SMAD.

Após a identificação dos dados anómalos, é realizada a análise estatística do índice de desempenho z-score, sem excluir os valores anómalos detetados.

5.2. Normalidade estatística dos dados

Após a receção de todos os resultados, avalia-se a unimodalidade dos mesmos através do teste Kernel e de outros testes estatísticos apropriados, explicando-se no relatório final o procedimento a seguir caso se observe mais do que uma distribuição estatística ou moda.

Em geral, as distribuições de dados normais têm valores de mediana e moda iguais ou muito próximos. À medida que a distribuição se afasta da normalidade estatística, estes valores diferem significativamente.

5.2.a. Teste do Kernel

Para verificar o potencial de multimodalidade no ensaio, calcula-se uma estimativa de kernel utilizando $h=0,75 \sigma_{PT}$ (75% do desvio padrão robusto). Se surgir uma distribuição multimodal, serão avaliadas as suas possíveis causas e, caso não seja obtida nenhuma explicação razoável, apenas os valores atribuídos e o desvio padrão serão reportados para fins informativos.

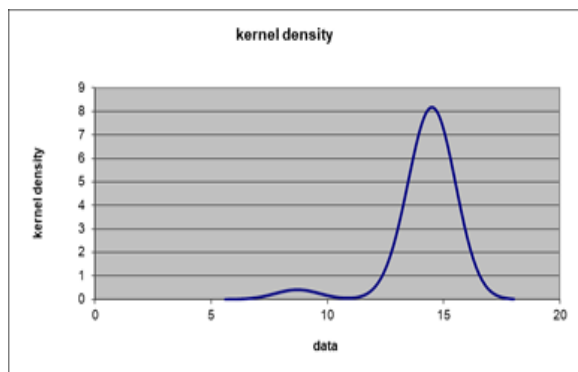
Conforme recomendado pelo Protocolo da IUPAC, não é determinado nenhum valor de consenso e não é reportado nenhum índice de desempenho individual do laboratório para esta ronda. No entanto, pode ainda ser útil fornecer aos participantes estatísticas resumidas sobre o conjunto de dados.

No teste de Densidade Kernel, cada ponto de dados é substituído por uma distribuição normal centrada nesse ponto com um desvio padrão h . As distribuições



normais são somadas para obter uma distribuição final conhecida como Densidade Kernel.

A representação gráfica permite a visualização numérica do valor de consenso mais representativo no centro desta distribuição normal. Exemplos gráficos de kernel:

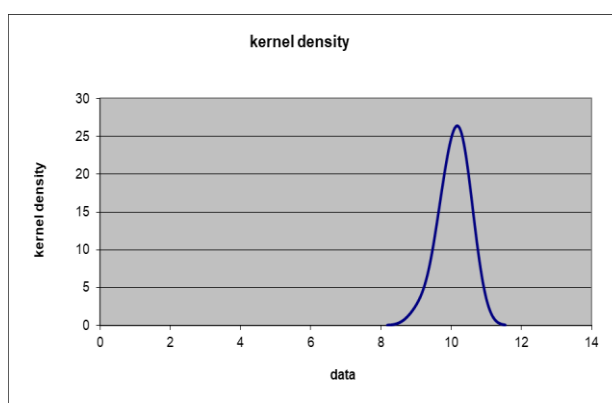


5.3. Estabelecimento do valor atribuído

Para cada uma das determinações analíticas realizadas no ensaio de proficiência, o valor atribuído correspondente (valor de referência x_{PT}) é estabelecido por consenso, com base na média robusta do conjunto de resultados iniciais, de acordo com os critérios definidos na norma ISO 13528:2022.

A média robusta $\hat{\mu}_{rob}$ e o desvio padrão $\hat{\sigma}_{rob}$ dos n resultados são determinados. Se $\hat{\sigma}_{rob}$ for inferior a aproximadamente $1,2 \sigma_{PT}$, então é utilizado $\hat{\mu}_{rob}$ como o valor x_{PT} atribuído.

Em primeiro lugar, é realizada uma estimativa de densidade de kernel da distribuição dos resultados utilizando uma largura de banda $h = 0,75 \sigma_{PT}$. Se isto resultar numa densidade de kernel unimodal e aproximadamente simétrica, e a moda e a mediana forem quase coincidentes, então confirma-se a utilização de $\hat{\mu}_{rob}$ como valor x_{PT} atribuído.





