



Ao

CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO DA ZONA DA MATA DE MINAS GERAIS - CISAB

Rua José dos Santos, 275, Centro,

CEP: 36.570-135, Viçosa-MG

A/C – Ilmo. Sr. Pregoeiro e Equipe de Apoio

Referente: Pregão Presencial nº 009/2021

ACQUA BOOM SANEAMENTO AMBIENTAL LTDA., inscrita no CNPJ sob o nº 04.233.577/0001-02, Inscrição Estadual nº 181.292.443.117, estabelecida à Avenida Infante Dom Henrique, nº 494, Vila José Bonifácio, Araraquara/SP, CEP: 14.802-060, e-mail:juridico@acquaboom.com.br, neste ato representada por seu sócio proprietário, o Sr. Marco Antonio Godoi do Amaral, brasileiro, casado, empresário, portador da cédula de identidade (RG) nº 20.320.318-5 SSP/SP, e CPF nº 081.687.818-80, vem mui respeitosamente a presença desta autoridade **RECORRER** da r. decisão que, após diligência, desclassificou a proposta da empresa licitante 1ª colocada na fase de lances ora peticionante e julgou a mesma inabilitada, o que o faz nos termos a seguir demonstrados:

I – Do Parecer Técnico em desconformidade com o Edital

Todos os documentos encaminhados pela recorrente demonstram estar em conformidade com o exigido no instrumento convocatório.

O parecer técnico emitido após a diligência realizada, expedido pela química do CISAB para confirmação da declaração do Anexo X do Edital 009/2021 não observa e está em desconformidade com o que reza mencionado Edital, além de tratar de modo diferente as empresas licitantes ao deixar de observar as exigências com relação àquela que declara ter sido “capaz de comprovar total capacidade de realizar todos os parâmetros propostos e estando de acordo com a declaração do Anexo X e da proposta apresentada”.

O curioso é que a empresa declarada vencedora e “capaz de comprovar total capacidade de realizar todos os parâmetros” ao revés da recorrente não apresentou nenhuma Nota Fiscal de seus equipamentos e isso não chamou a atenção desta r. Administração.

De outra banda, o valor inserto na Nota Fiscal do equipamento Cromatógrafo ICS 900 (cromatógrafo iônico) pertencente à recorrente em nada altera o fato de que o acesso a referido equipamento está suficientemente demonstrado ainda mais considerando-se que o preço de aquisição deste equipamento não afeta o preço da oferta apresentado em Ata e tão pouco as condições de recebimento do objeto descrito no presente certame, bem como não é da competência desta Administração averiguar valores de aquisição de equipamentos pertencentes a empresas licitantes com quem pretende contratar. Isso sem esquecermos que a empresa declarada vencedora não apresentou Nota Fiscal alguma para demonstrar seu acesso aos equipamentos que alega possuir.



A recorrente ter apresentado o equipamento ICS 900 para realizar parâmetros como cloreto, nitrato, sulfato, nitrito e fluoreto, apenas de estar acreditada em outro método perante a Coordenação Geral de Acreditação - CGRE do Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia - INMETRO conforme a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, não importa em descumprimento do disposto no Edital e tão pouco em desconformidade com a declaração do Anexo X apresentada por ocasião do credenciamento.

Frise-se que o Edital não detalha nem especifica que os parâmetros aceitos somente serão aqueles acreditados perante o INMETRO o que permite à recorrente realizar as análises em conformidade com os equipamentos e metodologias que melhor se adequam ao seu laboratório, obviamente, em consonância com os parâmetros que compõem o processo licitatório.

Comprovadamente a recorrente atende ao disposto nos artigos 20 *usque* 22 da Portaria GM/MS nº 888/2021 do Ministério da Saúde e nos termos a alínea “c” do item 8.1.5 do Edital, apresentou todos os parâmetros em conformidade com o disposto no Edital sendo que a metodologia é a apresentada pela empresa recorrente, segundo o instrumento convocatório.

Ressalte-se, mais uma vez, que o método não foi especificado no Edital o que vale dizer cabe à empresa licitante vencedora determinar a melhor metodologia em consonância com a aludida Portaria GM/MS nº 888/2021 do Ministério da Saúde sendo que o método de análises de turbidez por meio de espectrofotômetro DR 600, marca Hack, citado a título de referência pela ora recorrente trata do método Hack 9002, parâmetro em que esta é acreditada perante a Coordenação Geral de Acreditação - CGRE do Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia - INMETRO conforme a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, metodologia esta última de acordo com o § 3º, do artigo 22, da Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde.

Todavia, o Relatório Técnico em que se baseou a decisão pela desclassificação da recorrente está lastreado em outro método, o 180.1 da USEPA, distinto do recomendado pela recorrente e da acreditação perante o CGRE do INMETRO apresentada, sendo que merece destaque o fato de que o método citado no Relatório Técnico em questão não é mencionado em nenhum trecho do Edital, bem como que a licitante declarada apta segundo o relatório técnico não mencionou metodologia alguma.

É consabido que os controles de qualidade aplicáveis aos métodos devem seguir conforme a metodologia de ensaio de referência, bem como que métodos normatizados disponibilizados pela “USEPA Environmental protection Agency” e pelo “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” ou por outros entes citados no artigo 22 da Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde, possuem controles de qualidade próprios e para que haja concordância na referência adotada deve-se seguir apenas uma das metodologias.

Não se pode simplesmente olvidar que no caso concreto em apreço a análise técnica foi realizada considerando-se metodologia diversa da metodologia de referência mencionada pela recorrente, o que interferiu no resultado do controle de qualidade, equívoco que não pode e nem deve ser atribuído à recorrente diante do fato de que o método não restou especificado no Edital o que impõe uma avaliação em conformidade com os parâmetros de referência apresentados pela licitante recorrente a quem cabe determinar a melhor metodologia a ser aplicada e que em nada prejudica a qualidade dos serviços e tão pouco contraria a declaração do Anexo X do instrumento convocatório, haja visto estar em total conformidade com o disposto no artigo 22 da Portaria GM/MS nº 888/2021 do Ministério da Saúde.



Igualmente não se pode deixar de notar que a empresa declarada apta no Parecer Técnico e vencedora por esta r. Administração deliberadamente omite quais são os métodos que pretende utilizar para a realização das análises sendo consabido que referida empresa licitante utiliza vários métodos não normatizados, ou melhor, que não atendem as normas nacionais e internacionais como, por exemplo, os métodos apresentados em seu escopo perante o INMETRO, notadamente os parâmetros de parâmetros denominados Cilindropermopsina, Microcistina, Saxitoxina e POP 054 que à evidência não atendem a proposta apresentada e tão pouco ao exigido no Edital o que somente demonstra indevido e impróprio tratamento diferenciado ou diferença de critérios na análise da capacidade de cumprimento das propostas entre as licitantes averiguadas por esta r. Administração em mais fato que desperta curiosidade.

Concernente ao item 93, do Anexo I Termo de Referência, Padrão Organoléptico de Potabilidade, especificamente amostra 1,4 diclorobenzeno, na verdade, ocorreu um equívoco no preenchimento do documento, um mero erro de digitação, o LQ correto é 0,0001 mg/L em atendimento ao citado § 1º do artigo 22, da Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde.

Notório que a Portaria foi alterada recentemente e diversos parâmetros sofreram modificações sendo que devido a Pandemia em razão da Covid-19 que reduziu drasticamente o quadro de funcionários ativos na empresa licitante ora recorrente somado ao fato de que cuida de documento complementar, não expresso no Edital, o que impôs um exíguo prazo para sua apresentação justifica aduzido equívoco, pelo que anexa o devidamente corrigido no seu preenchimento nesta oportunidade.

Idem no que concerne a apresentação do limite quantitativo da metodologia analítica para determinação de *Cryptosporidium ssp*, documento junto, com destaque para o fato de que o procedimento de ensaio adotado pela recorrente faz referência à metodologia “USEPA Method 1623: *Cryptosporidium* and *Giardia* in Water by Filtration/ IMS/ FA”, que conforme item 1. Escopo e Aplicação, esclarece cuidar este de um método de determinação para identificação e concentração de *Giardia* e *Cryptosporidium*, vejamos:

“1.0 Scope and Application

1.1 This method is for determination of the identity and concentration of *Cryptosporidium* (CAS Registry number 137259-50-8) and *Giardia* (CAS Registry number 137259-49-5) in untreated surface water and in other waters by filtration, immunomagnetic separation (IMS), and immunofluorescence assay (FA) microscopy. *Cryptosporidium* and *Giardia* may be confirmed using 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) staining and differential interference contrast (D.I.C.) microscopy.”

Ou seja, a técnica qualitativa (ausente/presente) aplica-se a este procedimento de ensaio conforme metodologia internacional publicada pela USEPA. Em casos positivos o laboratório irá proceder de acordo com o item 10. CONTROLE DE QUALIDADE da instrução de trabalho pertinente a este procedimento, IT – 172 *oocistos de Cryptosporidium sp.* e *cistos de Giardia sp.* por filtração / IMS / FA - Técnica de Microscopia de Imunofluorescência_Rev 00 (procedimento interno):

“10.1 Quantificação das Amostras e Controles Positivo e Negativo

Iniciar o exame pelos controles positivo e negativo, identificando no controle positivo pelo menos três oocistos de *Cryptosporidium* e três cistos de *Giardia*. Examinar o controle negativo, confirmando a ausência de cistos e oocistos e proceder a leitura das amostras.



Registrar os resultados e iniciar a leitura das amostras somente se os controles positivo e negativo apresentarem resultados satisfatórios.,

10.1.1 *Oocistos de Cryptosporidium*

- . Examinar em FITC em aumento de 200X. São oocistos característicos, formas fluorescentes ovóides ou esféricas de 4 a 6 µm de diâmetro.
- . Ao visualizar os oocistos, ampliar para 400X e mudar o microscópio para filtro bloqueador de UV para DAPI. Os oocistos característicos apresentam coloração interna azul brilhante ou presença de até 4 núcleos de coloração azul céu.
- . Em seguida, examinar em contraste interferencial diferencial e observar a presença de características morfológicas internas e externas típicas de oocistos de *Cryptosporidium*, em aumento de 1000x.
- . Um resultado positivo de oocisto *Cryptosporidium* exibe fluorescência, tamanho e formas típicas e positivo para Fluorescência-FITC, DAPI; Contraste interferencial diferencial-DIC.

10.1.2

Cistos de Giardia

- . Examinar em FITC em aumento de 200X. São cistos característicos, formas fluorescentes ovóides ou esféricas de 8 a 18 µm de diâmetro e 5 a 15 µm de largura.
- . Ao visualizar os cistos, ampliar para 400X e mudar o microscópio para filtro bloqueador de UV para DAPI. Os cistos característicos apresentam coloração interna azul brilhante ou presença de dois a 4 núcleos de coloração azul céu.
- . Em seguida, examinar em contraste interferencial diferencial e observar as características morfológicas internas e externas típicas de cistos de *Giardia*.
- . Um resultado positivo para cisto de *Giardia* fluorescência típica, tamanho e forma típica e não exibe características atípicas em FA, DAPI ou DIC.

10.1.3 Cálculo dos Resultados

- . Caso todo o volume concentrado (final dissociação ácida) seja levado ao microscópio

$$\text{N}^\circ \text{ de (oo)cistos. } L^{-1} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de (oo)cistos identificados}}{\text{Volume da amostra coletada}}$$

11 Caso seja realizada a leitura em microscópio de uma alíquota do volume concentrado obtido ao final da dissociação ácida.”

Para ambos os casos podemos afirmar que, a metodologia adotada e validada pelo laboratório da recorrente atende aos parâmetros conforme disposto na portaria GM/MS nº 888 de 04/05/2021.

A técnica possibilita em casos positivos de *oocistos de Cryptosporidium sp.* e *cestos de Giardia sp.* expressar o resultado quantitativamente para sejam adotadas as medidas necessárias de monitoramento e desinfecção, ou quaisquer outras que sejam pertinentes.

Ocorre que, em casos positivos o profissional que estiver executando o ensaio irá aplicar a fórmula citada acima.



Ainda é válido ressaltar que, para técnicas como estas onde faz-se necessária a quantificação de microrganismos e aplicação de fórmulas para determinar sua concentração em dado volume de amostra, o LQ (Limite de Quantificação) é uma mera referência, ou seja, o limite estabelecido pelo laboratório é declarado. Vez que o mínimo que se pode encontrar em uma amostra é 1 *oocistos/cistos* e este é dividido para o volume de amostra trabalhado, independentemente do modelo do equipamento e desde que atenda aos requisitos estabelecidos pela USEPA Method 1623 (microscópio de imunofluorescência), o LQ declarado será o mesmo para qualquer que seja.

Registre-se, aqui em reiteração, a forma de expressão do resultado negativo apresentado pelo laboratório da recorrente, não afeta a validade do resultado em casos positivos de *oocistos de Cryptosporidium sp.* e *cistos de Giardia sp.* uma vez que o laboratório utilize procedimentos implementados conforme trechos acima, retirados da USEPA Method 1623 sessão 11. do subitem 11.1 a 11.5.

Diante dos fatos acima, o Relatório Técnico não demonstra sequer cita em qual artigo da Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde, consta o VMP apresentado pela equipe técnica como estabelecido pelo Ministério da Saúde, de 0,0003 mg/L.

Mister observar, ademais, que o Edital nada aduz acerca de acreditação em parâmetros sendo que a inexistência dessa exigência não pode e nem deve ser entendida como omissão, obscuridade ou ilegalidade do instrumento que vincula este processo de compras.

Os fatos narrados acima revelam diferenças de critérios de avaliação no Relatório Técnico emitido pelo CISAB a ferir os princípios da isonomia e da imparcialidade da Administração Pública, além de contrariar o princípio do julgamento objetivo das propostas o que conduz a presunção e direcionamento da licitação para determinada licitante, ainda que esta não tenha apresentado o menor preço.

O item 9.16 do Edital é claro no sentido de que constatado o atendimento das exigências fixadas no Edital, o licitante será declarado vencedor, sendo-lhe adjudicado o objeto do certame; o que estranhamento não está sendo efetuado pela Administração neste caso.

Quanto a apresentação do documento de oxigênio dissolvido, a recorrente comprovadamente é acreditada nesse parâmetro perante o CGRE do INMETRO, acreditação esta que demonstra, sim, de modo suficiente e inequívoco possuir o equipamento medidor de oxigênio dissolvido a substituir os documentos de nota fiscal ou certificado de calibração deste equipamento microscópico, mesmo porque a exigência da equipe técnica desta Administração ao solicitar a comprovação esclareceu que mencionada apresentação “poderá ser realizada por meio de nota fiscal em nome da empresa quando o equipamento pertencer à empresa ou instrumento que comprove a locação, comodato, ou outro uso dessa natureza quando o equipamento esteja fora do controle permanente da empresa” sendo que o escopo de acreditação perante o CGRE do INMETRO no parâmetro referido comprova de modo sobranceiro o acesso do laboratório a esse equipamento.

Sem embargo disso, a Pandemia em razão da Covid-19 reduziu drasticamente o quadro de funcionários ativos da recorrente e trata de documento complementar, não expresso no Edital, dificuldade que se agravou diante do exíguo prazo para sua apresentação a justificar sua apresentação nesta sede recursal, a título de documento novo.

Causa espécie este fato e esta prova não ter sido devidamente apreciada pela equipe técnica.



A recorrente pode realizar com eficiência todos os parâmetros para todos os serviços descritos no Edital sendo que a credibilidade e capacidade técnica da recorrente é atestada e comprovada mediante o Certificado emitido pela CGRE do INMETRO segundo a Norma ISO/IEC 17025:2017, sem depender do resultado de outra empresa.

Considere-se, ainda, que o critério de julgamento é do tipo Menor Preço Global sendo que a recorrente apresentou a melhor proposta classificada em primeiro lugar na fase de lances.

Celso Antônio Bandeira de Mello (in Curso de Direito Administrativo, 28ª ed. Malheiros, 2011, p. 530) conceitua licitação como:

“O procedimento administrativo pelo qual uma pessoa governamental, pretende alienar, adquirir ou locar bens, realizar obras ou serviços, outorgar concessões, permissões de obra, serviço ou de uso exclusivo de bem público, segundo condições por ela estipuladas previamente, convoca interessados na apresentação de propostas, a fim de selecionar a que se revele mais conveniente **em função dos parâmetros antecipadamente estabelecidos e divulgados**”. (destaques nossos)

Não se pode olvidar também para o **princípio da vinculação ao instrumento convocatório**, inculcado no *caput* do artigo 41, da Lei nº 8.666/93, corolário dos princípios da legalidade e da objetividade das determinações habilitatórias, que impõe à Administração e aos licitantes a observância das normas estabelecidas no Edital de forma objetiva, sempre velando pelo princípio da competitividade.

A manutenção da r. decisão ora guerreada, o que espera não ocorra, s.m.j., mas que aqui manifesta a recorrente por amor aos debates e consoante o princípio da eventualidade, importará na indevida e inoportuna alteração no instrumento vinculativo em contrariedade inclusive ao exposto no artigo 3º, da Lei nº 8.666/93.

Gasparini Diógenes (Direito Administrativo, 16ª ed. Saraiva, 2011, p. 538) leciona em seu capítulo sobre licitação aspectos gerais, que duas são as finalidades da licitação: Primeiro, visa selecionar a proposta mais vantajosa, que traga os maiores benefícios financeiros aos órgãos licitantes. Em segundo lugar oferecer igual tratamento aos que desejam participar do processo, conforme exposto no art. 3º da Lei nº 8.666/93, oferecendo assim a isonomia necessária e a maior amplitude do número de participantes no certame.

Evidente o não atendimento, no caso, aos requisitos e ao destino da licitação em apreço que é garantir a observância do **princípio constitucional da isonomia**, a seleção da proposta mais vantajosa para a administração e a promoção do desenvolvimento nacional sustentável mediante o processamento e julgamento em estrita conformidade com os princípios básicos da legalidade, da impessoalidade, da moralidade, da igualdade, da publicidade, da probidade administrativa, **da vinculação ao instrumento convocatório**, do julgamento objetivo e dos que lhes são correlatos.

Por força do **princípio da vinculação positiva**, segundo o qual a administração só pode fazer o que a Lei permite, não é permitido à Administração fazer diferenciações que não sejam juridicamente justificáveis. Logo, o administrador não pode utilizar interesses e opiniões pessoais no exercício administrativo.

É posição assente que a motivação do ato administrativo deve, ainda que sucinta, necessariamente atender os requisitos da congruência, exatidão, coerência, suficiência e clareza. Uma motivação



obscura ou incongruente, com fatos e fundamentos não compreensíveis e/ou não proporcionais entre si, evidencia uma fundamentação viciada; o mesmo ocorre com a fundamentação que surge com o emprego de conceitos vagos, sem base sólida fática ou jurídica. A esse propósito, “*mutatis mutantis*”, confira-se a decisão do STJ:

“Não atende a exigência de devida motivação imposta aos atos administrativos a indicação de conceitos jurídicos indeterminados, em relação aos quais a Administração limitou-se a conceituar o desempenho de servidor em estágio probatório como bom, regular ou ruim, sem, todavia, apresentar os elementos que conduziram a esse conceito” (ROMS nº 19.210-RS, rel. Min. Feliz Fischer, 5ª Turma do STJ, DJU de 10.04.2006, p. 235)

Por amor aos debates, recorde-se o disposto no *caput* de seu artigo 3º o seguinte:

“Art. 3º A licitação destina-se a garantir a observância do princípio constitucional da isonomia, a seleção da proposta mais vantajosa para a administração e a promoção do desenvolvimento nacional sustentável e será processada e julgada em estrita conformidade com os princípios básicos da legalidade, da impessoalidade, da moralidade, da igualdade, da publicidade, da probidade administrativa, da vinculação ao instrumento convocatório, do julgamento objetivo e dos que lhes são correlatos.”

