



PROTOCOLO DA RODADA

Ensaio de Proficiência para Determinação de Elemento Inorgânico em Alimentos 06^a Rodada – Arsênio Total em Arroz

Código do EP
ING 06/24

Revisão
00

Data
23/05/2024

PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Ensaio de Proficiência (EP) é uma ferramenta utilizada para a verificação da competência técnica de laboratórios na execução de ensaios ou calibrações, aumentando a confiabilidade dos resultados analíticos e permitindo a identificação e correção de problemas.

A realização do Programa de EP em produtos sujeitos ao regime de Vigilância Sanitária (EP/INCQS) focado nas análises de resíduos, contaminantes e microbiologia em diversas matrizes de alimentos é fundamental para orientar tanto os laboratórios quanto as políticas governamentais no que concerne à saúde dos consumidores.

Como provedor de Programas de Ensaios de Proficiência, o INCQS segue as diretrizes da [ABNT NBR ISO/IEC 17043](#) (Avaliação da Conformidade — Requisitos Gerais para a Competência de Provedores de Ensaios de Proficiência), conforme os requisitos aceitos internacionalmente para provedores de EP.

ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO



Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde - INCQS

Av. Brasil, 4365 – Manguinhos - Rio de Janeiro - RJ - Brasil - CEP: 21040-900

COMISSÃO ORGANIZADORA DA RODADA – COR

COMISSÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA – CPEP

Armi Wanderley da Nóbrega – Coordenador Geral

Marcus Henrique Campino de la Cruz – Coordenador Técnico

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso – Coordenadora da Qualidade

COMITÊ TÉCNICO – CT

Ana Carolina Pereira

Lísia Maria Gobbo dos Santos

Giovanna Menezes Iozzi

Pamela Christabel Lima Thomas

Lara Martins Catarino

Santos Alves Vincentini Neto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. OBJETIVOS.....	3
3. PARTICIPAÇÃO.....	4
4. DECLARAÇÃO.....	4
5. DOCUMENTOS DO PROGRAMA.....	4
6. ITENS DE ENSAIO.....	5
7. DISTRIBUIÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO.....	5
8. RECEBIMENTO DOS ITENS DE ENSAIO.....	5
9. CRONOGRAMA.....	5
10. METODOLOGIA DE ANÁLISE UTILIZADA PELOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES.....	6
11. REGISTRO DAS MEDIÇÕES E ENVIO DOS RESULTADOS.....	6
12. TESTE DE HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE.....	6
13. VALOR DESIGNADO (x^*), INCERTEZA DO VD (u_{x^*}) E DESVIO PADRÃO ALVO (σ_H).....	7
14. ANÁLISE DO DSEMPENHO DOS LABORATÓRIOS.....	7
15. COLUSÃO E FALSIFICAÇÃO.....	8
16. RELATÓRIO.....	9
17. CONFIDENCIALIDADE.....	9
18. INFORMAÇÕES ADICIONAIS.....	10
19. MODIFICAÇÃO EM RELAÇÃO À VERSÃO ANTERIOR.....	10
20. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	10

1. INTRODUÇÃO

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

A presença de arsênio em amostras de arroz representa um risco significativo para a saúde pública devido à sua toxicidade conhecida. O arsênio é um contaminante natural do solo que pode ser absorvido pelas plantas de arroz durante o crescimento, especialmente em ambientes onde o cultivo é irrigado com água contaminada. Estudos mostraram que o arsênio inorgânico, presente em algumas variedades de arroz, é altamente tóxico e pode causar sérios danos à saúde humana, incluindo câncer e malformações congênitas. Organismos reguladores, como a ANVISA, estabeleceram limites máximos permitidos para arsênio em produtos alimentícios, incluindo o arroz. A detecção de concentrações acima desses limites em amostras de arroz destaca a necessidade de monitoramento contínuo e regulamentação rigorosa para garantir a segurança dos consumidores. Portanto, a avaliação da presença de arsênio em amostras de arroz é fundamental para proteger a saúde pública e garantir a qualidade dos alimentos (Santos et al.; 2021).