Ambas as condições devem ser cumpridas no caso de um valor atribuído por consenso.

Os valores atribuídos e as suas incertezas são determinados por consenso, de acordo com a norma ISO 13528:2022.

5.3.a. Incerteza do valor atribuído

A incerteza do valor atribuído, por consenso, é determinada através de estatísticas robustas, sendo a fórmula de cálculo a seguinte:

$$\mu (x_{PT}) = 1,25 \times s^* / \sqrt{n}$$

em que n é o número de participantes na ronda. (ISO 13528:2015, secção 7.7.3)

Considera-se adequado comparar $\mu (x_{PT})$ com σ_{alvo} para verificar se a incerteza não tem um efeito adverso nos z-scores.

Para se chegar à melhor decisão na avaliação do desempenho laboratorial, são consideradas várias guidelines. O elemento-chave é a magnitude da incerteza no valor atribuído $\mu (x_{PT})$ em comparação com o desvio padrão para a avaliação da competência σ_{PT} (alvo).

O método para determinar estes dois parâmetros é também crucial. Pode ser aconselhável reconsiderar (ou não aplicar) a utilização de qualquer pontuação no caso de uma incerteza $\mu (x_{PT})$ excessivamente grande. Isto evitaria qualquer falsa impressão de bom desempenho por parte dos laboratórios.

Com base no exposto, podem ocorrer três situações:

1. Sim $\mu (x_{PT}) < 0,3 * \sigma_{alvo} \Rightarrow$ A incerteza do valor atribuído é insignificante e não necessita de ser incluída na interpretação dos resultados do exercício de intercomparação.
2. Se $0,3 * \sigma_{alvo} < \mu (x_{PT}) < 0,7 * \sigma_{alvo} \Rightarrow$ Os índices de avaliação devem ter em conta a influência da incerteza no valor atribuído à qualidade do exercício (z'-score).
3. Sim $\mu (x_{PT}) > 0,7 * \sigma_{alvo} \Rightarrow$ A qualidade do exercício de intercomparação é limitada e a sua avaliação tem um carácter meramente informativo.

Em situações em que $\mu (x_{PT}) > 0,3 * \sigma_{alvo}$, a norma ISO 13528 estipula que deve ser feito o seguinte:



- *Encontre um método para determinar o valor atribuído x_{PT} cuja incerteza satisfaça o critério acima.*
- *aplicar índices de avaliação que incluam $\mu (x_{PT})$ na sua expressão*
- *informar os participantes que $\mu (x_{PT})$ não é despreciando.*
- *Investigar se a falta de consenso revela bimodalidade (teste de kernel).*
- *Considere que o elevado $\mu (x_{PT})$ isto é inerente à distribuição dos resultados dos participantes.*

A norma ISO 13528:2022 descreve a utilização de pontuações alternativas ao z-score quando estes cenários ocorrem, como o índice de z'-score.

Neste exercício, o z'-score não será utilizado. O valor de σ_{alvo} define-se por si mesmo pela adequação ao uso previsto. Portanto, a utilização de z'-score desvia-se desta adequação predefinida e, na prática, mascara a elevada incerteza do valor atribuído. Consequentemente, é preferível divulgar os z-scores "apenas para fins informativos" quando a incerteza é superior ao ideal, ou simplesmente não divulgar os z-scores quando a incerteza é inaceitável.

5.4 Desvio padrão do teste de proficiência

O desvio padrão para a aptidão física (informalmente designado por desvio padrão "alvo", σ_{PT}) determina os limites para um desempenho satisfatório num teste de aptidão física. É estabelecido como um valor que reflete a aptidão para o propósito pretendido do teste em questão.

Os desvios padrão de desempenho adequados para o fim pretendido podem ser obtidos a partir de:

- *Definição legal*
- *Regulamentos aplicáveis*
- *Estudos colaborativos / Estudos de desempenho metodológico*
- *Modelos preditivos, por exemplo, a equação de Horwitz ou as suas modificações.*
- *Opinião de especialista*

Para cada uma das determinações analíticas realizadas no teste de proficiência, foi estabelecido por consenso o desvio padrão correspondente $\hat{\sigma}_{rob} (s^*)$, com base no desvio padrão robusto do conjunto inicial de resultados, de acordo com os critérios definidos na ISO 13528:2022.