O Princípio da Isonomia, vinculado ao Princípio constitucional da Impessoalidade e expresso no mencionado artigo 3º, da Lei nº 8.666/93, impõe às licitações públicas o dever de serem abertas a todas as pessoas e empresas interessadas. E todas devem ter tratamento igualitário, sem privilégios para quem quer que seja porquanto o objetivo do administrador é sempre o interesse público, Di Pietro leciona:

“O princípio da igualdade constitui um dos alicerces da licitação, na medida em que esta visa, não apenas permitir à Administração a escolha da melhor proposta, como também assegurar igualdade de direitos a todos os interessados em contratar. Esse princípio que hoje está expresso no artigo 37, XXI, da Constituição, veda o estabelecimento de condições que implique preferência em favor de determinados licitantes em detrimento dos demais.” (in DI PIETRO, Maria Sylvia Zanella. *Direito Administrativo*. 24ª edição – São Paulo: Atlas, 2011, p. 361).

Desta forma, Antônio Cecílio Moreira Pires, conclui quanto ao Princípio da Impessoalidade que:

“Se a Administração Pública, em razão da isonomia, está obrigada a tratar todos no mesmo pé de igualdade, temos que o princípio da impessoalidade vem, em última análise, a concretizar a imposição constitucional trazida no conteúdo da isonomia. Isso porque, pelo princípio da impessoalidade, a Administração está obrigada a pautar seus atos única e exclusivamente com vistas ao cumprimento do interesse público, sendo vedado, portanto, o estabelecimento de cláusulas ou condições que imponham privilégios ou prejuízos a quem quer que seja, de modo a permitir que todos sejam tratados de forma igualitária.” (in TANAKA, Sônia Yuriko Kanashiro; PIRES, Antônio Cecílio Moreira. *et. al. Direito Administrativo*. São Paulo. Malheiros, 2008, p. 287).



Lembremos que nas relações em que participa o Poder Público, conforme afirma Maria Sylvia Zanella Di Pietro: “a Administração Pública só pode fazer o que a lei permite.” (in DI PIETRO, Maria Sylvia Zanella. *Direito Administrativo*. 24ª edição – São Paulo: Atlas, 2011, p. 65).

No mesmo sentido, Hely Lopes Meirelles destaca:

*“Na Administração Pública não há liberdade nem vontade pessoal. Enquanto na administração particular é lícito fazer tudo que a lei não proíbe, na Administração Pública só é permitido fazer o que a Lei autoriza. A lei para o particular significa “pode fazer assim”; para o administrador público significa “deve fazer assim.” (in MEIRELLES, Hely Lopes. *Direito Administrativo Brasileiro*. 32ª edição. São Paulo: Malheiros, 2006, p. 88).*

Não pode, agora, inadvertidamente, a Administração alterar os critérios previamente estabelecidos no ato convocatório e criar exigência não expressa oportunamente.

A decisão da Sra. Pregoeira revela-se tão equivocada quanto o Relatório em que se baseou e contém exigências que vão de encontro ao disposto no edital, bem como à essência da licitação; notadamente subjetiva, não garante a observância do princípio constitucional da isonomia, de maneira a assegurar oportunidade igual a todas as interessadas e possibilitar o comparecimento ao certame ao maior número possível de concorrentes em contrariedade também ao disposto nos artigos 3º e 15, § 7º, inciso I, bem como o inciso I, do artigo 25, todos da Lei nº 8.666/93 (Lei de Licitações e Contratos).

Embora seja discricionariedade deste Instituto exigir o que melhor se adequa às necessidades do Poder Público, a r. decisão revela-se excessivamente subjetiva e conduz a restrições injustificadas e contrárias aos princípios que regem as licitações diante do direcionamento do certame para uma licitante previamente eleita. Fere, desse modo, o caráter competitivo do processo de compras.

O caput e parágrafo único, do artigo 4º, do Anexo I, do Decreto nº 3.555/2000, que regula a licitação na modalidade Pregão, assim dispõe:

“Art. 4º A licitação na modalidade de pregão é juridicamente condicionada aos princípios básicos da legalidade, da impessoalidade, da moralidade, da igualdade, da publicidade, da probidade administrativa, da vinculação ao instrumento convocatório, do julgamento objetivo, bem assim aos princípios correlatos da celeridade, finalidade, razoabilidade, proporcionalidade, competitividade, justo preço, seletividade e comparação objetiva das propostas.

Parágrafo único. As normas disciplinadoras da licitação serão sempre interpretadas em favor da ampliação da disputa entre os interessados, desde que não comprometam o interesse da Administração, a finalidade e a segurança da contratação.”

Referido dispositivo legal remete aos princípios basilares da licitação, em especial o preceito que as normas disciplinadoras da licitação serão sempre interpretadas em favor da ampliação da disputa. Nota-se que a conduta da Sra. Pregoeira, lastreada em decisão injustificada, em que pese o respeito que nos merece, contraria os princípios basilares da economicidade e ampliação da disputa, o qual consequentemente poderá acarretar a proposta menos benéfica para a administração pública, de conseguinte, o fim que se almeja na licitação.



Não há cogitar-se, portanto, em não atendimento ao solicitado no Edital que não traz qualquer exigência de acreditação em parâmetros e não estabelece metodologia a ser seguida, desde que observada a Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde, o que é rigorosamente observado pela recorrente.

Não bastasse, a discricionariedade da Administração não se confunde com arbitrariedade. A escolha está delimitada não apenas na Lei como também pela própria Constituição, segundo o artigo 37, XXI, da Constituição Federal que assegura a obtenção pela Administração de uma prestação de qualidade adequada, a discriminação, no julgamento da concorrência, como decidido na Ata deste processo de compras excede essa limitação e é inadmissível. Nesse sentido, '*mutatis mutandis*', o julgado pelo STF na ADI 2.716, Pleno, rel. Min. Eros Grau, j. 29.11.2007, DJe de 06.03.2008, e a jurisprudência pacífica da Corte refletida na AI 837.832 AgRg/MG, 2ª T., rel. Min. Gilmar Mendes, j. em 05.04.2011, DJe de 15.04.2011.

A recorrente cumpriu os requisitos dos incisos VI e VII, do artigo 4º, da Lei nº 10.520/2002 para todos os itens em que pretendia concorrer, sem exceção, o que comprova de modo sobranceiro a regularidade da participação da recorrente na sessão.

Para concluir, mais uma vez, frise-se que o Relatório Técnico constata que a avaliação não observa a metodologia de ensaio de referência apresentada pela recorrente e deixa de atentar para o fato de que os métodos normalizados disponibilizados pela "USEPA Environmental Protection Agency", pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", ou pelos entes citados no artigo 22 da Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde, incluso seu § 3º, possuem controles de qualidades próprios e para que haja concordância na referência adotada deve-se seguir apenas uma das metodologias, no caso, a metodologia de referência mencionada pelo licitante fornecedor.

Demais disso, à pregoeira ou à autoridade superior é facultado, em qualquer fase da licitação, a promoção de diligência destinada a esclarecer ou complementar a instrução do processo e *ab initio* a recorrente franqueou suas dependências para a realização de diligências no local onde os serviços de análises laboratoriais serão executados sendo que esta r. Administração sequer manifestou interesse em realizar visitas técnicas para melhor averiguar a qualidade dos trabalhos.

Dos Pedidos.

Diante todo o exposto acima, esta Administração, por se tratar de um Órgão Público, por ser um Ato Administrativo o Pregão em epígrafe, o Artigo 7º da Constituição Federal deixa claro que deverá ser obedecido aos Princípios da Legalidade, Impessoalidade, Moralidade, Publicidade, Eficiência, e, sendo assim, esta licitante recorrente requer:

- 1 - A juntada dos documentos em anexo a complementar os anteriormente exibidos;
- 2 - Seja atestada a comprovação suficiente da capacidade técnica da recorrente;
- 3 - Seja julgado totalmente PROCEDENTE o recurso em apreço para seja ANULADO o Julgamento da proposta que declarou desclassificada e inabilitada a empresa ora recorrente ACQUA BOOM SANEAMENTO AMBIENTAL LTDA. que apresentou o menor preço para o objeto descrito no certame, de conseguinte, seja declarada a classificação desta última e observada sua colocação na fase de lances;



4 – Seja revogada a decisão de decretou a empresa terceira colocada na fase de lances, CONTROLE ANALÍTICO ANÁLISES TÉCNICAS LTDA. vencedora do certame;

5 - Seja dada a continuidade do certame, aplicando-se a Lei;

6 - Requer, ainda, seja exibido por esta Administração a qualificação profissional de sua equipa técnica, especialmente quanto a capacidade de verificação dos equipamentos necessários em conformidade com as Normas do INMETRO, e, se necessário, cópia integral do presente processo para medidas futuras, sejam elas perante órgãos fiscalizadores como o Tribunal de Contas do Estado de São Paulo, ou se for o caso, medidas judiciais cabíveis.

Nestes Termos,
Pede e Espera Deferimento.

Araraquara, 23 de agosto de 2021.

ACQUA BOOM SANEAMENTO AMBIENTAL LTDA.
Marco Antonio Godoi do Amaral
Sócio Proprietário

04.233.577/0001-02

ACQUA BOOM SANEAMENTO
AMBIENTAL LTDA.

AVENIDA INFANTE DOM HENRIQUE, 494
VILA JOSÉ BONIFÁCIO - CEP 14802-060
ARARAQUARA - SP

**1. Metodologia Validada** Determinação de n-Carbamatos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Comprimeto de Onda Variado

Parâmetro: 1,4 Diclorobenzeno

Faixa: 0,1 a 100 µg/l

Nome do Método de Ensaio: USEPA Method 8270 D Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/
Mass Spectrometry**2. Matriz**

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
Cromatógrafo Líquido Agilent 1110 Séries	AB-EQ-560	RQCL-200616ARF/2020	-
Microseringa 10 uL	AB-EQ-429	EVV-10287 - 10/2018	± 0,5 uL
Microseringa 25 uL	AB-EQ-423	EVV-10287 - 09/2018	± 0,05 uL
Microseringa 50 uL	AB-EQ-432	EVV-10287 - 19/2018	± 0,41 uL
Microseringa 100 uL	AB-EQ-425	EVV-10287 - 11/2018	± 0,5 uL
Microseringa 500 uL	AB-EQ-435	EVV-10287 - 13/2018	± 2 uL
Microseringa 2,5 mL	AB-EQ-455	EVV-10287 - 14/2018	± 0,01 uL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-046	VD-05160-/17	± 0,0061 mL
Balão Volumétrico 25 mL	BA-069	R8265/20	± 0,0099 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Carbamates LC Standard	4400	27/06/2024	62719	± 4.1 µg/mL
Ácido Acético grau HPLC	4444	22/11/2023	219564	N/A
Metanol grau HPLC	110		11078307	N/A

5. Período de realização

17/08/2020 a 31/08/2020

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 31/08/2020

7. Aprovação da Gerência Técnica (x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 31/08/2020

8. Parâmetros analisados

- (x) Seletividade
- (x) Linearidade
- (x) Limite de Detecção
- (x) Limite de Quantificação
- (x) Recuperação
- (x) Precisão (repe e/ou repro)
- () Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 17/08/2020

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1			0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2			0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
3			0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
4			0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
5			0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

Conclusão:

Se $G_{superior}$ ou $G_{inferior} \geq 1,156$: valor aberrante para n= 3 a 5%

Analista

Aprovador



MMQ

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 17/08/2020

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	#DIV/0!
0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0	C _{lab}	0,6838
0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0		
0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0		
0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0		
0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	#DIV/0!	0		

X _{med}	0	N	15	Média	0	#DIV/0!
Y _{med}	0					

r	#DIV/0!
---	---------

Regressão linear				
Σy ²	0		Σx.y	0
r	#DIV/0!		Σx	0
b	#DIV/0!	linear	Σy	0
a	#DIV/0!	angular	Σx ²	0

Equação	
Y = a + bx	
R ²	#DIV/0!

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
2	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
3	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
4	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
5	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!
	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,000	#DIV/0!	0,000	0,000	#DIV/0!

S _{xx}	0	Soma	#DIV/0!	Soma	#DIV/0!
S _{yy}	0				
S _{xy}	0				
S _{res.y}	#DIV/0!				

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 18/08/2020

Concentração ($\mu\text{g}/\ell$)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Desv. Padrão (s)	#DIV/0!			
Média (X_m)	#DIV/0!			

Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

*Valor de t unilateral para 99% de confiança: 3,14

Observação:

O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,001 mg/ℓ LQ: 0,002 mg/ℓ	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/ℓ
--	--

 Analista

 Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

19/08/2020

Resultados

Entrada de dados

		Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Thalita V. S. Moraes	19/08/2020	1	0,0000	0,00	0,000	#DIV/0!
			2	0,0000			
			3	0,0000			
			4	0,0000			
			5	0,0000			
			6	0,0000			
			7	0,0000			
Nível 2	Thalita V. S. Moraes	19/08/2020	1		0,00	#DIV/0!	#DIV/0!
			2				
			3				
			4				
			5				
			6				
			7				
Nível 3	Thalita V. S. Moraes	19/08/2020	1		0,00	#DIV/0!	#DIV/0!
			2				
			3				
			4				
			5				
			6				
			7				

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	#DIV/0!	s	#DIV/0!
r	0,00000	r	#DIV/0!	r	#DIV/0!

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Juliana L. de Oliveira	21/08/2020	1		0,00	0,000	0,000000000
			2				
			3				
			4				
			5				
			6				
			7				
	Operador: Thalita V. S. Moraes	19/08/2020	1	0,0000			
			2	0,0000			
			3	0,0000			
			4	0,0000			
			5	0,0000			
			6	0,0000			
			7	0,0000			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPR_r = C.V.$	#DIV/0!

DPR_r (teórico)	#NÚM!
HORRAT	#DIV/0!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador:						
	Operator:	Juliana L. de Oliveira	21/08/2020	1		0,00	0,000
2							
3							
4							
5							
6							
7							
Operator:	Thalita V. S. Moraes	19/08/2020	1	0,0000			
			2	0,0000			
			3	0,0000			
			4	0,0000			
			5	0,0000			
			6	0,0000			
			7	0,0000			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPR_r = C.V.$	#DIV/0!

DPR_r (teórico)	#NÚM!
HORRAT	#DIV/0!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

			0,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador: Juliana L. de Oliveira	21/08/2020		1		0,00	0,000	0,000000000
			2					
			3					
			4					
			5					
			6					
			7					
	Operador: Thalita V. S. Moraes	19/08/2020	1	0,0000				
			2	0,0000				
			3	0,0000				
			4	0,0000				
			5	0,0000				
			6	0,0000				
			7	0,0000				

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPR_r = C.V.$	#DIV/0!

DPR_r (teórico)	#NÚM!
HORRAT	#DIV/0!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Recuperação

Legenda:	Data da execução:	25/08/2020
Resultados		
Entrada de dados		

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.
Nível 1	Thalita V. S. Moraes	25/08/2020	(µg/l)	1	0,0000		#DIV/0!	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
				2	0,0000		#DIV/0!				
				3	0,0000		#DIV/0!				
				4	0,0000		#DIV/0!				
				5	0,0000		#DIV/0!				
				6	0,0000		#DIV/0!				
Nível 2	Thalita V. S. Moraes	25/08/2020	(µg/l)	1	0,0000		#DIV/0!	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
				2	0,0000		#DIV/0!				
				3	0,0000		#DIV/0!				
				4	0,0000		#DIV/0!				
				5	0,0000		#DIV/0!				
				6	0,0000		#DIV/0!				
Nível 3	Thalita V. S. Moraes	25/08/2020	(µg/l)	1	0,0000		#DIV/0!	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
				2	0,0000		#DIV/0!				
				3	0,0000		#DIV/0!				
				4	0,0000		#DIV/0!				
				5	0,0000		#DIV/0!				
				6	0,0000		#DIV/0!				

FC_{rec}	#DIV/0!
f_{rec}	#DIV/0!

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1		#DIV/0!	5,050	#DIV/0!	1,810
Nível 2		#DIV/0!	5,050	#DIV/0!	1,810
Nível 3		#DIV/0!	5,050	#DIV/0!	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

12/19

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,000	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{n,crit}
Padrão com matriz	1	0,0000	0,000	0,000	0,000000000	F _{t,calc}	#DIV/0!
	2	0,0000				F _{n,crit}	5,050
	3	0,0000					
	4	0,0000					
	5	0,0000					
	6	0,0000					
Padrão sem matriz	1	0,0000	0,000	0,000	0,000000000		
	2	0,0000					
	3	0,0000					
	4	0,0000					
	5	0,0000					
	6	0,0000					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,i} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							F = s ² _{Max} /s ² _{Min}	
0,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F _{h,calc}	F _{h,crit}	
Padrão com matriz	1	0,0000	0,000	0,000	0,000000000	F _{h,calc}	#DIV/0!	
	2	0,0000				F _{h,crit}	5,050	
	3	0,0000						
	4	0,0000						
	5	0,0000						
	6	0,0000						
Padrão sem matriz	1	0,0000	0,000	0,000	0,000000000			
	2	0,0000						
	3	0,0000						
	4	0,0000						
	5	0,0000						
	6	0,0000						

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,027	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3						
0,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$
Padrão com matriz	1	0,0000	0,000	0,000	0,000000000	$F_{h,calc}$
	2	0,0000				$F_{h,crit}$
	3	0,0000				
	4	0,0000				
	5	0,0000				
	6	0,0000				
Padrão sem matriz	1	0,0000	0,000	0,000	0,000000000	
	2	0,0000				
	3	0,0000				
	4	0,0000				
	5	0,0000				
	6	0,0000				

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	#DIV/0!	v_i
t_{tab}	2,080	#DIV/0!

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	#DIV/0!	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Data: 27/08/2020 Nome/ Função: Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
 Temperatura da sala: 22.3 °C Visto: _____
 Método: n-Carbamatos
 Parâmetro:
 Padrão:

Identificação do mensurando: Amostra teste

Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	#VALOR!
Reprodutibilidade	0,0000
Recuperação	#DIV/0!
Curva de calibração	#DIV/0!

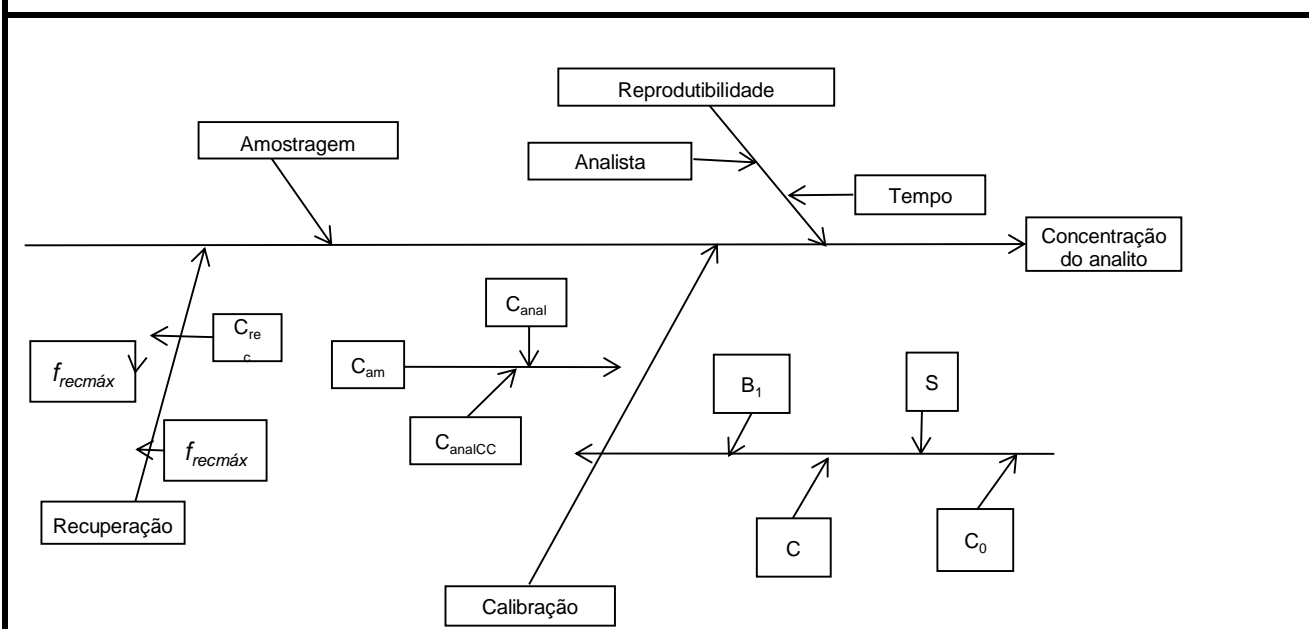
Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{\text{Amostragem}}$	#VALOR!	μ_c	#VALOR!
$\mu_{\text{Reprodutibilidade}}$	0,0000		
$\mu_{\text{Recuperação}}$	#DIV/0!		
μ_{CC}	#DIV/0!		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
---	------------------	----	------------------

Gráfico de Ishikawa



**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2: Thalita V. S. Moraes

Análise 3 e 4: Juliana Lopes de Oliveira

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1							
Análise 2							
Análise 3							
Análise 4							
D_i (1)							
D_i (2)							
x_i (1)							
x_i (2)							
d_i (1)							
d_i (2)							
d							
RSD (%)							

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Thalita V. S. Moraes	1	0,00	0,00	0,000	0,000000000
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			
Thalita V. S. Moraes	1	0,00	0,00	0,000	0,000000000
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

0,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Thalita V. S. Moraes	1	0,00	0,00	0,000	0,000000000
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			
Thalita V. S. Moraes	1	0,00	0,00	0,000	0,000000000
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000000000
R	0
u_{Repro}	0

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$ #DIV/0!