Assim, a realização de programas de EP no Brasil, na área de alimentos é fundamental para o aumento da confiabilidade dos resultados das medições realizadas, trazendo maior credibilidade aos resultados emitidos.

2. OBJETIVOS

- Determinar o teor de arsênio total em arroz, utilizando metodologia analítica de rotina do laboratório;
- Contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto e
- Propiciar subsídios aos laboratórios participantes para a identificação e solução de problemas.

3. PARTICIPAÇÃO

Poderá participar destes EP qualquer laboratório que analise arsênio em alimentos. O custo de participação na rodada do EP **ING 06/24** é de R\$ 750,00 e serão ofertadas 40 vagas para os laboratórios, sendo 20 destas vagas destinadas aos Laboratórios Centrais de Saúde Pública (LACEN), vigilâncias de saúde municipais e laboratórios estrangeiros pertencentes à Rede Interamericana de Laboratórios de Análises de Alimentos (RILAA).

Para se inscrever na rodada, os laboratórios deverão baixar o “Termo de Aceite” na [página do INCQS](#), preencher e assinar e enviar por e-mail à coordenação do EP.

Todas as informações referentes ao pagamento e emissão de nota fiscal estão descritas no “Termo de Aceite”.

Os Laboratórios Centrais de Saúde Pública (LACEN), vigilâncias de saúde municipais (VISAS) e laboratórios RILAA, deverão baixar o “**Formulário de Inscrição**”, preencher e assinar e enviar por e-mail à coordenação do EP.

As inscrições poderão ser feitas até a data estipulada no cronograma da rodada e os **LACEN, VISAS municipais e laboratórios RILAA estrangeiros estão isentos do custo de participação**.

Critérios para a inscrição

1. O pagamento e a confirmação poderão ser feitos **até dois dias úteis antes do envio do item de ensaio**. Caso isso não ocorra, o laboratório será **EXCLUÍDO** da rodada;
2. Se o número de LACENS e vigilâncias de saúde municipais inscritos forem superiores ao estipulado, a COR priorizará laboratórios acreditados nos requisitos da norma **ABNT NBR ISO/IEC 17025** referente ao ensaio desta rodada, por data da inscrição;
3. Caso existam mais de 40 inscrições e disponibilidade de itens de ensaio, a COR poderá estender o número de participantes na rodada; e
4. Os laboratórios serão comunicados da efetivação de sua inscrição.

4. DECLARAÇÃO

Serão fornecidas declarações a todos os laboratórios participantes, com seu respectivo código de identificação na rodada.

5. DOCUMENTOS DO PROGRAMA

Os seguintes documentos estarão disponíveis na página do INCQS (www.incqs.fiocruz.br/ep):

1. Protocolo do Ensaio de Proficiência;
2. Formulário de Participação; e
3. Termo de Aceite.

¹ Registration Form ou Formulario de Participación

6. ITENS DE ENSAIO

Serão enviados 02 (dois) itens de ensaio para cada laboratório participante, com cerca de $5 \pm 1g$, rotulados com as seguintes informações: logo do programa, item a ser ensaiado, código da amostra e o número da rodada em questão.

7. DISTRIBUIÇÃO DOS ITENS DE ENSAIO

Os itens de ensaio serão distribuídos aos participantes em saches aluminizados devidamente identificados e serão enviados embalados com material adequado para manter a integridade do conteúdo durante a distribuição, inclusive relacionada à temperatura.

Estes deverão ser manuseados segundo o procedimento descrito nas “Instruções para Armazenamento e Preparo do Item de Ensaio” a ser disponibilizado aos participantes.