O desvio padrão $\hat{\sigma}_{rob}$ dos n resultados é, portanto, determinado. Se $\hat{\sigma}_{rob}$ for inferior a aproximadamente $1,2 \sigma_{PT}$, então $\hat{\sigma}_{rob} (s^*)$ é considerado o valor do desvio padrão para o teste de proficiência.



O desvio padrão para o ensaio de proficiência é determinado de acordo com a norma ISO 13528:2022.

5.5 Recursos e reclamações

Os participantes podem enviar as suas dúvidas, reclamações, reivindicações e sugestões por e-mail para interlaboratorio@intecmar.gal.

O organizador entrará em contacto diretamente com os participantes, quando apropriado, por telefone ou e-mail, para esclarecer quaisquer dúvidas ou fazer alterações relacionadas com o teste de proficiência em termos de formato, funcionamento ou calendário. Todas estas informações serão devidamente documentadas.

Quando um laboratório desejar apresentar uma reclamação ou recurso, este será recebido através de um dos canais de comunicação acima descritos e será tratado pelo organizador.





6. DEFINIÇÕES

Para a correta interpretação deste documento, são detalhadas as seguintes definições:

1. **Teste de aptidão:** *Avaliação do desempenho dos participantes em relação a critérios pré-estabelecidos através de comparações interlaboratoriais (Ref. ISO 17043)*
2. **Ensaio interlaboratorial:** *Este tipo de teste de proficiência envolve a distribuição simultânea aos participantes. É selecionado um material com um valor atribuído ou certificado, com o qual é comparado o resultado do participante. Serve para indicar o desempenho individual ou em grupo dos laboratórios.*
3. **Item do teste de aptidão:** *Amostra, produto, artefacto, material de referência, equipamento, padrão de medição, conjunto de dados ou outras informações utilizadas para avaliar o desempenho dos participantes nos testes de competência.*
4. **Desvio padrão para avaliação da aptidão:** Medida de dispersão utilizada na avaliação dos resultados da escala de valores, em testes de aptidão baseados na informação disponível.
5. **Valor atribuído:** Valor atribuído ao material ou item de teste utilizado na ronda de intercomparação, de forma a comparar os resultados dos participantes com um valor próximo do "valor verdadeiro".
6. **Método estatístico robusto:** Método estatístico insensível a pequenos desvios das hipóteses iniciais do modelo probabilístico implícito.
7. **Técnicas estatísticas robustas:** Técnicas para minimizar a influência que os resultados extremos podem ter nos estimadores da média e do desvio padrão.
8. **Mediana:** Valor da variável de posição central num conjunto de dados ordenados.
9. **Teste de Grubbs:** Contraste de dados anómalo que compara o desvio do valor suspeito e a média da amostra com o desvio padrão da amostra; este contraste pressupõe uma distribuição normal da população.
10. **Valor anómalo:** Membro de um conjunto de dados que é inconsistente com os outros membros desse conjunto.
11. **Z-score:** Índice de desempenho que estima o erro existente entre o resultado reportado e o valor atribuído ao material de teste, bem como o desvio padrão estabelecido pelo organizador do teste de proficiência.



7. REFERÊNCIAS

UNE-EN ISO/IEC 17043:2023. *Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência.*

UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. *Requisitos gerais para a competência dos laboratórios de ensaio e calibração.*

ISO 13528:2022(E). Métodos estatísticos para utilização em ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais.

Protocolo Internacional Harmonizado para Testes de Proficiência de Laboratórios de Química Analítica (2006). Química Pura e Aplicada, Vol. 78, pp. 145-196.

UNE-EN ISO 9000:2015. *Sistemas de gestão da qualidade - Fundamentos e vocabulário.*

UNE-EN ISO 17000:2004. *Avaliação da conformidade – Vocabulário e princípios gerais.*

Guia EURACHEM “Seleção, Utilização e Interpretação de Programas de Ensaios de Proficiência (EP) – 3ª edição – 2021”.

Comité de Métodos Analíticos - Estatística Robusta Parte I e II. Analyst 114, 1693-1702 (1989).