$f_{recmin} =$ #DIV/0!

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	#DIV/0!
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	#DIV/0!

$\mu_{rec} =$ #DIV/0!

Componente de Curva de Calibração

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	#DIV/0!
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	0,000
C ₀ =	0,00

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow \#DIV/0!$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow \#DIV/0!$$

u(C₀) = #DIV/0! (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Fluoreto

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl ⁻) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ ⁻) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,0201	0,020	0,000	1,000	1,000
	0,005	0,0203				
	0,005	0,0202				
2	0,5	0,2060	0,205	0,002	0,679	1,148
	0,5	0,2029				
	0,5	0,2064				
3	1,0	0,3393	0,342	0,002	0,940	1,051
	1,0	0,3421				
	1,0	0,3441				
4	5,0	1,5109	1,503	0,010	0,862	1,096
	5,0	1,5048				
	5,0	1,4919				
5	10,0	3,2437	3,243	0,007	0,963	1,033
	10,0	3,2363				
	10,0	3,2497				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%_____
Analista_____
Aprovador



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074
Rev. 06
Data de emissão: 03/08/2020
3/19

MMQ

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 07/06/2021

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	C _{tab}
0,005	0,0201	0,0203	0,0202	0,0202	0,0001	0,50%	0	0,6331	0,6838
0,500	0,206	0,203	0,206	0,2051	0,0019	0,93%	0		
1,000	0,339	0,342	0,344	0,3418	0,0024	0,71%	0		
5,000	1,511	1,505	1,492	1,5025	0,0097	0,65%	0		
10,000	3,244	3,236	3,250	3,2432	0,0067	0,21%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	0,50%
Y _{med}	0					

r	0,9981
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	39		Σx.y	121
r	0,9993		Σx	50
b	0	linear	Σy	16
a	0	angular	Σx ²	379

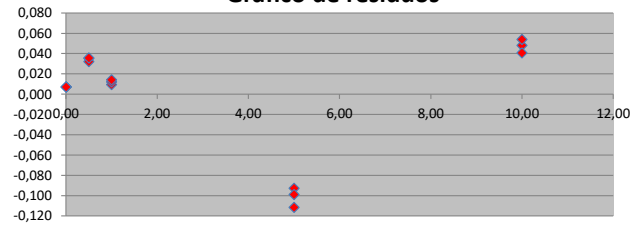
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9985

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,020	-0,995	0,990	-0,322	0,320	0,013	0,007	0,104	0,108	0,000	0,000	53,570
	0,01	0,020	-0,995	0,990	-0,322	0,320	0,013	0,007	0,103	0,108	0,000	0,000	55,098
	0,01	0,020	-0,995	0,990	-0,322	0,320	0,013	0,007	0,103	0,108	0,000	0,000	54,334
2	0,50	0,206	-0,500	0,250	-0,136	0,068	0,171	0,035	0,018	0,029	0,103	0,042	20,677
	0,50	0,203	-0,500	0,250	-0,139	0,069	0,171	0,032	0,019	0,029	0,101	0,041	18,861
	0,50	0,206	-0,500	0,250	-0,135	0,068	0,171	0,036	0,018	0,029	0,103	0,043	20,912
3	1,00	0,339	0,000	0,000	-0,003	0,000	0,330	0,009	0,000	0,000	0,339	0,115	2,846
	1,00	0,342	0,000	0,000	0,000	0,000	0,330	0,012	0,000	0,000	0,342	0,117	3,695
	1,00	0,344	0,000	0,000	0,002	0,000	0,330	0,014	0,000	0,000	0,344	0,118	4,301
4	5,00	1,511	4,000	16,000	1,169	4,676	1,604	-0,093	1,367	1,592	7,555	2,283	5,779
	5,00	1,505	4,000	16,000	1,163	4,652	1,604	-0,099	1,352	1,592	7,524	2,264	6,159
	5,00	1,492	4,000	16,000	1,150	4,600	1,604	-0,112	1,323	1,592	7,460	2,226	6,964
5	10,00	3,244	9,000	81,000	2,902	26,117	3,196	0,048	8,421	8,144	32,437	10,522	1,504
	10,00	3,236	9,000	81,000	2,894	26,050	3,196	0,041	8,378	8,144	32,363	10,474	1,273
	10,00	3,250	9,000	81,000	2,908	26,171	3,196	0,054	8,456	8,144	32,497	10,561	1,692

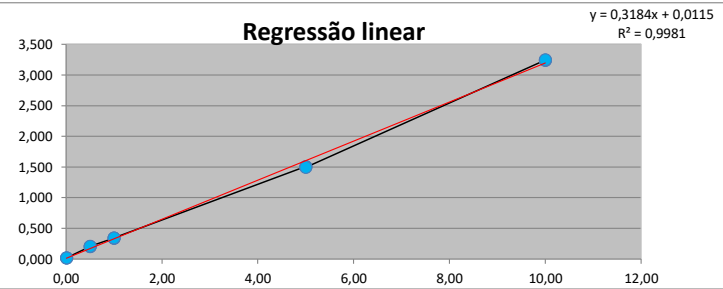
S _{xx}	295		Soma	0	Soma	29,621
S _{yy}	30					
S _{xy}	93					
S _{res,y}	0					



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 08/06/2021

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0.005	0,0054	0,000	0,001	0,002
	0,0053			
	0,0051			
	0,0049			
	0,0048			
	0,0048			
	0,0049			
Desv. Padrão (s)	0,00024			
Média (X_m)	0,005			

 Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

 Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

 *Valor de **t** unilateral para 99% de confiança:3,14

Observação:

 O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

 O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,001 mg/l LQ: 0,002 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

 Analista

 Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Condições	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.
Nível 1	0,005 mg/l	1	0,0054	0,01	0,000	0,00%
		2	0,0053			
		3	0,0051			
		4	0,0049			
		5	0,0048			
		6	0,0048			
		7	0,0049			
Nível 2	1 mg/l	1	0,9976	1,00	0,003	0,30%
		2	0,9972			
		3	0,9948			
		4	0,9981			
		5	0,9976			
		6	0,9987			
		7	0,9899			
Nível 3	10 mg/l	1	9,9884	9,92	0,051	0,51%
		2	9,8976			
		3	9,8864			
		4	9,8978			
		5	9,8762			
		6	9,8925			
		7	9,9992			

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,00300	s	0,05100
r	0,00000	r	0,00823	r	0,13992

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0.005 mg/l			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0050	0,01	0,000	0,000000047
			2	0,0048			
			3	0,0049			
			4	0,0049			
			5	0,0051			
			6	0,0052			
			7	0,0054			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0054			
			2	0,0053			
			3	0,0051			
			4	0,0049			
			5	0,0048			
			6	0,0048			
			7	0,0049			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPRr = C.V.$	0,00%

$DPRr_{\text{(teórico)}}$	#VALOR!
HORRAT	#VALOR!

$$DPRr = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

1 mg/l			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,9986	1,00	0,004	0,000013818
			2	0,9978			
			3	0,9912			
			4	0,9875			
			5	0,9972			
			6	0,9984			
			7	0,9992			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,9976			
			2	0,9972			
			3	0,9948			
			4	0,9981			
			5	0,9976			
			6	0,9987			
			7	0,9899			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,004
R	0,01097
$DPR_r = C.V.$	0,40%

DPR_r (teórico)	#VALOR!
HORRAT	#VALOR!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10 mg/l			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	10,0010	9,92	0,077	0,005975083
			2	10,0012			
			3	9,9889			
			4	9,8689			
			5	9,7862			
			6	9,7898			
			7	10,0010			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	9,9884			
			2	9,8976			
			3	9,8864			
			4	9,8978			
			5	9,8762			
			6	9,8925			
			7	9,9992			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,077
R	0,21126
$DPR_r = C.V.$	0,78%

DPR_r (teórico)	#VALOR!
HORRAT	#VALOR!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

 Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

 Analista

 Aprovador

Recuperação

Legenda:	Data da execução:	16/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0000	0,00540	108,00	0,01	101,67	0,000	0,00%
					2	0,0000	0,00510	102,00				
					3	0,0000	0,00490	98,00				
					4	0,0000	0,00480	96,00				
					5	0,0000	0,00510	102,00				
					6	0,0000	0,00520	104,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0000	0,99820	99,82	1,00	99,79	0,001	0,10%
					2	0,0000	0,99860	99,86				
					3	0,0000	0,99760	99,76				
					4	0,0000	0,99920	99,92				
					5	0,0000	0,99740	99,74				
					6	0,0000	0,99620	99,62				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0000	9,99540	99,95	9,91	99,08	0,065	0,66%
					2	0,0000	9,98560	99,86				
					3	0,0000	9,85760	98,58				
					4	0,0000	9,86510	98,65				
					5	0,0000	9,86510	98,65				
					6	0,0000	9,87620	98,76				

FC_{rec}	0,00998
f_{rec}	100,18

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	1,467	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	1,644	5,050	1,732	1,810
Nível 3	10,00	2,493	5,050	0,000	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{t,crit}
Padrão com matriz	1	0,0054	0,004	0,000	0,000000046	F _{t,calc}	1,467
	2	0,0051				F _{t,crit}	5,050
	3	0,0049					
	4	0,0048					
	5	0,0051					
	6	0,0052					
Padrão sem matriz	1	0,0054	0,004	0,000	0,000000067		
	2	0,0053					
	3	0,0051					
	4	0,0049					
	5	0,0048					
	6	0,0048					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,i} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							F = s ² _{Max} /s ² _{Min}	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F _{h,calc}	F _{h,crit}	
Padrão com matriz	1	0,9982	0,832	0,001	0,000001099	F _{h,calc}	1,644	
	2	0,9986				F _{h,crit}	5,050	
	3	0,9976						
	4	0,9992						
	5	0,9974						
	6	0,9962						
Padrão sem matriz	1	0,9976	0,831	0,001	0,000001807			
	2	0,9972						
	3	0,9948						
	4	0,9981						
	5	0,9976						
	6	0,9987						

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t _{calc}	1,732	v _i
t _{tab}	2,027	12,06

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t _{calc}	1,732	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000001000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	9,9954	8,242	0,065	0,004178248	$F_{h,calc}$	2,493
	2	9,9856				$F_{h,crit}$	5,050
	3	9,8576					
	4	9,8651					
	5	9,8651					
	6	9,8762					
Padrão sem matriz	1	9,9884	8,242	0,041	0,001676122		
	2	9,8976					
	3	9,8864					
	4	9,8978					
	5	9,8762					
	6	9,8925					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i
t_{tab}	2,080	9,81

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,002953000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Data: 17/06/2021 Nome/ Função: Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
 Temperatura da sala: 21,5 °C Visto: _____
 Método: Ânions_ICS
 Parâmetro: Fluoreto
 Padrão: Standard Fluoride (F-) 1000 µg/ml

Identificação do mensurando: Amostra teste

Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,0238
Reprodutibilidade	0,0020
Recuperação	0,0053
Curva de calibração	18,1606

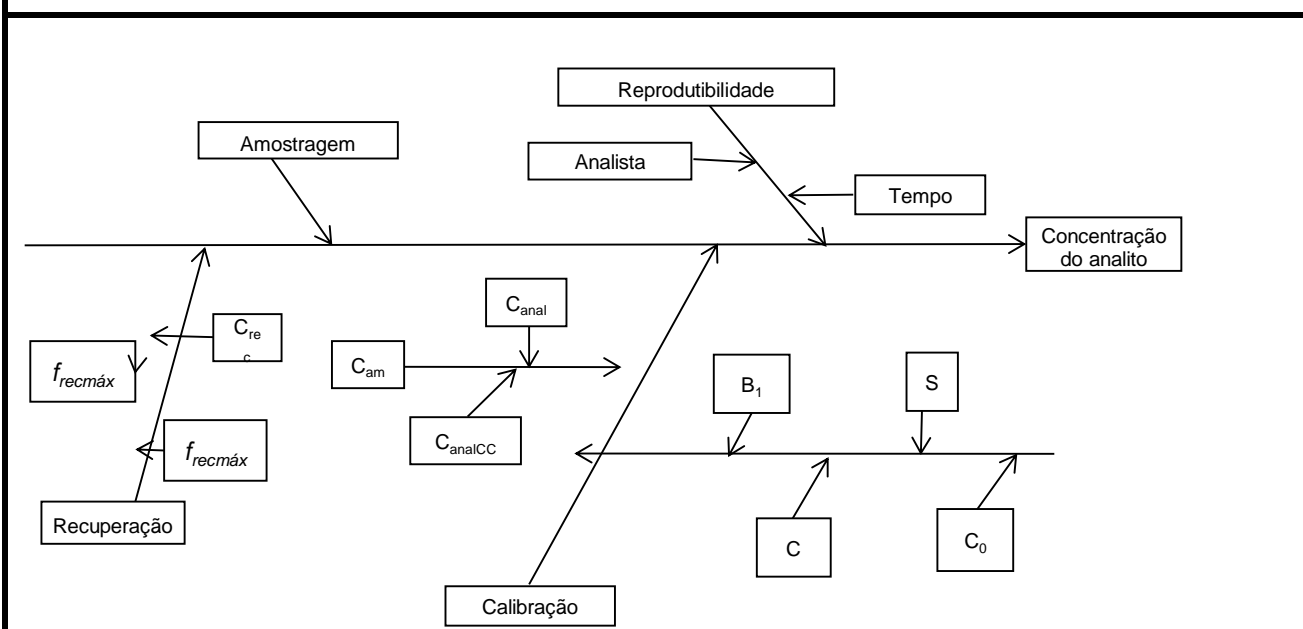
Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{Amostragem}$	0,0238	μ_c	2,38%
$\mu_{Reprodutibilidade}$	0,0020		
$\mu_{Recuperação}$	0,0053		
μ_{CC}	18,1606		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
----------	------------------	----	------------------

Gráfico de Ishikawa



**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,62	0,62	0,58	0,60	0,68	0,59	0,61
Análise 2	0,63	0,62	0,59	0,57	0,68	0,59	0,61
Análise 3	0,58	0,63	0,58	0,60	0,64	0,62	0,58
Análise 4	0,59	0,64	0,57	0,68	0,62	0,58	0,59
$D_i (1)$	0,010	0,000	0,010	0,030	0,000	0,000	0,000
$D_i (2)$	0,010	0,010	0,010	0,080	0,020	0,040	0,010
$x_i (1)$	0,625	0,620	0,585	0,585	0,680	0,590	0,610
$x_i (2)$	0,585	0,635	0,575	0,640	0,630	0,600	0,585
$d_i (1)$	0,016	0,000	0,017	0,051	0,000	0,000	0,000
$d_i (2)$	0,017	0,016	0,017	0,125	0,032	0,067	0,017
d	0,017	0,008	0,017	0,088	0,016	0,033	0,009
RSD (%)	2,375						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0.005 mg/l	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,01	0,01	0,000	0,000000059
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			
Amanda Zago	1	0,01	0,01	0,000	0,000000059
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

1 mg/l	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	1,00	1,00	0,003	0,000009399
	2	1,00			
	3	0,99			
	4	1,00			
	5	1,00			
	6	1,00			
	7	0,99			
Amanda Zago	1	1,00	1,00	0,003	0,000009399
	2	1,00			
	3	0,99			
	4	1,00			
	5	1,00			
	6	1,00			
	7	0,99			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000004729
R	1,29745E-05
u_{Repro}	0,002

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	101,67
--	---------------

$f_{recmin} =$	99,08
----------------------------------	--------------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	2,59
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	200,74

$\mu_{rec} =$	0,005
---------------------------------	--------------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	0,011496
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow 24,125$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = 18,161 (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Clorito

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl ⁻) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ ⁻) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,0221	0,022	0,000	0,873	1,091
	0,005	0,0219				
	0,005	0,0222				
2	0,5	0,0539	0,054	0,000	1,072	0,907
	0,5	0,0542				
	0,5	0,0547				
3	1,0	0,0927	0,095	0,002	0,808	1,118
	1,0	0,0958				
	1,0	0,0950				
4	5,0	0,3856	0,388	0,002	0,894	1,080
	5,0	0,3881				
	5,0	0,3895				
5	10,0	0,8259	0,826	0,001	0,780	1,127
	10,0	0,8264				
	10,0	0,8242				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%_____
Analista_____
Aprovador



MMQ

Legenda:	Data da execução:	07/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	0,4873
0,005	0,0221	0,0219	0,0222	0,0221	0,0002	0,69%	0	C _{lab}	0,6838
0,500	0,054	0,054	0,055	0,0543	0,0004	0,74%	0		
1,000	0,093	0,096	0,095	0,0945	0,0016	1,70%	0		
5,000	0,386	0,388	0,390	0,3877	0,0020	0,51%	0		
10,000	0,826	0,826	0,824	0,8255	0,0012	0,14%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	0,63%
Y _{med}	0					

r	0,9981
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	3		Σx.y	31
r	0,9993		Σx	50
b	0	linear	Σy	4
a	0	angular	Σx ²	379

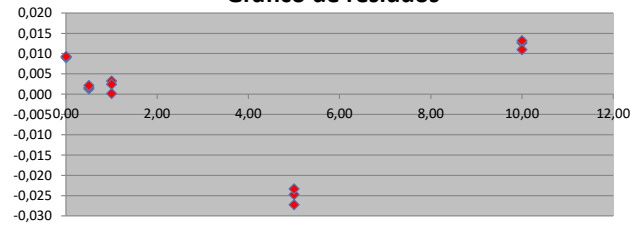
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9986