A coordenação do programa será responsável pelo envio dos itens de ensaio aos laboratórios nacionais, sendo que caberá a secretaria *ex-officio* da RILAA o envio dos itens de ensaio para os laboratórios estrangeiros desta rede. Os laboratórios nacionais deverão recebê-lo em prazo não superior a 96 horas após a data de envio estipulada no cronograma; caso isto não ocorra, deverão entrar em contato com a Coordenação. O envio para laboratórios da RILAA obedecerá a um calendário próprio.

8. RECEBIMENTO DOS ITENS DE ENSAIO

Quando do recebimento dos itens de ensaio, estes deverão ser inspecionados e as informações registradas no “Formulário de Recebimento de Item de Ensaio” que será disponibilizado aos participantes. Depois de preenchido, este deverá ser enviado por e-mail (incqs.ep@fiocruz.br) à coordenação do EP até a data estipulada no cronograma.

Quando houver qualquer ocorrência que possa inviabilizar a execução do ensaio, a Coordenação do EP providenciará um novo envio de itens de ensaio. **Quando o laboratório não enviar informações sobre as condições de recebimento, a COR irá considerar que os itens de ensaio chegaram em condições adequadas.**

9. CRONOGRAMA

Início das inscrições	12/08
Finalização das inscrições	06/09
Envio do item de ensaio	16/09
Envio dos códigos e formulários de resultado aos laboratórios	Até 18/09
Confirmação do recebimento dos itens de ensaio	Até 20/09
Data final da recepção dos resultados dos participantes	11/10
Envio eletrônico do relatório preliminar aos participantes	11/11
Prazo final - Considerações sobre o relatório preliminar	15/11
Relatório final na página do INCQS e envio da declaração de participação	25/11

10. METODOLOGIA DE ANÁLISE UTILIZADA PELOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES

Os laboratórios participantes deste ensaio de proficiência deverão utilizar, para a quantificação de arsênio em arroz, a metodologia analítica utilizada na rotina de seu laboratório. Os resultados deverão ser expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$. *As técnicas analíticas considerada equivalentes são: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), Espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).*

11. REGISTRO DAS MEDIÇÕES E ENVIO DOS RESULTADOS

Os laboratórios deverão fazer os registros das medições num arquivo Excel denominado “Formulário de Registro de Resultados”. Este arquivo será enviado aos laboratórios participantes, a partir da data estipulada no cronograma.

Muito cuidado no preenchimento deste formulário de resultados. A correta informação dos dados é parte do Ensaio de Proficiência. Até a data limite estipulada no protocolo alterações são permitidas pelo envio de um novo “Formulário de Registro de Resultados”. Após esta data o laboratório será avaliado tão somente pelos resultados informados e não serão aceitas modificações de nenhuma espécie. O não preenchimento de informações importantes para a correta avaliação por parte da comissão pode prejudicar a análise do laboratório.

Em caso de dúvida entrar em contato com a coordenação do EP. O arquivo deverá ser enviado ao e-mail incqs.ep@fiocruz.br até a data estipulado no cronograma da rodada.

12. TESTE DE HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE

Anterior ao envio aos laboratórios inscritos para participação na rodada os itens de ensaio serão testados quanto à sua homogeneidade. Para tal, um número de frascos representantes do lote como um todo, serão aleatoriamente separados e analisados em duplicata. A verificação estatística da homogeneidade será feita segundo procedimento recomendado na [ISO 13528](#).

A estabilidade dos itens de ensaio, será testada periodicamente após o preparo dos itens de ensaio até após a data limite de envio dos resultados pelos laboratórios participantes, estabelecida no cronograma da rodada. A verificação estatística da estabilidade será feita segundo procedimento recomendado na [ABNT ISO Guia 35](#).

Caso seja detectado, ao longo da rodada, que os itens de ensaio não se encontram suficientemente estáveis para o propósito do EP, este poderá ser cancelado.

13. VALOR DESIGNADO (x^*), INCERTEZA DO VD (u_{x^*}) E DESVIO PADRÃO ALVO (σ_H)

O valor designado e sua incerteza serão calculados através de estatística robusta segundo a Norma [ISO 13528](#), a partir dos resultados reportados pelos laboratórios.