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,022	-0,995	0,990	-0,072	0,072	0,013	0,009	0,005	0,007	0,000	0,000	71,418
	0,01	0,022	-0,995	0,990	-0,073	0,072	0,013	0,009	0,005	0,007	0,000	0,000	69,867
	0,01	0,022	-0,995	0,990	-0,072	0,072	0,013	0,009	0,005	0,007	0,000	0,000	72,194
2	0,50	0,054	-0,500	0,250	-0,041	0,020	0,053	0,001	0,002	0,002	0,027	0,003	2,611
	0,50	0,054	-0,500	0,250	-0,040	0,020	0,053	0,002	0,002	0,002	0,027	0,003	3,182
	0,50	0,055	-0,500	0,250	-0,040	0,020	0,053	0,002	0,002	0,002	0,027	0,003	4,134
3	1,00	0,093	0,000	0,000	-0,002	0,000	0,093	0,000	0,000	0,000	0,093	0,009	0,146
	1,00	0,096	0,000	0,000	0,001	0,000	0,093	0,003	0,000	0,000	0,096	0,009	3,495
	1,00	0,095	0,000	0,000	0,001	0,000	0,093	0,002	0,000	0,000	0,095	0,009	2,630
4	5,00	0,386	4,000	16,000	0,291	1,164	0,413	-0,027	0,085	0,101	1,928	0,149	6,602
	5,00	0,388	4,000	16,000	0,294	1,174	0,413	-0,025	0,086	0,101	1,941	0,151	5,997
	5,00	0,390	4,000	16,000	0,295	1,180	0,413	-0,023	0,087	0,101	1,948	0,152	5,658
5	10,00	0,826	9,000	81,000	0,731	6,583	0,813	0,013	0,535	0,517	8,259	0,682	1,559
	10,00	0,826	9,000	81,000	0,732	6,587	0,813	0,013	0,536	0,517	8,264	0,683	1,620
	10,00	0,824	9,000	81,000	0,730	6,567	0,813	0,011	0,532	0,517	8,242	0,679	1,350

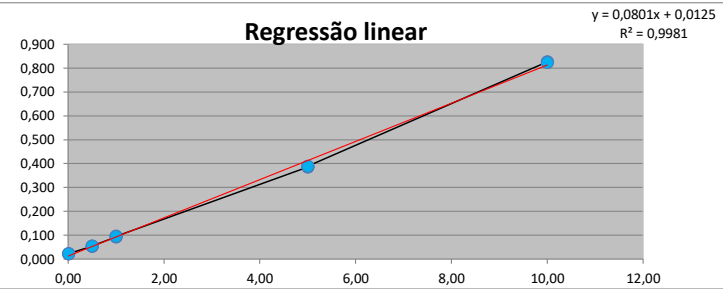
S _{xx}	295	Soma	0	Soma	1,879
S _{yy}	2				
S _{xy}	24				
S _{res,y}	-2				



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:	Data da execução:	08/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0.005	0,0048	0,000	0,000	0,001
	0,0049			
	0,0046			
	0,0047			
	0,0047			
	0,0049			
	0,0046			
Desv. Padrão (s)	0,00013			
Média (X_m)	0,005			

Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

*Valor de t unilateral para 99% de confiança: 3,14

Observação:

O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,000 mg/l LQ: 0,001 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

Analista

Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
						Nº Replicatas
Nível 1	0,005	1	0,0048	0,00	0,000	0,00%
		2	0,0049			
		3	0,0046			
		4	0,0047			
		5	0,0047			
		6	0,0049			
		7	0,0046			
Nível 2	1	1	1,1660	1,15	0,025	2,17%
		2	1,1371			
		3	1,1754			
		4	1,1253			
		5	1,1254			
		6	1,1856			
		7	1,1421			
Nível 3	10	1	10,1049	10,12	0,016	0,16%
		2	10,1112			
		3	10,1521			
		4	10,1113			
		5	10,1098			
		6	10,1076			
		7	10,1121			

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,02500	s	0,01600
r	0,00000	r	0,06859	r	0,04390

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,01			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0050	0,00	0,000	0,000000051
			2	0,0048			
			3	0,0049			
			4	0,0049			
			5	0,0051			
			6	0,0052			
			7	0,0054			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0048			
			2	0,0049			
			3	0,0046			
			4	0,0047			
			5	0,0047			
			6	0,0049			
			7	0,0046			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPR_r = C.V.$	#DIV/0!

DPR_r (teórico)	4,440
HORRAT	#DIV/0!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

1,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	1,1176	1,15	0,031	0,000978126
			2	1,1852			
			3	1,1284			
			4	1,1124			
			5	1,2135			
			6	1,1198			
			7	1,1454			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	1,1660			
			2	1,1371			
			3	1,1754			
			4	1,1253			
			5	1,1254			
			6	1,1856			
			7	1,1421			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,031
R	0,08505
$DPR_r = C.V.$	2,70%

DPR_r (teórico)	2,000
HORRAT	0,0134783

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador:						
	Operador:	Caroline D'Arc	15/06/2021	1	10,1000	10,12	0,029
2				10,1221			
3				10,1125			
4				10,1455			
5				10,1112			
6				10,1132			
7				10,2112			
Operador:	Amanda Zago	14/06/2021	1	10,1049			
			2	10,1112			
			3	10,1521			
			4	10,1113			
			5	10,1098			
			6	10,1076			
			7	10,1121			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,029
R	0,07956
$DPR_r = C.V.$	0,29%

DPR_r (teórico)	1,414
HORRAT	0,0020263

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Recuperação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 16/06/2021

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0000	0,00540	108,00	0,01	101,67	0,000	0,00%
					2	0,0000	0,00510	102,00				
					3	0,0000	0,00490	98,00				
					4	0,0000	0,00480	96,00				
					5	0,0000	0,00510	102,00				
					6	0,0000	0,00520	104,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0000	1,17540	117,54	1,14	114,25	0,029	2,54%
					2	0,0000	1,15420	115,42				
					3	0,0000	1,17150	117,15				
					4	0,0000	1,13210	113,21				
					5	0,0000	1,11130	111,13				
					6	0,0000	1,11020	111,02				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0000	10,11230	101,12	10,12	101,15	0,014	0,14%
					2	0,0000	10,10210	101,02				
					3	0,0000	10,11250	101,13				
					4	0,0000	10,14230	101,42				
					5	0,0000	10,11110	101,11				
					6	0,0000	10,11230	101,12				

FC_{rec}	0,00946
f_{rec}	105,69

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	3,114	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	1,191	5,050	0,680	1,810
Nível 3	10,00	1,670	5,050	0,215	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{t,crit}
Padrão com matriz	1	0,0054	0,004	0,000	0,000000046	F _{t,calc}	3,114
	2	0,0051				F _{t,crit}	5,050
	3	0,0049					
	4	0,0048					
	5	0,0051					
	6	0,0052					
Padrão sem matriz	1	0,0048	0,004	0,000	0,000000015		
	2	0,0049					
	3	0,0046					
	4	0,0047					
	5	0,0047					
	6	0,0049					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							F = s ² _{Max} /s ² _{Min}	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F _{h,calc}	F _{h,crit}	
Padrão com matriz	1	1,1754	0,947	0,029	0,000837035	F _{h,calc}	1,191	
	2	1,1542				F _{h,crit}	5,050	
	3	1,1715						
	4	1,1321						
	5	1,1113						
	6	1,1102						
Padrão sem matriz	1	1,1660	0,958	0,027	0,000702735			
	2	1,1371						
	3	1,1754						
	4	1,1253						
	5	1,1254						
	6	1,1856						

 Se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$:

$$t_{\text{calc},t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,680	v_i
t_{tab}	2,027	11,93

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$:

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,680	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000785000

Conclusão:

 Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	10,1123	8,430	0,014	0,000189323	$F_{h,calc}$	1,670
	2	10,1021				$F_{h,crit}$	5,050
	3	10,1125					
	4	10,1423					
	5	10,1111					
	6	10,1123					
Padrão sem matriz	1	10,1049	8,432	0,018	0,000316083		
	2	10,1112					
	3	10,1521					
	4	10,1113					
	5	10,1098					
	6	10,1076					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,215	v_i
t_{tab}	2,080	11,20

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,215	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000260000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Data: 17/06/2021 **Nome/ Função:** Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
Temperatura da sala: 21,5 °C **Visto:** _____
Método: Ânions_ICs
Parâmetro: Clorito
Padrão: Standard Chlorite (ClO₂⁻) 1000 µg/ml

Identificação do mensurando: Amostra teste

Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,0000
Reprodutibilidade	0,0170
Recuperação	0,0248
Curva de calibração	16,7131

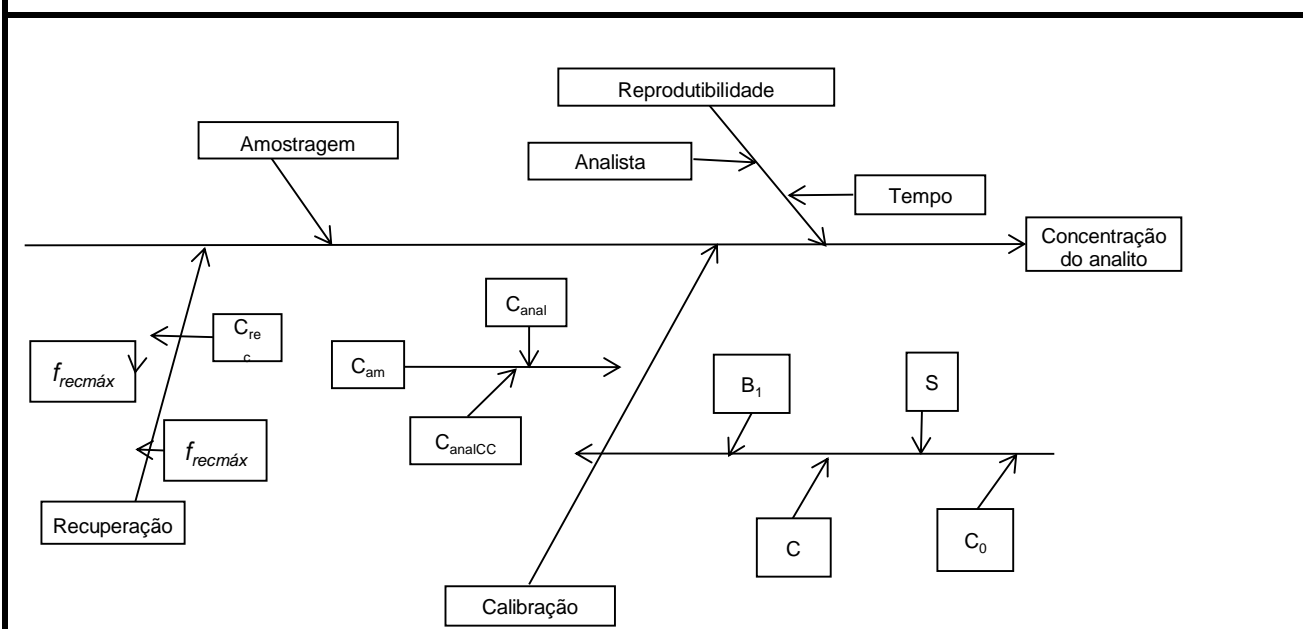
Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{\text{Amostragem}}$	0,0000	μ_c	1,70%
$\mu_{\text{Reprodutibilidade}}$	0,0170		
$\mu_{\text{Recuperação}}$	0,0248		
μ_{CC}	16,7131		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
----------	------------------	----	------------------

Gráfico de Ishikawa



**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$D_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$D_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$d_i (1)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
$d_i (2)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
d	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
RSD (%)	0,000						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,01	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,00	0,00	0,000	0,000000016
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			
Amanda Zago	1	0,00	0,00	0,000	0,000000016
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	1,17	1,15	0,025	0,000600965
	2	1,14			
	3	1,18			
	4	1,13			
	5	1,13			
	6	1,19			
	7	1,14			
Amanda Zago	1	1,17	1,15	0,025	0,000600965
	2	1,14			
	3	1,18			
	4	1,13			
	5	1,13			
	6	1,19			
	7	1,14			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000300490
R	0,000824418
u_{Repro}	0,017

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	114,25
--	--------

$f_{recmin} =$	101,15
----------------------------------	--------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	13,09
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	215,40

$\mu_{rec} =$	0,025
---------------------------------	-------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	0,012492
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow 22,202$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = 16,713 (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Bromato

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl ⁻) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ ⁻) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,0364	0,035	0,002	0,756	1,134
	0,005	0,0358				
	0,005	0,0334				
2	0,5	0,0446	0,045	0,000	1,150	0,666
	0,5	0,0445				
	0,5	0,0445				
3	1,0	0,0695	0,068	0,002	1,141	0,726
	1,0	0,0670				
	1,0	0,0665				
4	5,0	0,2640	0,262	0,003	0,746	1,136
	5,0	0,2630				
	5,0	0,2587				
5	10,0	0,5719	0,569	0,003	0,834	1,109
	10,0	0,5653				
	10,0	0,5700				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%_____
Analista_____
Aprovador



MMQ

Legenda:	Data da execução:	07/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	0,4696
0,005	0,0364	0,0358	0,0334	0,0352	0,0016	4,51%	0	C _{lab}	0,6838
0,500	0,045	0,045	0,045	0,0445	0,0001	0,12%	0		
1,000	0,070	0,067	0,067	0,0677	0,0016	2,38%	0		
5,000	0,264	0,263	0,259	0,2619	0,0028	1,08%	0		
10,000	0,572	0,565	0,570	0,5691	0,0034	0,60%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	1,45%
Y _{med}	0					

r	0,9947
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	1		Σx.y	21
r	0,9980		Σx	50
b	0	linear	Σy	3
a	0	angular	Σx ²	379

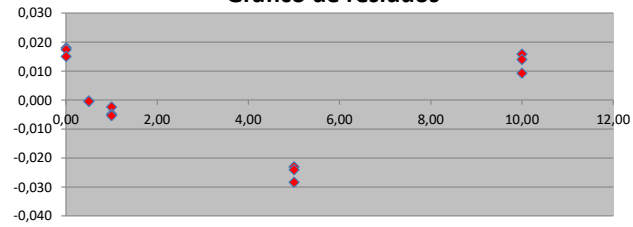
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9959

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,036	-0,995	0,990	-0,031	0,031	0,018	0,018	0,001	0,002	0,000	0,001	98,182
	0,01	0,036	-0,995	0,990	-0,032	0,032	0,018	0,017	0,001	0,002	0,000	0,001	94,915
	0,01	0,033	-0,995	0,990	-0,034	0,034	0,018	0,015	0,001	0,002	0,000	0,001	81,848
2	0,50	0,045	-0,500	0,250	-0,023	0,012	0,045	0,000	0,001	0,001	0,022	0,002	0,879
	0,50	0,045	-0,500	0,250	-0,023	0,012	0,045	0,000	0,001	0,001	0,022	0,002	1,101
	0,50	0,045	-0,500	0,250	-0,023	0,012	0,045	0,000	0,001	0,001	0,022	0,002	1,079
3	1,00	0,070	0,000	0,000	0,002	0,000	0,072	-0,002	0,000	0,000	0,070	0,005	3,328
	1,00	0,067	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,072	-0,005	0,000	0,000	0,067	0,004	6,805
	1,00	0,067	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,072	-0,005	0,000	0,000	0,067	0,004	7,501
4	5,00	0,264	4,000	16,000	0,196	0,785	0,287	-0,023	0,039	0,048	1,320	0,070	8,037
	5,00	0,263	4,000	16,000	0,195	0,781	0,287	-0,024	0,038	0,048	1,315	0,069	8,385
	5,00	0,259	4,000	16,000	0,191	0,764	0,287	-0,028	0,036	0,048	1,294	0,067	9,883
5	10,00	0,572	9,000	81,000	0,504	4,538	0,556	0,016	0,254	0,239	5,719	0,327	2,852
	10,00	0,565	9,000	81,000	0,498	4,479	0,556	0,009	0,248	0,239	5,653	0,320	1,665
	10,00	0,570	9,000	81,000	0,502	4,521	0,556	0,014	0,252	0,239	5,700	0,325	2,510

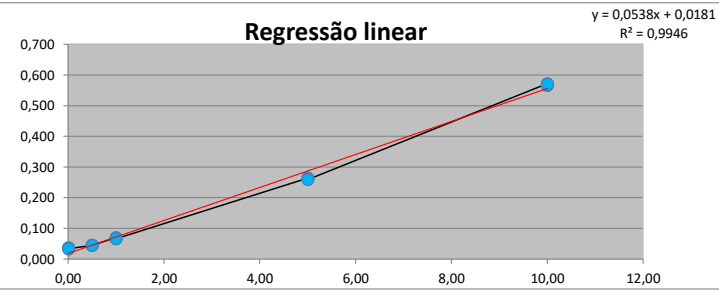
S _{xx}	295	Soma	0	Soma	0,869
S _{yy}	1				
S _{xy}	16				
S _{res,y}	-2				



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 08/06/2021

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0.005	0,0051	0,000	0,001	0,003
	0,0052			
	0,0051			
	0,0046			
	0,0052			
	0,0047			
	0,0048			
Desv. Padrão (s)	0,00025			
Média (X_m)	0,005			

 Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

 Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

 *Valor de **t** unilateral para 99% de confiança: 3,14

Observação:

 O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

 O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,001 mg/l LQ: 0,003 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

 Analista

 Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
						Nº Replicatas
Nível 1	0,005	1	0,0051	0,00	0,000	0,00%
		2	0,0052			
		3	0,0051			
		4	0,0046			
		5	0,0052			
		6	0,0047			
		7	0,0048			
Nível 2	1	1	1,2658	1,26	0,005	0,40%
		2	1,2577			
		3	1,2487			
		4	1,2599			
		5	1,2602			
		6	1,2611			
		7	1,2598			
Nível 3	10	1	9,9987	9,98	0,028	0,28%
		2	9,9218			
		3	9,9956			
		4	9,9945			
		5	9,9647			
		6	9,9951			
		7	9,9948			

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,00500	s	0,02800
r	0,00000	r	0,01372	r	0,07682

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,01			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0051	0,01	0,000	0,000000046
			2	0,0052			
			3	0,0053			
			4	0,0051			
			5	0,0049			
			6	0,0051			
			7	0,0048			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0051			
			2	0,0052			
			3	0,0051			
			4	0,0046			
			5	0,0052			
			6	0,0047			
			7	0,0048			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPRr = C.V.$	0,00%

$DPRr_{\text{(teórico)}}$	4,440
HORRAT	0

$$DPRr = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

1,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador:						
	Operador:	Caroline D'Arc	15/06/2021	1	1,2715	1,27	0,016
2				1,2821			
3				1,3102			
4				1,2915			
5				1,2815			
6				1,2756			
7				1,2648			
Operador:	Amanda Zago	14/06/2021	1	1,2658			
			2	1,2577			
			3	1,2487			
			4	1,2599			
			5	1,2602			
			6	1,2611			
			7	1,2598			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,016
R	0,04390
$DPR_r = C.V.$	1,26%

DPR_r (teórico)	2,000
HORRAT	0,0062992

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

 Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	9,9987	9,99	0,021	0,000428590
			2	9,9924			
			3	9,9896			
			4	9,9915			
			5	9,9978			
			6	9,9945			
			7	9,9952			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	9,9987			
			2	9,9218			
			3	9,9956			
			4	9,9945			
			5	9,9647			
			6	9,9951			
			7	9,9948			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,021
R	0,05762
$DPR_r = C.V.$	0,21%

DPR_r (teórico)	1,414
HORRAT	0,0014864

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Recuperação

 Legenda:
 Resultados
 Entrada de dados

Data da execução: 16/06/2021

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0000	0,00490	98,00	0,01	100,33	0,000	0,00%
					2	0,0000	0,00480	96,00				
					3	0,0000	0,00510	102,00				
					4	0,0000	0,00520	104,00				
					5	0,0000	0,00520	104,00				
					6	0,0000	0,00490	98,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0000	1,26050	126,05	1,26	126,02	0,007	0,56%
					2	0,0000	1,26210	126,21				
					3	0,0000	1,25280	125,28				
					4	0,0000	1,25290	125,29				
					5	0,0000	1,26120	126,12				
					6	0,0000	1,27150	127,15				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0000	9,99270	99,93	9,98	99,77	0,029	0,29%
					2	0,0000	9,92540	99,25				
					3	0,0000	9,95980	99,60				
					4	0,0000	9,99760	99,98				
					5	0,0000	9,99390	99,94				
					6	0,0000	9,99480	99,95				

FC_{rec}	0,00920
f_{rec}	108,71

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	2,348	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	1,497	5,050	0,531	1,810
Nível 3	10,00	1,096	5,050	0,000	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1							F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F _{t,calc}	F _{t,crit}	
Padrão com matriz	1	0,0049	0,004	0,000	0,000000030	F _{t,calc}	2,348	
	2	0,0048				F _{t,crit}	5,050	
	3	0,0051						
	4	0,0052						
	5	0,0052						
	6	0,0049						
Padrão sem matriz	1	0,0051	0,004	0,000	0,000000070			
	2	0,0052						
	3	0,0051						
	4	0,0046						
	5	0,0052						
	6	0,0047						

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							$F = s_{Max}^2 / s_{Min}^2$	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	
Padrão com matriz	1	1,2605	1,050	0,007	0,000048087	$F_{h,calc}$	1,497	
	2	1,2621				$F_{h,crit}$	5,050	
	3	1,2528						
	4	1,2529						
	5	1,2612						
	6	1,2715						
Padrão sem matriz	1	1,2658	1,048	0,006	0,000032124			
	2	1,2577						
	3	1,2487						
	4	1,2599						
	5	1,2602						
	6	1,2611						

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,531	v_i
t_{tab}	2,027	11,68

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,531	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000042500

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	9,9927	8,312	0,029	0,000846179	$F_{h,calc}$	1,096
	2	9,9254				$F_{h,crit}$	5,050
	3	9,9598					
	4	9,9976					
	5	9,9939					
	6	9,9948					
Padrão sem matriz	1	9,9987	8,312	0,030	0,000927456		
	2	9,9218					
	3	9,9956					
	4	9,9945					
	5	9,9647					
	6	9,9951					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i
t_{tab}	2,080	11,98

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000870500

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

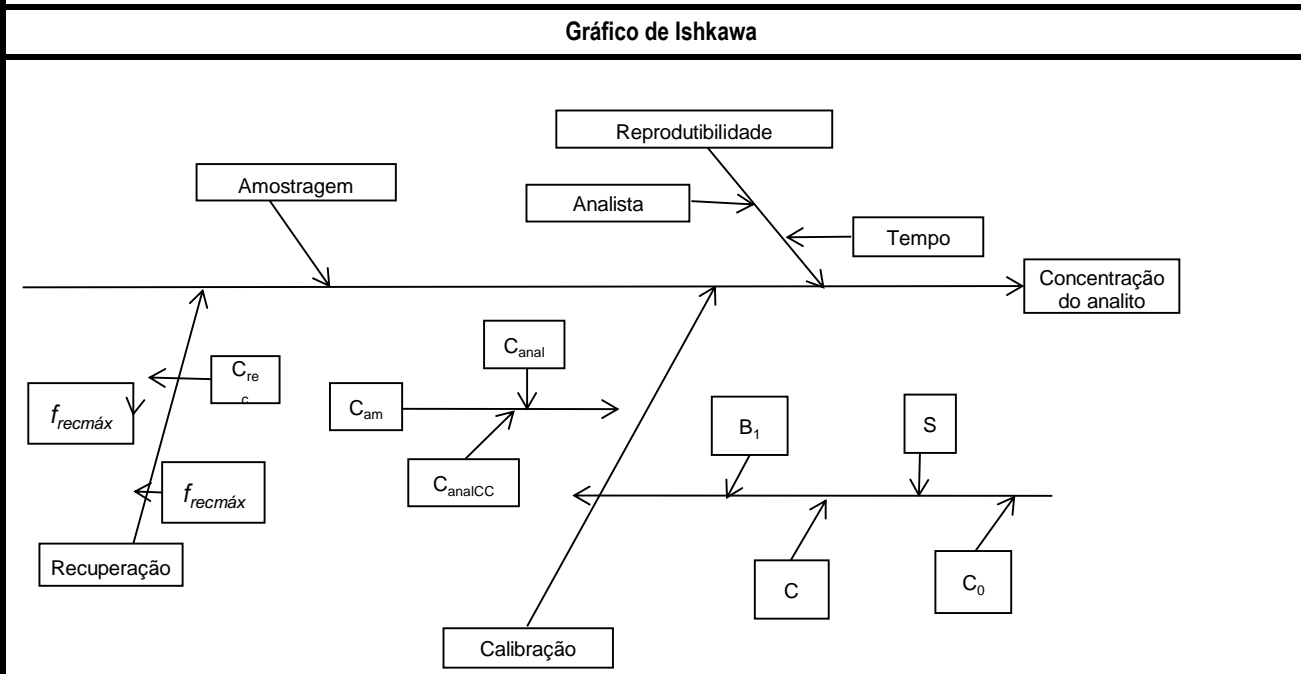
Aprovador

Data: 17/06/2021 Nome/ Função: Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
 Temperatura da sala: 21,5 °C Visto: _____
 Método: Ânions_ICS
 Parâmetro: Bromato
 Padrão: Standard Bromate (BrO3-) 1000 µg/ml
 Identificação do mensurando: Amostra teste

Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,0000
Reprodutibilidade	0,0040
Recuperação	0,0474
Curva de calibração	11,5362

Cálculo da incerteza padrão combinada			
$\mu_{Amostragem}$	0,0000	μ_c	0,40%
$\mu_{Reprodutibilidade}$	0,0040		
$\mu_{Recuperação}$	0,0474		
μ_{CC}	11,5362		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)			
U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U



**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$D_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$D_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$d_i (1)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
$d_i (2)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
d	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
RSD (%)	0,000						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,01	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,01	0,00	0,000	0,000000063
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,00			
	5	0,01			
	6	0,00			
	7	0,00			
Amanda Zago	1	0,01	0,00	0,000	0,000000063
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,00			
	5	0,01			
	6	0,00			
	7	0,00			

1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	1,27	1,26	0,005	0,000026886
	2	1,26			
	3	1,25			
	4	1,26			
	5	1,26			
	6	1,26			
	7	1,26			
Amanda Zago	1	1,27	1,26	0,005	0,000026886
	2	1,26			
	3	1,25			
	4	1,26			
	5	1,26			
	6	1,26			
	7	1,26			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000013474
R	3,69677E-05
u_{Repro}	0,004

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	126,02
--	---------------

$f_{recmin} =$	99,77
----------------------------------	--------------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	26,24
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	225,79

$\mu_{rec} =$	0,047
---------------------------------	--------------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	0,018098
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow 15,325$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = 11,536 (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Cloreto

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl ⁻) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ ⁻) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,1710	0,170	0,001	0,615	1,154
	0,005	0,1687				
	0,005	0,1709				
2	0,5	1,4659	1,510	0,038	0,629	1,153
	0,5	1,5294				
	0,5	1,5334				
3	1,0	2,6747	2,674	0,001	1,149	0,670
	1,0	2,6730				
	1,0	2,6728				
4	5,0	13,1294	13,079	0,064	0,787	1,125
	5,0	13,1007				
	5,0	13,0069				
5	10,0	28,9124	28,823	0,097	0,923	1,062
	10,0	28,7204				
	10,0	28,8366				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%_____
Analista_____
Aprovador



MMQ

Legenda:	Data da execução:	07/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	0,6279
0,005	0,1710	0,1687	0,1709	0,1702	0,0013	0,76%	0	C _{lab}	0,6838
0,500	1,466	1,529	1,533	1,5096	0,0379	2,51%	0		
1,000	2,675	2,673	2,673	2,6735	0,0010	0,04%	0		
5,000	13,129	13,101	13,007	13,0790	0,0641	0,49%	0		
10,000	28,912	28,720	28,837	28,8231	0,0967	0,34%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	0,69%
Y _{med}	3					

r	0,9976
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	3034		Σx.y	1071
r	0,9991		Σx	50
b	3	linear	Σy	139
a	0	angular	Σx ²	379

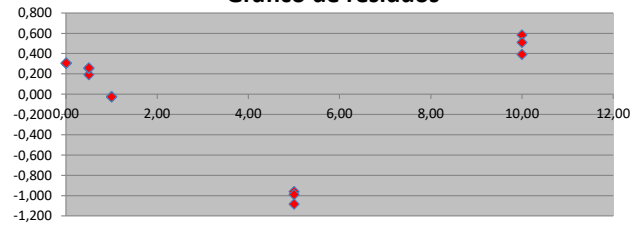
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9982

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,171	-0,995	0,990	-2,503	2,490	-0,135	0,306	6,263	7,886	0,001	0,029	226,920
	0,01	0,169	-0,995	0,990	-2,505	2,492	-0,135	0,303	6,274	7,886	0,001	0,028	225,213
	0,01	0,171	-0,995	0,990	-2,503	2,490	-0,135	0,306	6,263	7,886	0,001	0,029	226,846
2	0,50	1,466	-0,500	0,250	-1,208	0,604	1,275	0,191	1,458	1,956	0,733	2,149	14,986
	0,50	1,529	-0,500	0,250	-1,144	0,572	1,275	0,255	1,309	1,956	0,765	2,339	19,967
	0,50	1,533	-0,500	0,250	-1,140	0,570	1,275	0,259	1,300	1,956	0,767	2,351	20,281
3	1,00	2,675	0,000	0,000	0,001	0,000	2,699	-0,024	0,000	0,001	2,675	7,154	0,888
	1,00	2,673	0,000	0,000	-0,001	0,000	2,699	-0,026	0,000	0,001	2,673	7,145	0,951
	1,00	2,673	0,000	0,000	-0,001	0,000	2,699	-0,026	0,000	0,001	2,673	7,144	0,959
4	5,00	13,129	4,000	16,000	10,456	41,824	14,089	-0,960	109,326	130,319	65,647	172,381	6,812
	5,00	13,101	4,000	16,000	10,427	41,709	14,089	-0,989	108,726	130,319	65,504	171,628	7,016
	5,00	13,007	4,000	16,000	10,333	41,334	14,089	-1,082	106,779	130,319	65,035	169,179	7,682
5	10,00	28,912	9,000	81,000	26,239	236,150	28,327	0,585	688,480	658,122	289,124	835,927	2,065
	10,00	28,720	9,000	81,000	26,047	234,422	28,327	0,393	678,441	658,122	287,204	824,861	1,387
	10,00	28,837	9,000	81,000	26,163	235,468	28,327	0,509	684,508	658,122	288,366	831,549	1,798

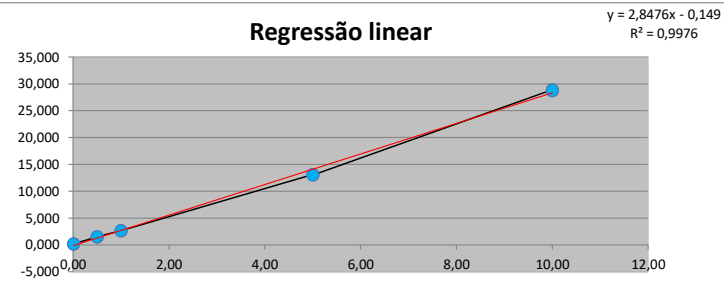
S _{xx}	295	Soma	0	Soma	2394,852
S _{yy}	2399				
S _{xy}	840				
S _{res,y}	158				



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{\text{cal}} < C_{\text{tab}}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{\text{cal}} > C_{\text{tab}}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 08/06/2021

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0.005	0,0048	0,000	0,000	0,001
	0,0049			
	0,0048			
	0,0048			
	0,0049			
	0,0047			
	0,0050			
Desv. Padrão (s)	0,00010			
Média (X_m)	0,005			

 Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

 Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

 *Valor de **t** unilateral para 99% de confiança: 3,14

Observação:

 O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

 O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,000 mg/l LQ: 0,001 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

 Analista

 Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
						Nº Replicatas
Nível 1	0,005	1	0,0048	0,00	0,000	0,00%
		2	0,0049			
		3	0,0048			
		4	0,0048			
		5	0,0049			
		6	0,0047			
		7	0,0050			
Nível 2	1	1	0,9469	0,95	0,004	0,42%
		2	0,9563			
		3	0,9462			
		4	0,9525			
		5	0,9478			
		6	0,9502			
		7	0,9498			
Nível 3	10	1	9,9278	9,98	0,029	0,29%
		2	9,9912			
		3	9,9445			
		4	9,9936			
		5	9,9958			
		6	9,9976			
		7	9,9925			

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,00400	s	0,02900
r	0,00000	r	0,01097	r	0,07956

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,01			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0049	0,00	0,000	0,000000016
			2	0,0046			
			3	0,0048			
			4	0,0049			
			5	0,0051			
			6	0,0050			
			7	0,0049			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0048			
			2	0,0049			
			3	0,0048			
			4	0,0048			
			5	0,0049			
			6	0,0047			
			7	0,0050			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPR_r = C.V.$	#DIV/0!

DPR_r (teórico)	4,440
HORRAT	#DIV/0!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

1,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,9512	0,95	0,003	0,000009204
			2	0,9532			
			3	0,9551			
			4	0,9498			
			5	0,9476			
			6	0,9483			
			7	0,9499			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,9469			
			2	0,9563			
			3	0,9462			
			4	0,9525			
			5	0,9478			
			6	0,9502			
			7	0,9498			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,003
R	0,00823
$DPR_r = C.V.$	0,32%

DPR_r (teórico)	2,000
HORRAT	0,0015789

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	10,2215	10,09	0,125	0,015547575
			2	10,2345			
			3	10,1552			
			4	10,2354			
			5	10,2115			
			6	10,2132			
			7	10,2145			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	9,9278			
			2	9,9912			
			3	9,9445			
			4	9,9936			
			5	9,9958			
			6	9,9976			
			7	9,9925			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,125
R	0,34295
$DPR_r = C.V.$	1,24%

DPR_r (teórico)	1,414
HORRAT	0,00876

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Recuperação

Legenda:	Data da execução:	16/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0014	0,00480	68,00	0,00	74,00	0,000	#DIV/0!
					2	0,0010	0,00480	76,00				
					3	0,0011	0,00490	76,00				
					4	0,0014	0,00510	74,00				
					5	0,0010	0,00490	78,00				
					6	0,0015	0,00510	72,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0013	0,94120	93,99	0,95	94,66	0,006	0,63%
					2	0,0016	0,94230	94,07				
					3	0,0011	0,95020	94,91				
					4	0,0012	0,94760	94,64				
					5	0,0012	0,95910	95,79				
					6	0,0014	0,94720	94,58				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0016	9,99450	99,93	9,98	99,78	0,029	0,29%
					2	0,0011	9,92650	99,25				
					3	0,0010	9,96150	99,61				
					4	0,0010	9,99860	99,98				
					5	0,0011	9,99520	99,94				
					6	0,0012	9,99600	99,95				

FC_{rec}	0,01118
f_{rec}	89,48

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

Analista

Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	3,294	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	2,772	5,050	0,340	1,810
Nível 3	10,00	1,111	5,050	0,404	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{t,crit}
Padrão com matriz	1	0,0048	0,004	0,000	0,000000019	F _{t,calc}	3,294
	2	0,0048				F _{t,crit}	5,050
	3	0,0049					
	4	0,0051					
	5	0,0049					
	6	0,0051					
Padrão sem matriz	1	0,0048	0,004	0,000	0,000000006		
	2	0,0049					
	3	0,0048					
	4	0,0048					
	5	0,0049					
	6	0,0047					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							$F = s_{Max}^2 / s_{Min}^2$	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	
Padrão com matriz	1	0,9412	0,791	0,006	0,000041511	$F_{h,calc}$	2,772	
	2	0,9423				$F_{h,crit}$	5,050	
	3	0,9502						
	4	0,9476						
	5	0,9591						
	6	0,9472						
Padrão sem matriz	1	0,9469	0,792	0,004	0,000014974			
	2	0,9563						
	3	0,9462						
	4	0,9525						
	5	0,9478						
	6	0,9502						

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,340	v_i
t_{tab}	2,027	10,20

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,340	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000026000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	9,9945	8,313	0,029	0,000847574	$F_{h,calc}$	1,111
	2	9,9265				$F_{h,crit}$	5,050
	3	9,9615					
	4	9,9986					
	5	9,9952					
	6	9,9960					
Padrão sem matriz	1	9,9278	8,320	0,031	0,000941970		
	2	9,9912					
	3	9,9445					
	4	9,9936					
	5	9,9958					
	6	9,9976					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,404	v_i
t_{tab}	2,080	11,94

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,404	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000901000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Data: 17/06/2021 Nome/ Função: Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório

Temperatura da sala: 21,5 °C Visto: _____

Método: Ânions_ICS

Parâmetro: Cloreto

Padrão: Standard Chloride (Cl-) 1000 µg/ml

Identificação do mensurando: Amostra teste

Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,1229
Reprodutibilidade	0,0020
Recuperação	0,0606
Curva de calibração	-1,4015

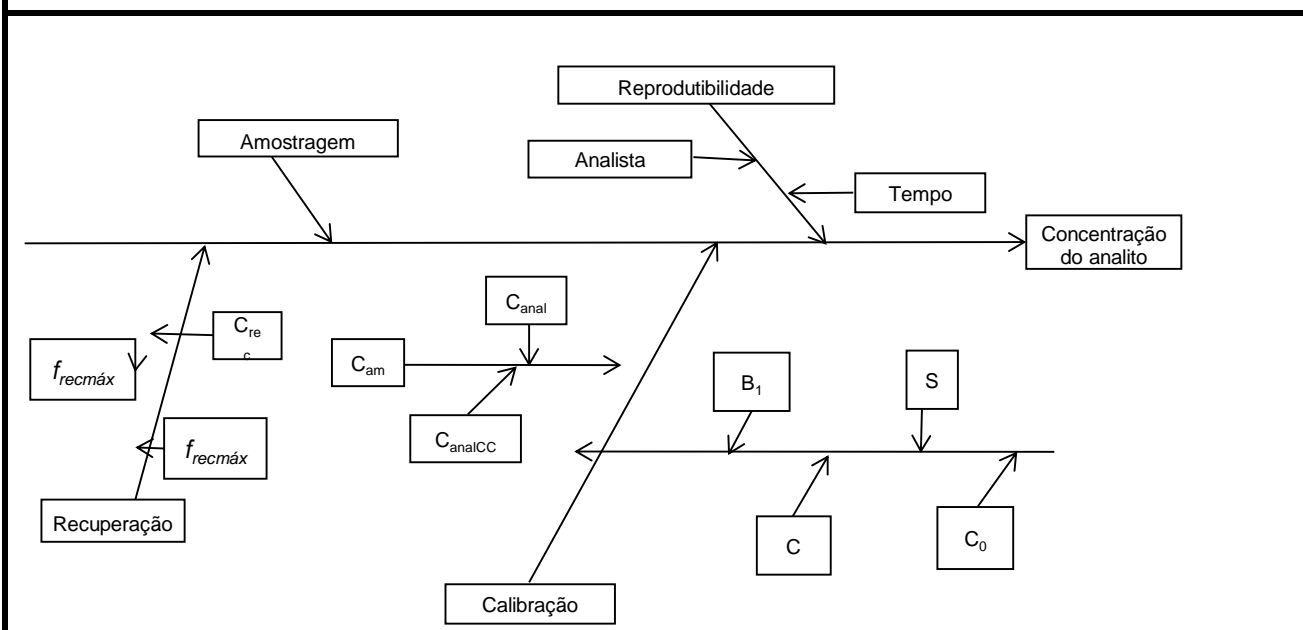
Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{\text{Amostragem}}$	0,1229	μ_c	12,29%
$\mu_{\text{Reprodutibilidade}}$	0,0020		
$\mu_{\text{Recuperação}}$	0,0606		
μ_{CC}	-1,4015		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
----------	------------------	----	------------------

Gráfico de Ishikawa



**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,12	0,19	0,21	0,22	0,17	0,15	0,11
Análise 2	0,11	0,19	0,18	0,23	0,21	0,14	0,13
Análise 3	0,10	0,18	0,14	0,20	0,28	0,12	0,11
Análise 4	0,11	0,17	0,15	0,19	0,12	0,14	0,11
$D_i (1)$	0,005	0,001	0,030	0,010	0,040	0,010	0,020
$D_i (2)$	0,012	0,010	0,010	0,010	0,160	0,020	0,000
$x_i (1)$	0,113	0,190	0,195	0,225	0,190	0,145	0,120
$x_i (2)$	0,106	0,175	0,145	0,195	0,200	0,130	0,110
$d_i (1)$	0,046	0,005	0,154	0,044	0,211	0,069	0,167
$d_i (2)$	0,113	0,057	0,069	0,051	0,800	0,154	0,000
d	0,080	0,031	0,111	0,048	0,505	0,111	0,083
RSD (%)	12,287						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,01	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,00	0,00	0,000	0,000000010
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,01			
Amanda Zago	1	0,00	0,00	0,000	0,000000010
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,01			