Nesta rodada de ensaio de proficiência, o desvio padrão para avaliação de proficiência dos laboratórios participantes será calculado como recomendado no item 8.4.3 da norma [ISO 13528](#), isto é, como proposto originalmente por *Horwitz*², onde a precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio padrão de reprodutibilidade (Equação 1).

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

Onde c é o nível de concentração expresso em fração mássica e σ_H é o desvio padrão de Horwitz.

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

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

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

$$\sigma_H = 0,01c^{0,5} \quad , \text{ se } c > 0,138 \quad (4)$$

Critérios para o Ensaio de Proficiência

1. Os resultados dos laboratórios somente serão utilizados para o cálculo do valor designado obtidos da média robusta e do desvio padrão de *Horwitz*, quando todas as informações relativas à obtenção do resultado da planilha “Registro dos Resultados” forem preenchidas;
2. Erros grosseiros nos resultados enviados pelos laboratórios não serão considerados para o cálculo do valor designado. Estes compreendem, mas não se limitam a: erro na conversão para notação científica, erro no fator de diluição, entre outros. Estes resultados só poderão ser descartados após concordância do CT, já que estão associados à metodologia analítica;
3. Será considerado que convergiu o x^* caso os valores variem na quarta casa decimal;
4. Caso o valor da incerteza do valor designado (u_{x^*}) seja maior que o esperado, esta será somada ao desvio padrão de *Horwitz* na avaliação dos laboratórios;
5. O valor designado só será calculado através da análise robusta, caso existam, pelo menos, 6 resultados válidos⁴.

14. ANÁLISE DO DSEMPELHO DOS LABORATÓRIOS

Para a análise do desempenho dos laboratórios, o Índice z será calculado, representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação ao valor designado.

O Índice z é definido na equação (Equação 5) abaixo.

² *Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents.*

³ *Recent Trends in Inter-Laboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing.*

⁴ Baseado no item 3.1 do *Statistical Manual – Chemical Proficiency Testing; NMI North Ryde – CRV.*

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

Onde x_i representa o valor do laboratório participante, x^* representa o valor designado e σ_H , o desvio padrão de *Horwitz* modificado.

Caso a incerteza do valor designado, ou a da não homogeneidade ou a da instabilidade, se fizeram presentes em níveis aceitáveis, será calculado o índice z' , Equação 6.

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

Onde σ'_H representa o desvio padrão de Horwitz acrescido de uma componente de incerteza.

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

$|z$ ou $z'| \leq 2$ - Resultado satisfatório

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

$|z$ ou $z'| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

Critérios para avaliação dos laboratórios

1. Todos os resultados numéricos reportados pelos laboratórios serão avaliados, independentemente de serem aberrantes ou de terem entrado para o cálculo do x^* ;
2. O resultado do índice z ou z' reportado no relatório será dado somente com uma casa decimal depois da vírgula, (truncados);
3. Resultados quantitativos não numéricos, como por exemplo, “menor que” ou “maior que”, serão avaliados qualitativamente para fins de estatística final, podendo também ser considerados na avaliação individual; e
4. Os resultados dos laboratórios serão apresentados em forma de tabela, de gráficos de índice z ou z' e de dispersão de resultados.

15. COLUSÃO E FALSIFICAÇÃO

Para minimizar a possibilidade de colusão, somente na divulgação do relatório será tornada pública a lista de laboratórios inscritos.

Para minimizar problemas de falsificação de resultados, serão solicitadas aos laboratórios participantes informações sobre a metodologia utilizada para comprovação da rastreabilidade do resultado.

Caso haja a suspeita de conluio ou falsificação por parte dos laboratórios participantes, eles terão a oportunidade de se explicar antes de ser tomada qualquer decisão em relação aos mesmos. Caso seja realmente evidenciado conluio e/ou falsificação, o laboratório será excluído e estará impedido de participar de EP organizados pelo INCQS nos 02 (dois) anos subsequentes.