1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,95	0,95	0,004	0,000012483
	2	0,96			
	3	0,95			
	4	0,95			
	5	0,95			
	6	0,95			
	7	0,95			
Amanda Zago	1	0,95	0,95	0,004	0,000012483
	2	0,96			
	3	0,95			
	4	0,95			
	5	0,95			
	6	0,95			
	7	0,95			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000006246
R	1,71369E-05
u_{Repro}	0,002

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	99,78
--	--------------

$f_{recmin} =$	74,00
----------------------------------	--------------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	25,78
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	173,78

$\mu_{rec} =$	0,061
---------------------------------	--------------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	-0,14897
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow -1,862$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = -1,402 (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Nitrito

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl ⁻) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ ⁻) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,0282	0,028	0,002	0,779	1,128
	0,005	0,0258				
	0,005	0,0289				
2	0,5	0,2868	0,286	0,005	0,870	1,093
	0,5	0,2807				
	0,5	0,2898				
3	1,0	0,5273	0,526	0,002	1,021	0,977
	1,0	0,5257				
	1,0	0,5243				
4	5,0	2,2685	2,246	0,029	0,794	1,123
	5,0	2,2551				
	5,0	2,2132				
5	10,0	4,8463	4,805	0,036	1,155	0,587
	10,0	4,7840				
	10,0	4,7847				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%_____
Analista_____
Aprovador



MMQ

Legenda:	Data da execução:	07/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	C _{tab}
0,005	0,0282	0,0258	0,0289	0,0276	0,0016	5,88%	0	0,5984	0,6838
0,500	0,287	0,281	0,290	0,2858	0,0046	1,62%	0		
1,000	0,527	0,526	0,524	0,5258	0,0015	0,29%	0		
5,000	2,269	2,255	2,213	2,2456	0,0288	1,28%	0		
10,000	4,846	4,784	4,785	4,8050	0,0358	0,74%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	1,64%
Y _{med}	1					

r	0,9985
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	85		Σx.y	180
r	0,9993		Σx	50
b	0	linear	Σy	24
a	0	angular	Σx ²	379

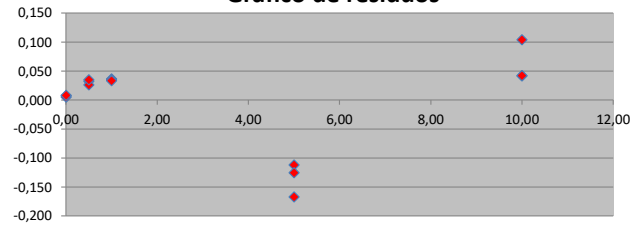
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9986

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,028	-0,995	0,990	-0,498	0,495	0,021	0,007	0,248	0,255	0,000	0,001	34,759
	0,01	0,026	-0,995	0,990	-0,500	0,497	0,021	0,005	0,250	0,255	0,000	0,001	23,290
	0,01	0,029	-0,995	0,990	-0,497	0,494	0,021	0,008	0,247	0,255	0,000	0,001	38,104
2	0,50	0,287	-0,500	0,250	-0,239	0,119	0,255	0,032	0,057	0,073	0,143	0,082	12,575
	0,50	0,281	-0,500	0,250	-0,245	0,123	0,255	0,026	0,060	0,073	0,140	0,079	10,181
	0,50	0,290	-0,500	0,250	-0,236	0,118	0,255	0,035	0,056	0,073	0,145	0,084	13,752
3	1,00	0,527	0,000	0,000	0,002	0,000	0,491	0,036	0,000	0,001	0,527	0,278	7,401
	1,00	0,526	0,000	0,000	0,000	0,000	0,491	0,035	0,000	0,001	0,526	0,276	7,075
	1,00	0,524	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,491	0,033	0,000	0,001	0,524	0,275	6,790
4	5,00	2,269	4,000	16,000	1,743	6,971	2,381	-0,112	3,037	3,440	11,343	5,146	4,707
	5,00	2,255	4,000	16,000	1,729	6,917	2,381	-0,125	2,991	3,440	11,276	5,085	5,270
	5,00	2,213	4,000	16,000	1,687	6,750	2,381	-0,167	2,847	3,440	11,066	4,898	7,030
5	10,00	4,846	9,000	81,000	4,321	38,885	4,743	0,104	18,667	17,781	48,463	23,487	2,188
	10,00	4,784	9,000	81,000	4,258	38,324	4,743	0,041	18,133	17,781	47,840	22,887	0,874
	10,00	4,785	9,000	81,000	4,259	38,330	4,743	0,042	18,139	17,781	47,847	22,893	0,889

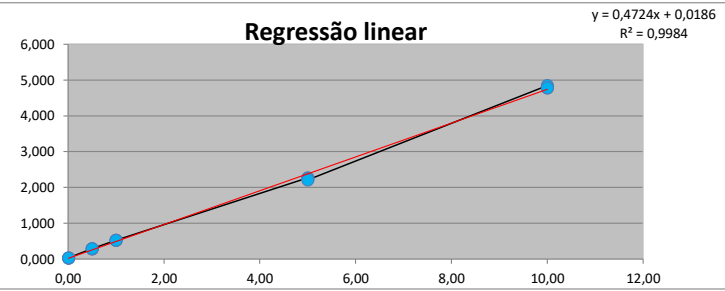
S _{xx}	295	Soma	0	Soma	64,653
S _{yy}	65				
S _{xy}	138				
S _{res,y}	2				



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 08/06/2021

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0.005	0,0051	0,000	0,001	0,003
	0,0053			
	0,0052			
	0,0049			
	0,0047			
	0,0046			
	0,0054			
Desv. Padrão (s)	0,00030			
Média (X_m)	0,005			

Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

*Valor de **t** unilateral para 99% de confiança: 3,14

Observação:

O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,001 mg/l LQ: 0,003 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

 Analista

 Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
						Nº Replicatas
Nível 1	0,005	1	0,0051	0,01	0,000	0,00%
		2	0,0053			
		3	0,0052			
		4	0,0049			
		5	0,0047			
		6	0,0046			
		7	0,0054			
Nível 2	1	1	1,1112	1,11	0,012	1,08%
		2	1,1110			
		3	1,0978			
		4	1,1248			
		5	1,1241			
		6	1,1236			
		7	1,0987			
Nível 3	10	1	10,0119	10,04	0,036	0,36%
		2	10,0978			
		3	10,0140			
		4	10,0145			
		5	10,0245			
		6	10,0141			
		7	10,0789			

Amanda Zago

14/06/2021

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,01200	s	0,03600
r	0,00000	r	0,03292	r	0,09877

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,01			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0051	0,01	0,000	0,000000073
			2	0,0052			
			3	0,0050			
			4	0,0046			
			5	0,0050			
			6	0,0053			
			7	0,0047			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0051			
			2	0,0053			
			3	0,0052			
			4	0,0049			
			5	0,0047			
			6	0,0046			
			7	0,0054			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
DPRr = C.V.	0,00%

DPRr (teórico)	4,440
HORRAT	0

$$DPRr = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados
Entrada de dados

1,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador:						
	Operador:	Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,9978	1,07	0,051
2				0,9998			
3				0,9974			
4				1,0079			
5				1,0412			
6				1,0789			
7				1,0765			
Operador:	Amanda Zago	14/06/2021	1	1,1112			
			2	1,1110			
			3	1,0978			
			4	1,1248			
			5	1,1241			
			6	1,1236			
			7	1,0987			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,051
R	0,13992
$DPR_r = C.V.$	4,77%

DPR_r (teórico)	2,000
HORRAT	0,0238318

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	10,0115	10,05	0,044	0,001895013
			2	10,1245			
			3	10,0520			
			4	10,0054			
			5	10,0115			
			6	10,1132			
			7	10,0845			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	10,0119			
			2	10,0978			
			3	10,0140			
			4	10,0145			
			5	10,0245			
			6	10,0141			
			7	10,0789			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,044
R	0,12072
$DPR_r = C.V.$	0,44%

DPR_r (teórico)	1,414
HORRAT	0,0030958

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

 Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

 Analista

 Aprovador

Recuperação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 16/06/2021

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0000	0,00510	102,00	0,01	100,00	0,000	0,00%
					2	0,0000	0,00510	102,00				
					3	0,0000	0,00520	104,00				
					4	0,0000	0,00490	98,00				
					5	0,0000	0,00460	92,00				
					6	0,0000	0,00510	102,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0000	1,11230	111,23	1,12	111,80	0,007	0,63%
					2	0,0000	1,11940	111,94				
					3	0,0000	1,11520	111,52				
					4	0,0000	1,12980	112,98				
					5	0,0000	1,11000	111,00				
					6	0,0000	1,12140	112,14				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0000	10,00780	100,08	10,04	100,38	0,023	0,23%
					2	0,0000	10,02890	100,29				
					3	0,0000	10,02156	100,22				
					4	0,0000	10,04560	100,46				
					5	0,0000	10,05120	100,51				
					6	0,0000	10,07200	100,72				

FC_{rec}	0,00961
f_{rec}	104,06

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	1,639	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	2,248	5,050	0,564	1,810
Nível 3	10,00	2,149	5,050	0,537	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{t,crit}
Padrão com matriz	1	0,0051	0,004	0,000	0,000000048	F _{t,calc}	1,639
	2	0,0051				F _{t,crit}	5,050
	3	0,0052					
	4	0,0049					
	5	0,0046					
	6	0,0051					
Padrão sem matriz	1	0,0051	0,004	0,000	0,000000079		
	2	0,0053					
	3	0,0052					
	4	0,0049					
	5	0,0047					
	6	0,0046					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							F = s ² _{Max} /s ² _{Min}	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F _{h,calc}	F _{h,crit}	
Padrão com matriz	1	1,1123	0,933	0,007	0,000051418	F _{h,calc}	2,248	
	2	1,1194				F _{h,crit}	5,050	
	3	1,1152						
	4	1,1298						
	5	1,1100						
	6	1,1214						
Padrão sem matriz	1	1,1112	0,930	0,011	0,000115610			
	2	1,1110						
	3	1,0978						
	4	1,1248						
	5	1,1241						
	6	1,1236						

 Se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$:

$$t_{\text{calc},t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t _{calc}	0,564	v _i
t _{tab}	2,027	9,87

 Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

 Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$:

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t _{calc}	0,564	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000085000

Conclusão:

 Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	10,0078	8,370	0,023	0,000530595	$F_{h,calc}$	2,149
	2	10,0289				$F_{h,crit}$	5,050
	3	10,0216					
	4	10,0456					
	5	10,0512					
	6	10,0720					
Padrão sem matriz	1	10,0119	8,361	0,034	0,001140411		
	2	10,0978					
	3	10,0140					
	4	10,0145					
	5	10,0245					
	6	10,0141					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,537	v_i
t_{tab}	2,080	10,30

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,537	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000842500

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Data: 17/06/2021 **Nome/ Função:** Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
Temperatura da sala: 21,5 °C **Visto:** _____
Método: Ânions_ICs
Parâmetro: Nitrito
Padrão: Standard Nitrite (NO₂-) 1000 µg/ml
Identificação do mensurando: Amostra teste

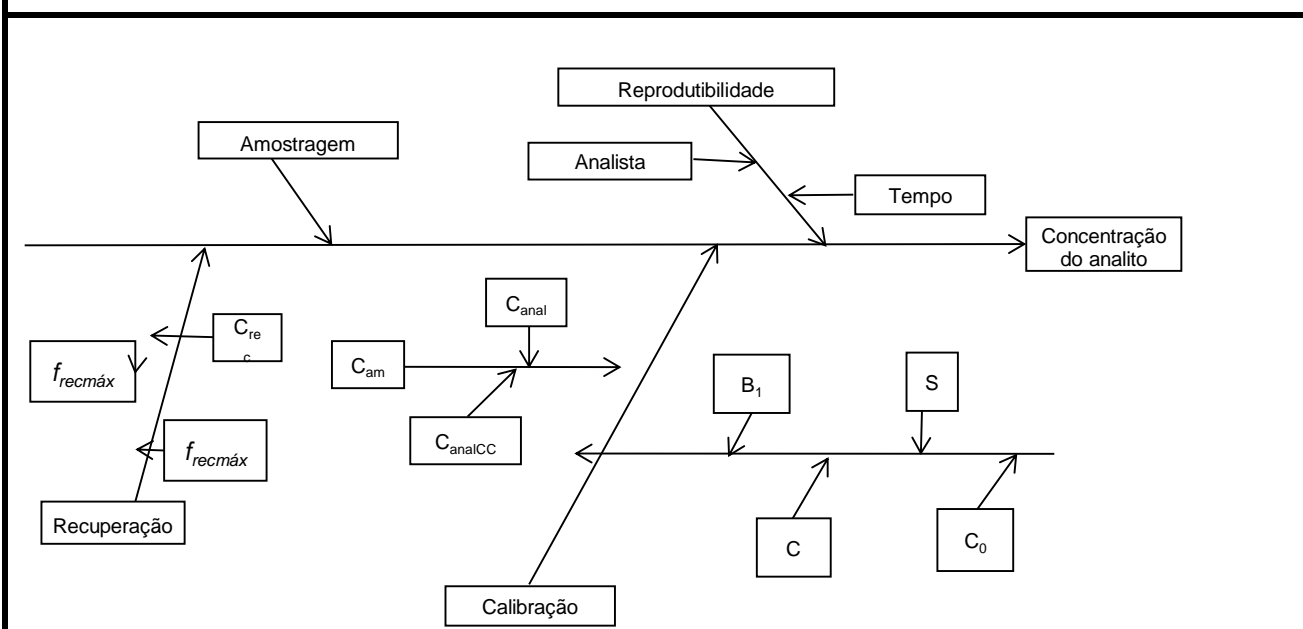
Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,0000
Reprodutibilidade	0,0080
Recuperação	0,0227
Curva de calibração	11,2464

Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{\text{Amostragem}}$	0,0000	μ_c	0,80%
$\mu_{\text{Reprodutibilidade}}$	0,0080		
$\mu_{\text{Recuperação}}$	0,0227		
μ_{CC}	11,2464		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
----------	------------------	----	------------------

Gráfico de Ishikawa


**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$D_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$D_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$d_i (1)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
$d_i (2)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
d	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
RSD (%)	0,000						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,01	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,01	0,01	0,000	0,000000092
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,01			
Amanda Zago	1	0,01	0,01	0,000	0,000000092
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,01			

1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	1,11	1,11	0,012	0,000136262
	2	1,11			
	3	1,10			
	4	1,12			
	5	1,12			
	6	1,12			
	7	1,10			
Amanda Zago	1	1,11	1,11	0,012	0,000136262
	2	1,11			
	3	1,10			
	4	1,12			
	5	1,12			
	6	1,12			
	7	1,10			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000068177
R	0,00018705
u_{Repro}	0,008

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	111,80
--	--------

$f_{recmin} =$	100,00
----------------------------------	--------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	11,80
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	211,80

$u_{rec} =$	0,023
-------------------------------	-------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	0,018564
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow 14,940$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = 11,246 (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Nitrato

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ -) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ -) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl-) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ -) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ -) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ -) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,0374	0,038	0,000	1,155	0,577
	0,005	0,0374				
	0,005	0,0378				
2	0,5	0,3244	0,323	0,002	0,606	1,154
	0,5	0,3243				
	0,5	0,3213				
3	1,0	0,5672	0,567	0,000	1,141	0,726
	1,0	0,5677				
	1,0	0,5671				
4	5,0	2,5245	2,524	0,011	0,987	1,013
	5,0	2,5126				
	5,0	2,5355				
5	10,0	5,4586	5,448	0,012	0,894	1,080
	10,0	5,4341				
	10,0	5,4498				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%

Analista

Aprovador



MMQ

Legenda:	Data da execução:	07/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	C _{tab}
0,005	0,0374	0,0374	0,0378	0,0375	0,0002	0,62%	0	0,5340	0,6838
0,500	0,324	0,324	0,321	0,3233	0,0018	0,54%	0		
1,000	0,567	0,568	0,567	0,5673	0,0003	0,06%	0		
5,000	2,525	2,513	2,536	2,5242	0,0115	0,45%	0		
10,000	5,459	5,434	5,450	5,4475	0,0124	0,23%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	0,32%
Y _{med}	1					

r	0,9982
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	109		Σx.y	203
r	0,9993		Σx	50
b	1	linear	Σy	27
a	0	angular	Σx ²	379

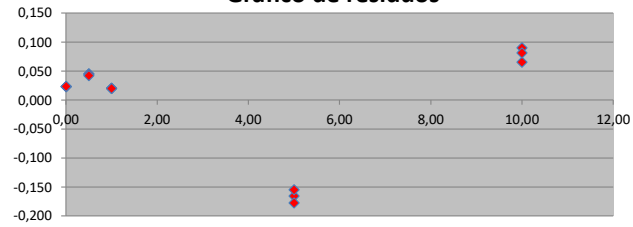
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9986

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,037	-0,995	0,990	-0,530	0,527	0,014	0,023	0,281	0,306	0,000	0,001	162,167
	0,01	0,037	-0,995	0,990	-0,530	0,527	0,014	0,023	0,281	0,306	0,000	0,001	162,167
	0,01	0,038	-0,995	0,990	-0,530	0,527	0,014	0,024	0,280	0,306	0,000	0,001	164,971
2	0,50	0,324	-0,500	0,250	-0,243	0,121	0,279	0,045	0,059	0,083	0,162	0,105	16,088
	0,50	0,324	-0,500	0,250	-0,243	0,122	0,279	0,045	0,059	0,083	0,162	0,105	16,052
	0,50	0,321	-0,500	0,250	-0,246	0,123	0,279	0,042	0,061	0,083	0,161	0,103	14,978
3	1,00	0,567	0,000	0,000	0,000	0,000	0,547	0,020	0,000	0,000	0,567	0,322	3,636
	1,00	0,568	0,000	0,000	0,000	0,000	0,547	0,020	0,000	0,000	0,568	0,322	3,727
	1,00	0,567	0,000	0,000	0,000	0,000	0,547	0,020	0,000	0,000	0,567	0,322	3,617
4	5,00	2,525	4,000	16,000	1,957	7,829	2,690	-0,166	3,831	4,506	12,623	6,373	6,158
	5,00	2,513	4,000	16,000	1,945	7,781	2,690	-0,178	3,784	4,506	12,563	6,313	6,600
	5,00	2,536	4,000	16,000	1,968	7,873	2,690	-0,155	3,874	4,506	12,678	6,429	5,749
5	10,00	5,459	9,000	81,000	4,891	44,021	5,369	0,090	23,924	23,053	54,586	29,796	1,674
	10,00	5,434	9,000	81,000	4,867	43,801	5,369	0,065	23,685	23,053	54,341	29,529	1,218
	10,00	5,450	9,000	81,000	4,882	43,942	5,369	0,081	23,838	23,053	54,498	29,700	1,510

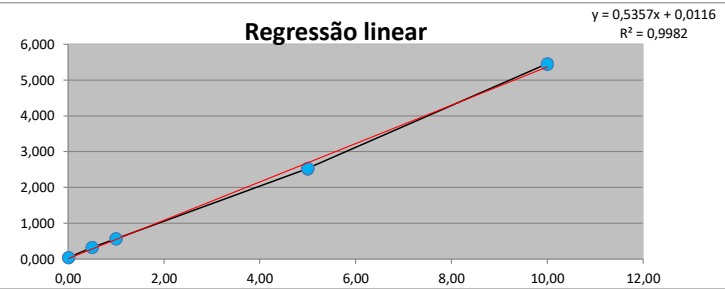
S _{xx}	295	Soma	0	Soma	83,847
S _{yy}	84				
S _{xy}	157				
S _{res,y}	4				



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 08/06/2021

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0,005	0,0048	0,000	0,000	0,001
	0,0046			
	0,0047			
	0,0048			
	0,0049			
	0,0049			
	0,0049			
Desv. Padrão (s)	0,00012			
Média (X_m)	0,005			

 Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

 Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

 *Valor de **t** unilateral para 99% de confinça:3,14

Observação:

 O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

 O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,000 mg/l LQ: 0,001 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

 Analista

 Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	0,005	1	0,0048	0,00	0,000	#DIV/0!
		2	0,0046			
		3	0,0047			
		4	0,0048			
		5	0,0049			
		6	0,0049			
		7	0,0049			
Nível 2	1	1	0,9978	1,00	0,001	0,10%
		2	0,9998			
		3	0,9974			
		4	0,9986			
		5	0,9998			
		6	0,9976			
		7	0,9987			
Nível 3	10	1	10,0054	10,01	0,002	0,02%
		2	10,0051			
		3	10,0024			
		4	10,0072			
		5	10,0081			
		6	10,0059			
		7	10,0023			

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,00100	s	0,00200
r	0,00000	r	0,00274	r	0,00549

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,005			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0049	0,00	0,000	0,000000041
			2	0,0052			
			3	0,0051			
			4	0,0049			
			5	0,0046			
			6	0,0053			
			7	0,0049			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0048			
			2	0,0046			
			3	0,0047			
			4	0,0048			
			5	0,0049			
			6	0,0049			
			7	0,0049			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPR_r = C.V.$	#DIV/0!