16. RELATÓRIO

A Coordenação da rodada irá elaborar o relatório preliminar e final do Ensaio de Proficiência. Na data apresentada no cronograma, os laboratórios participantes receberão o relatório preliminar do ensaio e terão até a data estipulada no cronograma para enviarem suas considerações (sugestões, dúvidas etc.) à coordenação deste ensaio por correio eletrônico, para o endereço incqs.ep@fiocruz.br. As considerações serão avaliadas pelo Comitê Técnico e, quando consideradas pertinentes, serão incorporadas ao relatório final.

O relatório final será emitido pelo Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde – INCQS e divulgado na página da internet (www.incqs.fiocruz.br/ep) na data estipulada no cronograma.

Este relatório conterá informações como:

- Nome e contato do provedor (INCQS) e do(s) coordenador(es);
- Nome e função da pessoa que autoriza a emissão do relatório;
- Data de emissão do relatório, número de páginas e indicação clara do final do relatório;
- Informações sobre a extensão na qual os resultados apresentados são confidenciais;
- Número do relatório e identificação clara do código da rodada;
- Descrição precisa dos itens de ensaio utilizados, incluindo detalhes acerca do preparo e dos estudos de homogeneidade e estabilidade;
- Resultados dos laboratórios participantes (codificado);
- Sumário estatístico, incluindo os valores designados, faixa aceitável e exibição de gráficos;
- Procedimentos utilizados para estabelecer os valores designados;
- Procedimentos utilizados para estabelecer o desvio padrão alvo ou outro critério de avaliação;
- Comentários do desempenho dos participantes pela Comissão Organizadora da Rodada;
- Procedimentos utilizados para análise estatística dos resultados;
- Recomendação sobre a interpretação estatística dos resultados;
- Comentários e recomendações baseados nos objetivos da rodada do ensaio de proficiência;
- Conclusões; e
- Nome dos laboratórios participantes.

17. CONFIDENCIALIDADE

Os resultados do EP serão confidenciais, isto é, cada laboratório será identificado por um código individual que será informado apenas ao responsável pela participação do laboratório no EP. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo INCQS respeitando-se a confidencialidade dos laboratórios. O laboratório participante receberá, via correio eletrônico, o seu código de identificação correspondente à sua participação neste ensaio.

18. INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Informações adicionais a respeito do ensaio de proficiência podem ser obtidas através do e-mail: incqs.ep@fiocruz.br ou do telefone +55 21 3865-5127.

19. MODIFICAÇÃO EM RELAÇÃO À VERSÃO ANTERIOR

Não há versão anterior.

20. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ ABNT ISO GUIA 35. “Materiais de Referência – Guia para Caracterização e Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade.” ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020.
- ✓ ABNT NBR ISO/IEC 17025. “Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.” ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.
- ✓ ISO 13528. “Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons.” Geneve: ISO - International Organization for Standardization, 2022.
- ✓ ABNT NBR ISO/IEC 17043. “Avaliação da Conformidade — Requisitos Gerais para a Competência de Provedores de Ensaio de Proficiência.” Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2024.
- ✓ Horwitz, W; Kamps, L.R; Boyer, K.W; “Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents”; *J. Assoc. off Anal. Chem.*; 63(6); 1344-1354; 1980.
- ✓ SANTOS, L.M.G; Silva, C B ; VICENTINI NETO, S. A. ; Magalhães, C.D ; MOREIRA, Josino ; JACOB, Silvana Do Couto. “Analysis and risk assessment of arsenic in rice from different regions of Brazil”; *J. Food Compos. Anal*; 99, 103853, 2021.
- ✓ Statistical Manual – Chemical Proficiency Testing; NMI North Ryde – CRV, revisão de abril de 2024.
- ✓ Thompson, M. “Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing”. *Analyst*, 125, 385-386, 2000.