DPR_r (teórico)	4,440
HORRAT	#DIV/0!

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

1,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador:	Data					
			Caroline D'Arc	15/06/2021	1	1,1124	1,05
2	1,1127						
3	1,0987						
4	1,0974						
5	1,1014						
6	1,1126						
7	1,0945						
Amanda Zago	14/06/2021	1	0,9978				
		2	0,9998				
		3	0,9974				
		4	0,9986				
		5	0,9998				
		6	0,9976				
		7	0,9987				

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,055
R	0,15090
$DPR_r = C.V.$	5,24%

DPR_r (teórico)	2,000
HORRAT	0,0261905

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	9,9978	10,00	0,006	0,000033233
			2	9,9916			
			3	9,9927			
			4	9,9935			
			5	9,9978			
			6	9,9956			
			7	9,9957			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	10,0054			
			2	10,0051			
			3	10,0024			
			4	10,0072			
			5	10,0081			
			6	10,0059			
			7	10,0023			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,006
R	0,01646
$DPR_r = C.V.$	0,06%

DPR_r (teórico)	1,414
HORRAT	0,0004243

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Recuperação

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 16/06/2021

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0000	0,00540	108,00	0,01	107,33	0,000	0,00%
					2	0,0000	0,00530	106,00				
					3	0,0000	0,00550	110,00				
					4	0,0000	0,00560	112,00				
					5	0,0000	0,00510	102,00				
					6	0,0000	0,00530	106,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0000	0,99760	99,76	1,00	99,82	0,001	0,10%
					2	0,0000	0,99720	99,72				
					3	0,0000	0,99870	99,87				
					4	0,0000	0,99980	99,98				
					5	0,0000	0,99740	99,74				
					6	0,0000	0,99840	99,84				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0000	10,00980	100,10	10,01	100,07	0,002	0,02%
					2	0,0000	10,00740	100,07				
					3	0,0000	10,00540	100,05				
					4	0,0000	10,00540	100,05				
					5	0,0000	10,00610	100,06				
					6	0,0000	10,00620	100,06				

FC_{rec}	0,00977
f_{rec}	102,41

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	2,244	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	1,217	5,050	0,000	1,810
Nível 3	10,00	1,376	5,050	0,000	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{t,crit}
Padrão com matriz	1	0,0054	0,004	0,000	0,000000031	F _{t,calc}	2,244
	2	0,0053				F _{t,crit}	5,050
	3	0,0055					
	4	0,0056					
	5	0,0051					
	6	0,0053					
Padrão sem matriz	1	0,0048	0,004	0,000	0,000000014		
	2	0,0046					
	3	0,0047					
	4	0,0048					
	5	0,0049					
	6	0,0049					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							$F = \frac{s_{Max}^2}{s_{Min}^2}$	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	
Padrão com matriz	1	0,9976	0,832	0,001	0,000000970	$F_{h,calc}$	1,217	
	2	0,9972				$F_{h,crit}$	5,050	
	3	0,9987						
	4	0,9998						
	5	0,9974						
	6	0,9984						
Padrão sem matriz	1	0,9978	0,832	0,001	0,000001180			
	2	0,9998						
	3	0,9974						
	4	0,9986						
	5	0,9998						
	6	0,9976						

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i
t_{tab}	2,027	12,06

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000001000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	10,0098	8,338	0,002	0,000002818	$F_{h,calc}$	1,376
	2	10,0074				$F_{h,crit}$	5,050
	3	10,0054					
	4	10,0054					
	5	10,0061					
	6	10,0062					
Padrão sem matriz	1	10,0054	8,338	0,002	0,000003878		
	2	10,0051					
	3	10,0024					
	4	10,0072					
	5	10,0081					
	6	10,0059					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i
t_{tab}	2,080	12,01

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000004000

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Data: 17/06/2021 **Nome/ Função:** Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
Temperatura da sala: 21,5 °C **Visto:** _____
Método: Ânions_ICS
Parâmetro: Nitrato
Padrão: Standard Nitrate (NO₃⁻) 1000 µg/ml

Identificação do mensurando: Amostra teste

Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,0000
Reprodutibilidade	0,0010
Recuperação	0,0148
Curva de calibração	18,0184

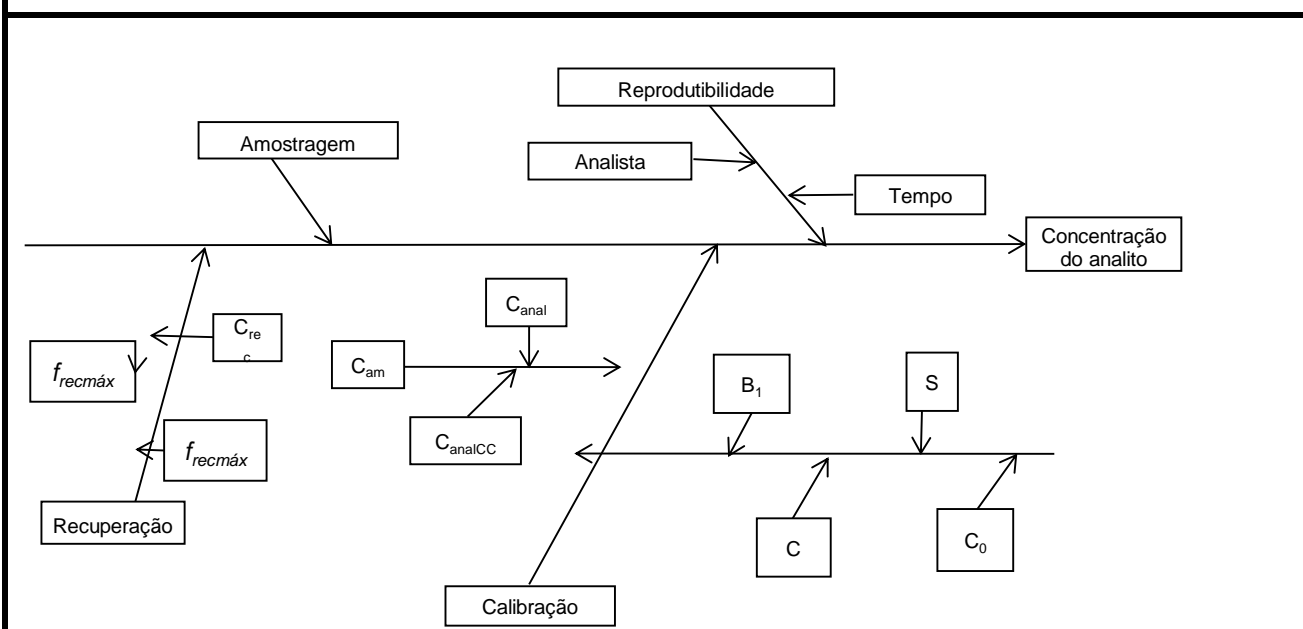
Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{\text{Amostragem}}$	0,0000	μ_c	0,10%
$\mu_{\text{Reprodutibilidade}}$	0,0010		
$\mu_{\text{Recuperação}}$	0,0148		
μ_{CC}	18,0184		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
----------	------------------	----	------------------

Gráfico de Ishikawa



**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Análise 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$D_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$D_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (1)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_i (2)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$d_i (1)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
$d_i (2)$	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
d	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
RSD (%)	0,000						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,01	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,00	0,00	0,000	0,000000013
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			
Amanda Zago	1	0,00	0,00	0,000	0,000000013
	2	0,00			
	3	0,00			
	4	0,00			
	5	0,00			
	6	0,00			
	7	0,00			

1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	1,00	1,00	0,001	0,000000989
	2	1,00			
	3	1,00			
	4	1,00			
	5	1,00			
	6	1,00			
	7	1,00			
Amanda Zago	1	1,00	1,00	0,001	0,000000989
	2	1,00			
	3	1,00			
	4	1,00			
	5	1,00			
	6	1,00			
	7	1,00			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000000501
R	1,37505E-06
u_{Repro}	0,001

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	107,33
--	---------------

$f_{recmin} =$	99,82
----------------------------------	--------------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	7,51
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	207,15

$\mu_{rec} =$	0,015
---------------------------------	--------------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	0,011587
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow 23,936$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = 18,018 (unidade)

**1. Metodologia Validada**

Determinação de Ânions por Cromatografia de Íons com Detector Condutimétrico

Parâmetro: Sulfato

Faixa: 0.005 à 20 mg/L

Nome do Método de Ensaio: Ânions_ICS

2. Matriz

Água bruta, água tratada, água para consumo humano e efluente.

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
IC Dionex ICS-900	AB-EQ-586	002A/2021	N/A
Pipeta 1 à 10 mL	AB-EQ-146	E11246/19	± 0.05 mL
Pipeta 10 à 100 uL	AB-EQ-472	E20330/21	± 0.05 mL
Pipeta 100 à 1000 uL	AB-EQ-463	E10330/21	± 0.07 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-54	LV033321-29058-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 10 mL	BA-55	LV033321-29057-18-R0	± 0.008 mL
Balão Volumétrico 1000 mL	BA-64	LV033321-29072-18-R0	± 0.110 mL

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado	Incerteza
Standard Fluoride (F-) 1000 µg/mL	4435-31760/2021	18/01/2024	11821	± 2,00 µg/l
Standard Chlorite (ClO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4506-31760/2021	10/03/2023	31021	± 11,6 µg/l
Standard Bromate (BrO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	4505-29302/2021	30/07/2021	F20B0643G	± 5,00 µg/l
Standard Chloride (Cl ⁻) 1000 µg/mL	1302-31760/2021	31/07/2023	73120	± 20,1 µg/l
Standard Nitrite (NO ₂ ⁻) 1000 µg/mL	4433-31760/2021	15/02/2023	21521	± 2,00 µg/l
Standard Nitrate (NO ₃ ⁻) 1000 µg/mL	951-31760/2021	06/01/2024	111020	± 2,00 µg/l
Standard Sulfate (SO ₄ ⁻) 1000 µg/mL	1306-26135/2021	18/10/2022	122120	± 2,00 µg/l
Sodium Carbonate EMSURE®	4743-37829/2021	30/09/2025	A1655992	N/A
Sulfuric Acid EMSURE®	4834-33021/2021	31/07/2025	K52679931	N/A

5. Período de realização

01/06/2021 à 21/06/2021

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista Responsável: _____ Data: 21/06/2021

7. Aprovação da Gerência Técnica

(x) Aprovado () Reprovado

Visto do Aprovador: _____ Data: 21/06/2021

8. Parâmetros analisados

- Seletividade
- Linearidade
- Limite de Detecção
- Limite de Quantificação
- Recuperação
- Precisão (repe e/ou repro)
- Robustez



PLANILHA DE CÁLCULOS DE VALIDAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS

FO 074

Rev. 06

Data de emissão: 03/08/2020

2/19

Valor Aberrante - Teste de Grubbs

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

Data da execução:

07/06/2021

Nível	Concentração	Resposta	Média	Desvio Padrão	G _{superior}	G _{inferior}
1	0,005	0,0182	0,016	0,002	1,128	0,778
	0,005	0,0142				
	0,005	0,0151				
2	0,5	0,0967	0,097	0,001	0,927	1,060
	0,5	0,0977				
	0,5	0,0952				
3	1,0	0,1706	0,172	0,001	0,726	1,141
	1,0	0,1724				
	1,0	0,1721				
4	5,0	0,7166	0,708	0,010	0,871	1,092
	5,0	0,7104				
	5,0	0,6979				
5	10,0	1,4565	1,441	0,013	1,154	0,600
	10,0	1,4332				
	10,0	1,4338				

Conclusão:

Se G_{superior} ou $G_{\text{inferior}} \geq 1,156$: valor aberrante para $n=3$ a 5%_____
Analista_____
Aprovador



MMQ

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Data da execução: 07/06/2021

Concentração (µg/L)	Resposta			Média	Desvio Padrão	RSD(%)	Variância	C = s ² _{Max} /Σs ²	
	1	2	3					C _{calc}	C _{tab}
0,005	0,0182	0,0142	0,0151	0,0158	0,0021	13,25%	0	0,6437	0,6838
0,500	0,097	0,098	0,095	0,0965	0,0013	1,30%	0		
1,000	0,171	0,172	0,172	0,1717	0,0010	0,56%	0		
5,000	0,717	0,710	0,698	0,7083	0,0095	1,34%	0		
10,000	1,457	1,433	1,434	1,4412	0,0133	0,92%	0		

X _{med}	1	N	15	Média	0	2,90%
Y _{med}	0					

r	0,9996
---	--------

Regressão linear				
Σy ²	8		Σx.y	55
r	0,9997		Σx	50
b	0	linear	Σy	7
a	0	angular	Σx ²	379

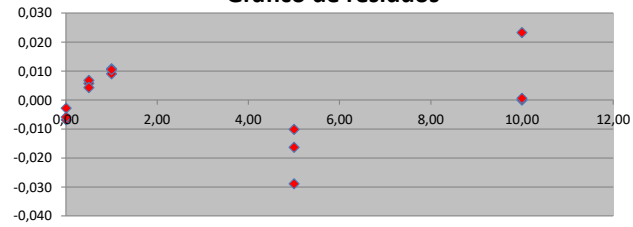
Equação	
Y = a + bx	
R ²	0,9994

Nível	Concentração (µg.L ⁻¹)	Resposta	(x _i -x _{med})	(x _i -x _{med}) ²	(y _i -y _{med})	(x _i -x _{med})*(y _i -y _{med})	Y	resíduo (y _i - Y)	(y _i -y _{med}) ²	(y _{med} -Y) ²	(x _i .y)	y ²	% residual
1	0,01	0,018	-0,995	0,990	-0,154	0,153	0,021	-0,003	0,024	0,023	0,000	0,000	13,365
	0,01	0,014	-0,995	0,990	-0,158	0,157	0,021	-0,007	0,025	0,023	0,000	0,000	32,406
	0,01	0,015	-0,995	0,990	-0,157	0,156	0,021	-0,006	0,025	0,023	0,000	0,000	28,121
2	0,50	0,097	-0,500	0,250	-0,075	0,038	0,091	0,006	0,006	0,007	0,048	0,009	6,325
	0,50	0,098	-0,500	0,250	-0,074	0,037	0,091	0,007	0,005	0,007	0,049	0,010	7,425
	0,50	0,095	-0,500	0,250	-0,077	0,038	0,091	0,004	0,006	0,007	0,048	0,009	4,676
3	1,00	0,171	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,162	0,009	0,000	0,000	0,171	0,029	5,574
	1,00	0,172	0,000	0,000	0,001	0,000	0,162	0,011	0,000	0,000	0,172	0,030	6,688
	1,00	0,172	0,000	0,000	0,000	0,000	0,162	0,011	0,000	0,000	0,172	0,030	6,502
4	5,00	0,717	4,000	16,000	0,545	2,180	0,727	-0,010	0,297	0,308	3,583	0,514	1,398
	5,00	0,710	4,000	16,000	0,539	2,155	0,727	-0,016	0,290	0,308	3,552	0,505	2,251
	5,00	0,698	4,000	16,000	0,526	2,105	0,727	-0,029	0,277	0,308	3,490	0,487	3,971
5	10,00	1,457	9,000	81,000	1,285	11,563	1,433	0,023	1,651	1,591	14,565	2,121	1,624
	10,00	1,433	9,000	81,000	1,262	11,354	1,433	0,000	1,591	1,591	14,332	2,054	0,002
	10,00	1,434	9,000	81,000	1,262	11,359	1,433	0,001	1,593	1,591	14,338	2,056	0,040

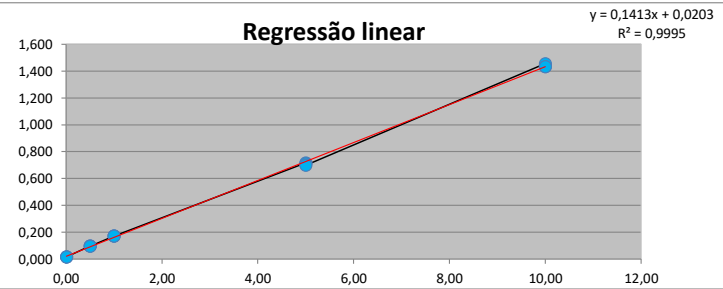
S _{xx}	295	Soma	0	Soma	5,787
S _{yy}	6				
S _{xy}	41				
S _{res,y}	-2				



Gráfico de resíduos



Regressão linear

**Conclusão:**

Se $C_{cal} < C_{tab}$: as variâncias podem ser consideradas iguais e as respostas instrumentais são homoscedásticas (H_0) e o método de mínimos quadrados (MMQ) pode ser usado para obter parâmetros de regressão da curva de calibração.

Se $C_{cal} > C_{tab}$: as respostas instrumentais são heterocedásticas; otimizar novamente o método, verificar faixa, considerar os desvios decorrentes da aplicação do modelo matemático. Considerar a possibilidade da resposta analítica ser descrita por uma função que modela a concentração do analito.

Caso o coeficiente de correlação $r > 0,995$ a linearidade está confirmada e é definida a faixa linear de trabalho para o método.

Analista

Aprovador

Limite de detecção e Limite de quantificação

Legenda:	Data da execução:	08/06/2021
Resultados		
Entrada de dados		

Concentração (mg/l)	Resposta	Desv. padrão (s)	L.D. (unidade)	L.Q. (unidade)
0.005	0,0051	0,000	0,000	0,001
	0,0052			
	0,0053			
	0,0051			
	0,0055			
	0,0054			
	0,0053			
Desv. Padrão (s)	0,00015			
Média (X_m)	0,005			

Se $s \neq 0 \rightarrow LD = X_m + t.s$

Se $s = 0 \rightarrow LD = t.s$

*Valor de **t** unilateral para 99% de confiança: 3,14

Observação:

O **LD** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

O **LQ** foi determinado pela estimativa do desvio padrão do branco de amostra com a adição da menor concentração aceitável do analito.

Conclusão: LD: 0,000 mg/l LQ: 0,001 mg/l	Observações: O LQ calculado é menor que o primeiro ponto da curva, portanto, para este parâmetro será adotado como LQ 0,005 mg/l
--	--

Analista

Aprovador

Repetitividade

Legenda:

Data da execução:

14/06/2021

Resultados

Entrada de dados

Nível	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	0,005	1	0,0051	0,01	0,000	0,00%
		2	0,0052			
		3	0,0053			
		4	0,0051			
		5	0,0055			
		6	0,0054			
		7	0,0053			
Nível 2	1	1	1,0098	1,01	0,001	0,10%
		2	1,0074			
		3	1,0062			
		4	1,0065			
		5	1,0072			
		6	1,0069			
		7	1,0075			
Nível 3	10	1	9,9998	10,00	0,001	0,01%
		2	9,9994			
		3	9,9975			
		4	9,9985			
		5	9,9972			
		6	9,9996			
		7	10,0001			

Limite de repetitividade Nível 1		Limite de repetitividade Nível 2		Limite de repetitividade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94	$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,00000	s	0,00100	s	0,00100
r	0,00000	r	0,00274	r	0,00274

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

 Analista

 Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

0,005			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 1	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	0,0049	0,01	0,000	0,000000095
			2	0,0048			
			3	0,0046			
			4	0,0047			
			5	0,0052			
			6	0,0049			
			7	0,0045			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	0,0051			
			2	0,0052			
			3	0,0053			
			4	0,0051			
			5	0,0055			
			6	0,0054			
			7	0,0053			

Limite de reprodutibilidade Nível 1	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,000
R	0,00000
$DPRr = C.V.$	0,00%

$DPRr_{\text{(teórico)}}$	4,440
HORRAT	0

$$DPRr = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados
Entrada de dados

1,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 2	Operador: Caroline D'Arc	15/06/2021	1	1,0098	1,00	0,005	0,000026936
			2	1,0076			
			3	1,0007			
			4	0,9980			
			5	0,9945			
			6	0,9978			
			7	0,9976			
	Operador: Amanda Zago	14/06/2021	1	1,0098			
			2	1,0074			
			3	1,0062			
			4	1,0065			
			5	1,0072			
			6	1,0069			
			7	1,0075			

Limite de reprodutibilidade Nível 2	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,005
R	0,01372
$DPR_r = C.V.$	0,50%

DPR_r (teórico)	2,000
HORRAT	0,0025

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

Analista

Aprovador

Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

10,00			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Nível 3	Operador:						
	Operador:	Caroline D'Arc	15/06/2021	1	10,0001	10,00	0,005
2				10,0098			
3				10,0076			
4				10,0085			
5				10,0078			
6				10,0102			
7				10,0105			
Operador:	Amanda Zago	14/06/2021	1	9,9998	10,00	0,005	0,000027922
			2	9,9994			
			3	9,9975			
			4	9,9985			
			5	9,9972			
			6	9,9996			
			7	10,0001			

Limite de reprodutibilidade Nível 3	
$t_{\text{tab}} (95\%)$	1,94
n	7
S_R	0,005
R	0,01372
$DPR_r = C.V.$	0,05%

DPR_r (teórico)	1,414
HORRAT	0,0003536

$$DPR_r = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$.

 Valor de HORRAT ≤ 2 , os valores da reprodutibilidade do método são satisfatórios.

 Analista

 Aprovador

Recuperação

 Legenda:
 Resultados
 Entrada de dados

Data da execução: 16/06/2021

				Nº Replicatas	Resultado da Amostra	Resultado da Amostra fortificada	f_{rec}	Média amostra fortificada	f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.	
Nível 1	Amanda Zago	16/06/2021	0,005	mg/l	1	0,0000	0,00520	104,00	0,01	104,33	0,000	0,00%
					2	0,0000	0,00510	102,00				
					3	0,0000	0,00520	104,00				
					4	0,0000	0,00540	108,00				
					5	0,0000	0,00530	106,00				
					6	0,0000	0,00510	102,00				
Nível 2	Amanda Zago	16/06/2021	1	mg/l	1	0,0000	1,00980	100,98	1,01	100,73	0,002	0,20%
					2	0,0000	1,00760	100,76				
					3	0,0000	1,00450	100,45				
					4	0,0000	1,00890	100,89				
					5	0,0000	1,00750	100,75				
					6	0,0000	1,00520	100,52				
Nível 3	Amanda Zago	16/06/2021	10	mg/l	1	0,0000	9,99980	100,00	10,00	99,99	0,002	0,02%
					2	0,0000	9,99750	99,98				
					3	0,0000	9,99940	99,99				
					4	0,0000	9,99500	99,95				
					5	0,0000	9,99780	99,98				
					6	0,0000	10,00200	100,02				

FC_{rec}	0,00983
f_{rec}	101,68

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

Conclusão:

 Critério de aceitação para $CV \leq 20\%$ para medidas de propriedade.

A veracidade do procedimento (fator de recuperação) analítico deve estar compreendida em torno de 100%, ou por faixas de recuperação específicas por normas, legislações, e outras podem ser consideradas desde que mencionadas em referências bibliográficas

 Analista

 Aprovador

**Seletividade**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

	Concentração	$F_{h,calc}$	$F_{h,crit}$	t_{calc}	t_{tab}
	(unidade)				
Nível 1	0,005	1,951	5,050	1,246	1,810
Nível 2	1,00	2,559	5,050	0,000	1,810
Nível 3	10,00	4,564	5,050	0,000	1,810

Conclusão:

Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais._____
Analista_____
Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 1		Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F = S ² _{Max} /S ² _{Min}	
0,005	Nº Replicatas					F _{t,calc}	F _{t,crit}
Padrão com matriz	1	0,0052	0,004	0,000	0,000000014	F _{t,calc}	1,951
	2	0,0051				F _{t,crit}	5,050
	3	0,0052					
	4	0,0054					
	5	0,0053					
	6	0,0051					
Padrão sem matriz	1	0,0051	0,004	0,000	0,000000027		
	2	0,0052					
	3	0,0053					
	4	0,0051					
	5	0,0055					
	6	0,0054					

Se F_{calc} > F_{tab} :

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{i,1}^2}{n_{i,1}} + \frac{S_{i,2}^2}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i
t _{tab}	2,185	#DIV/0!

Para v_i > 120, considerar v_i = ∞

Se F_{calc} < F_{tab} :

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{i,1} - \bar{x}_{i,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}}\right)}}$$

t _{calc}	#DIV/0!	v _i	S ²
t _{tab}	1,810	10	0,000000000

Conclusão:

Se F_{calc} < F_{tab} as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Se F_{calc} > F_{tab} as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

Se t_{calc} < t_{tab}, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

Se t_{calc} > t_{tab}, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

Analista

Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 2							F = s ² _{Max} /s ² _{Min}	
1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	F _{h,calc}	F _{h,crit}	
Padrão com matriz	1	1,0098	0,839	0,002	0,000004235	F _{h,calc}	2,559	
	2	1,0076				F _{h,crit}	5,050	
	3	1,0045						
	4	1,0089						
	5	1,0075						
	6	1,0052						
Padrão sem matriz	1	1,0098	0,839	0,001	0,000001655			
	2	1,0074						
	3	1,0062						
	4	1,0065						
	5	1,0072						
	6	1,0069						

 Se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$:

$$t_{\text{calc},t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_{1,1}^2}{n_{1,1}} + \frac{S_{1,2}^2}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i
t_{tab}	2,027	8,31

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$:

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000002500

Conclusão:

 Se $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significante sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Seletividade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível 3							
10,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância	$F = S^2_{Max}/S^2_{Min}$	
Padrão com matriz	1	9,9998	8,332	0,002	0,000005690	$F_{h,calc}$	4,564
	2	9,9975				$F_{h,crit}$	5,050
	3	9,9994					
	4	9,9950					
	5	9,9978					
	6	10,0020					
Padrão sem matriz	1	9,9998	8,332	0,001	0,000001247		
	2	9,9994					
	3	9,9975					
	4	9,9985					
	5	9,9972					
	6	9,9996					

 Se $F_{calc} > F_{tab}$:

$$t_{calc,t} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{\left(\frac{S^2_{1,1}}{n_{1,1}} + \frac{S^2_{1,2}}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i
t_{tab}	2,080	8,31

 Para $v_i > 120$, considerar $v_i = \infty$

 Se $F_{calc} < F_{tab}$:

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_{1,1} - \bar{x}_{1,2}|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_{1,1}} + \frac{1}{n_{1,2}}\right)}}$$

t_{calc}	0,000	v_i	S^2
t_{tab}	1,810	10	0,000002500

Conclusão:

 Se $F_{calc} < F_{tab}$ as variâncias podem ser consideradas iguais, ou seja, a matriz não tem efeito importante sobre a precisão do método.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Se $F_{calc} > F_{tab}$ as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais.

 Se $t_{calc} < t_{tab}$, então a matriz não afeta o ensaio naquele nível de fortificação.

 Se $t_{calc} > t_{tab}$, então a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre o resultado.

 Analista

 Aprovador

Data: 17/06/2021 **Nome/ Função:** Raphael Fernandes - Coordenador de Laboratório
Temperatura da sala: 21,5 °C **Visto:** _____
Método: Ânions_ICS
Parâmetro: Sulfato
Padrão: Standard Sulfate (SO₄⁻) 1000 µg/ml
Identificação do mensurando: Amostra teste

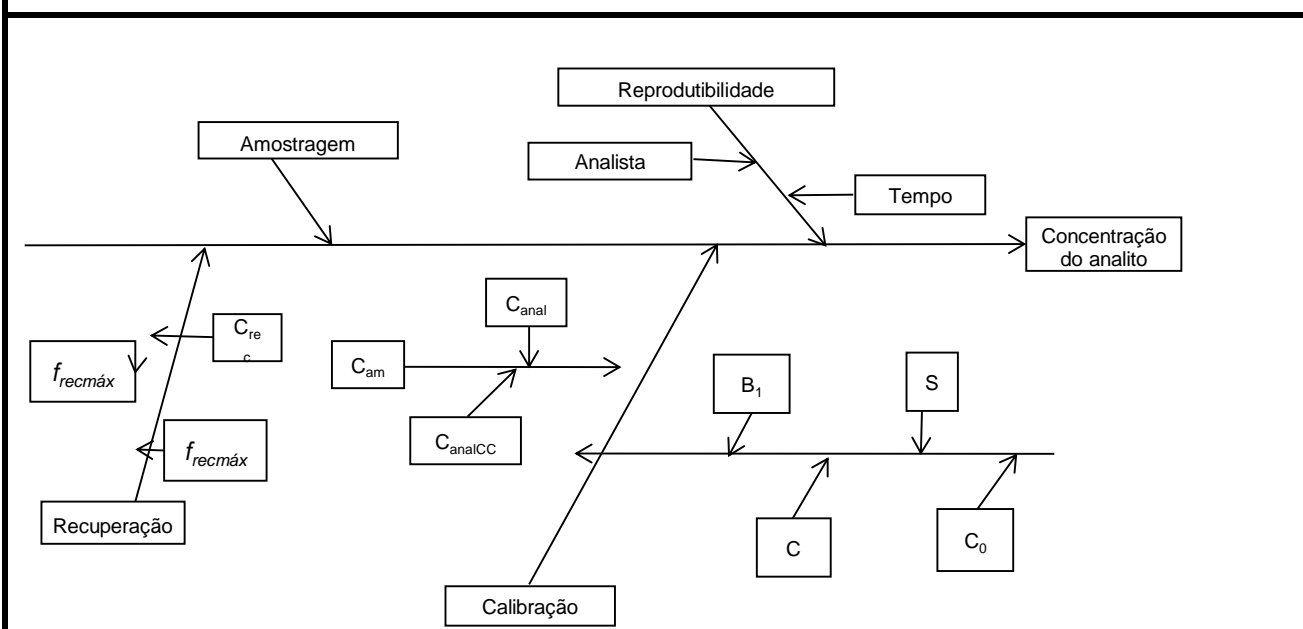
Identificação das grandezas de entrada	Incerteza padrão
Amostragem	0,1415
Reprodutibilidade	0,0010
Recuperação	0,0087
Curva de calibração	10,2842

Cálculo da incerteza padrão combinada

$\mu_{\text{Amostragem}}$	0,1415	μ_c	14,15%
$\mu_{\text{Reprodutibilidade}}$	0,0010		
$\mu_{\text{Recuperação}}$	0,0087		
μ_{CC}	10,2842		
C_{Rec}			
C_{cal}			

Cálculo da incerteza expandida (U)

U	$\mu_c \times k$	Y=	[c] ± valor de U
----------	------------------	-----------	-------------------------

Gráfico de Ishikawa


**Componente da Amostragem**

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

DADOS DAS ANÁLISES

Análise 1 e 2 = Amanda Zago

Análise 3 e 4: Caroline D'Arc

Descrição do local da coleta	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07
Análise 1	0,16	0,22	0,19	0,18	0,19	0,21	0,22
Análise 2	0,21	0,23	0,24	0,22	0,21	0,26	0,24
Análise 3	0,21	0,19	0,18	0,23	0,21	0,24	0,25
Análise 4	0,24	0,24	0,25	0,22	0,23	0,21	0,22
$D_i (1)$	0,050	0,010	0,050	0,040	0,020	0,050	0,020
$D_i (2)$	0,030	0,050	0,070	0,010	0,020	0,030	0,030
$x_i (1)$	0,185	0,225	0,215	0,200	0,200	0,235	0,230
$x_i (2)$	0,225	0,215	0,215	0,225	0,220	0,225	0,235
$d_i (1)$	0,270	0,044	0,233	0,200	0,100	0,213	0,087
$d_i (2)$	0,133	0,233	0,326	0,044	0,091	0,133	0,128
d	0,202	0,139	0,279	0,122	0,095	0,173	0,107
RSD (%)	14,152						

Componente da Reprodutibilidade

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$u_{repro} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Dados extraídos da validação

0,01	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	0,01	0,01	0,000	0,000000022
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,01			
	5	0,01			
	6	0,01			
	7	0,01			
Amanda Zago	1	0,01	0,01	0,000	0,000000022
	2	0,01			
	3	0,01			
	4	0,01			
	5	0,01			
	6	0,01			
	7	0,01			

1,00	Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	Variância
Amanda Zago	1	1,01	1,01	0,001	0,000001383
	2	1,01			
	3	1,01			
	4	1,01			
	5	1,01			
	6	1,01			
	7	1,01			
Amanda Zago	1	1,01	1,01	0,001	0,000001383
	2	1,01			
	3	1,01			
	4	1,01			
	5	1,01			
	6	1,01			
	7	1,01			

Limite de reprodutibilidade

$t_{tab(95\%)}$	1,94
n	7
S_R	0,000000703
R	1,92769E-06
u_{Repro}	0,001

Componente de Recuperação

Legenda:

Resultados

Entrada de dados

$$\mu_{rec} = \frac{S \cdot (f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})}{\sqrt{n} \cdot (f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})}$$

Dados extraídos da validação

Intervalo de recuperação (%)	80,00	a	120,00
S =	1,00		
n =	6		

$f_{recm\acute{a}x} =$	104,33
--	---------------

$f_{recmin} =$	99,99
----------------------------------	--------------

$(f_{recm\acute{a}x} - f_{recmin})$	4,35
$(f_{recm\acute{a}x} + f_{recmin})$	204,32

$\mu_{rec} =$	0,009
---------------------------------	--------------

Componente de Curva de Calibração

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Dados extraídos da validação

n =	15
S = S _{yy} =	1,000
s =	0,277

B ₁ = b =	0,020301
p =	2
x _{med} = C	1,00

S _{xx} =	294,720
-------------------	---------

C ₀ =	1,00
------------------	------

$$\frac{S}{B_1} \rightarrow 13,662$$

$$\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \rightarrow 0,752773$$

u(C₀) = 10,284 (unidade)

1. Metodologia Validada

Parâmetro: Oxigênio Dissolvido

Nome do Metodo de Ensaio:

IT 115 Determinação de Oxigênio Dissolvido pelo método com eletrodo de membrana

2. Matriz

Água Tratada, Bruta e Efluentes

3. Equipamentos/ Instrumentos

Nome	Código	Certificado	Incerteza
Medidor de Oxigênio Dissolvido	AB-EQ-471	EVQ-9223-06/2018	±0,6 mg/L

Obs: O erro do equipamento já está sendo considerado na incerteza.

4. Padrões/Reagentes

Nome	Código	Validade	Certificado/Lote	Incerteza
Padrão MRC Oxigênio Dissolvido 8,23 mg/L	967-16583/2017	31/12/2019	LRAA8532	± 0,474 mg/L

5. Período de realização

21/01/2019 a 25/01/2019

6. Aprovação/ Parecer Técnico

Visto do Analista: _____ Data: ___/___/___

(X) Aprovado () Reprovado Visto do Responsável _____ Data: ___/___/___

7. Parâmetros analisados

- () Seletividade
- () Linearidade
- () Limite de Detecção
- () Limite de Quantificação
- (X) Tendência/ Recuperação
- (X) Repetibilidade
- () Precisão Intermediária
- () Robustez

Recuperação e Tendência

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

Nível	Rodrigo	8,2	mg/L	Nº	Data	Valor Branco /	Resultado	f_{rec}	Média	Média f_{rec}	Desv. Pad.	C.V.
				Replicatas		Matriz sem	branco / Matriz		branco			
						fortificação	fortificada		fortificado			
Nível 1				1	21/01/2019	0,0	8,3	101%	8,3	101%	0,028	0,34%
				2	21/01/2019	0,0	8,5	104%				
				3	22/01/2019	0,0	8,1	99%				
				4	02/01/2019	0,0	8,3	101%				
				5	23/01/2019	0,0	8,4	102%				
				6	23/01/2019	0,0	8,2	100%				
				7	24/01/2019	0,0	8,7	106%				
				8	24/01/2019	0,0	8,2	100%				
				9	25/01/2019	0,0	7,9	96%				
				10	25/01/2019	0,0	8,1	99%				
Nível 2				1								
				2								
				3								
				4								
				5								
				6								
				7								
				8								
				9								
				10								
Nível 3				1								
				2								
				3								
				4								
				5								
				6								
				7								
				8								
				9								
				10								

FC_{rec}	0,99
Média f_{rec}	101%

$$FC_{rec} = 1/f_{rec}$$

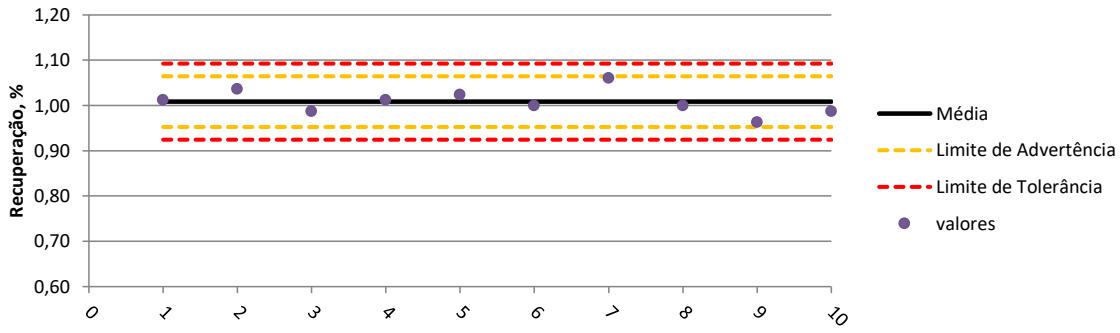
Critério de aceitação para CV: $\leq 20\%$

Pelo certificado de calibração do padrão, o valor de referência é de $8,23 \pm 0,474$ mg/L. Serão aceitos quaisquer valores dentro dessa faixa.

Analista

Responsável

Nível 1



Repetibilidade

Legenda:
Resultados
Entrada de dados

			Nº Replicatas	Resultado	Média	Desv. Pad.	C.V.
Nível 1	8,2 mg/L		1	8,5	8,3	0,288	3,45%
			2	8,7			
			3	8,2			
			4	7,9			
			5	8,4			
			6	8,6			
			7	8,1			
Nível 2	.		1				
			2				
			3				
			4				
			5				
			6				
			7				
Nível 3	.		1				
			2				
			3				
			4				
			5				
			6				
			7				

Limite de repetibilidade Nível 1		Limite de repetibilidade Nível 2		Limite de repetibilidade Nível 3	
$t_{tab} (95\%)$	1,94	$t_{tab} (95\%)$	1,94	$t_{tab} (95\%)$	1,94
n	7	n	7	n	7
s	0,28800	s	0,00000	s	0,00000
r	0,79015	r	0,00000	r	0,00000

Critério de aceitação para CV: $\leq 20\%$

Analista

Responsável