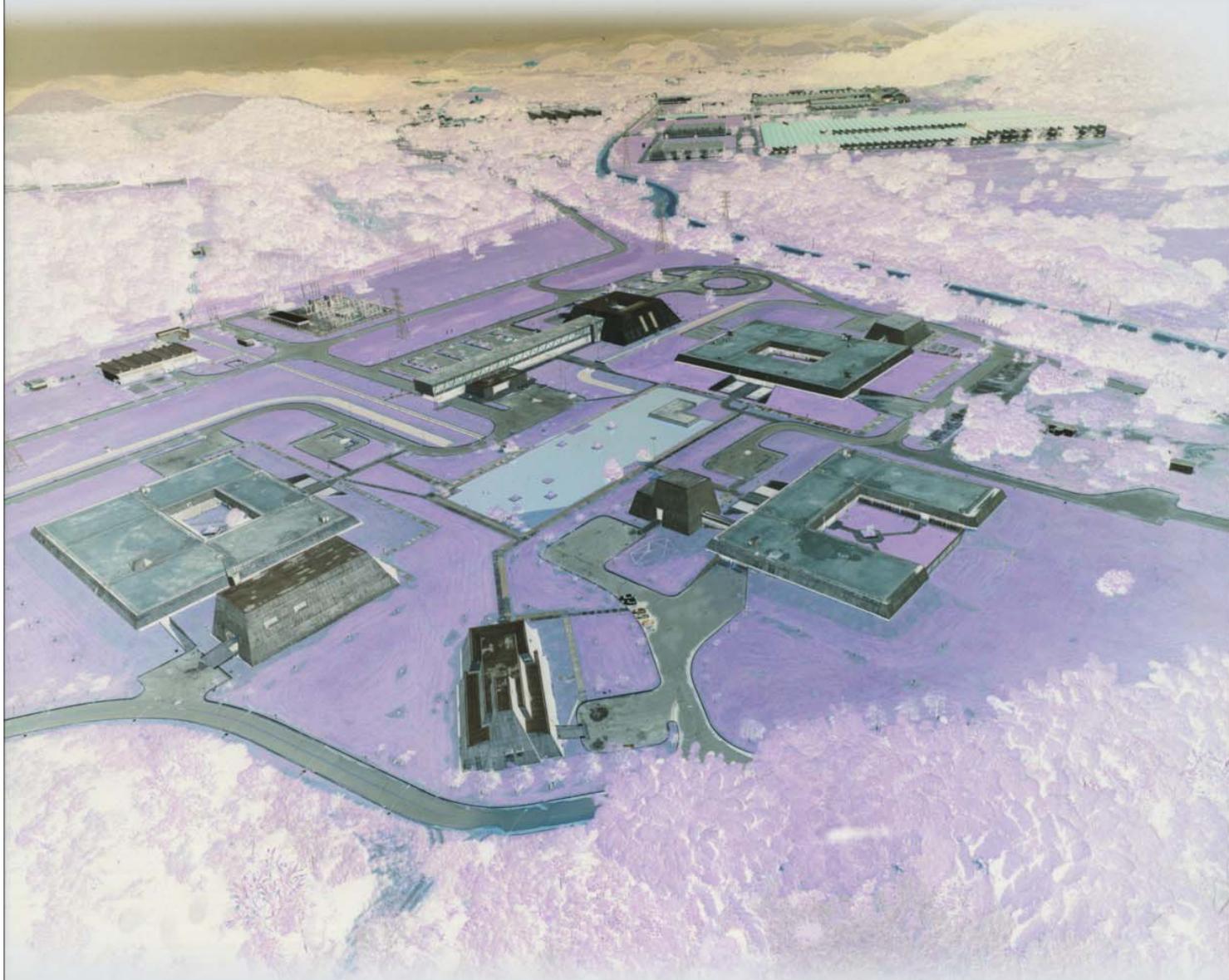


Relatório Final do Ensaio de Proficiência para
Análise de Composição de Mistura de Gases
3ª Rodada – Propano em Ar Sintético



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DE
MISTURA DE GASES – 3ª RODADA – PROPANO EM AR SINTÉTICO**

RELATÓRIO FINAL

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias
RJ – Brasil – CEP: 25250-020
E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)
Damares da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

COMITÊ TÉCNICO

Claudia Cipriano Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dquim)
Cleber Nogueira Borges (Inmetro/Dimci/Dquim)
Cristiane Rodrigues Augusto (Inmetro/Dimci/Dquim)
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

PERÍODO DE REALIZAÇÃO DO ENSAIO: 13/08/2007 a 25/08/2008

SUMÁRIO

	Pág.
1. Introdução	2
2. Objetivos	2
3. Item de Ensaio	3
4. Valor Designado	3
5. Metodologia de Medição	3
6. Análise dos Resultados	3
7. Avaliação de Desempenho	4
8. Conclusão	8
9. Laboratórios Participantes	9
10. Referências Bibliográficas	10

1. Introdução

Para que um laboratório seja considerado competente é necessário que demonstre sua capacidade técnica e assegure a confiabilidade de seus resultados. Diante disso, a participação em ensaios de proficiência é de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas.

Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho. Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios: avaliação do desempenho do laboratório e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado, reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional e cumprimento do requisito para acreditação.

A participação em ensaios de proficiência é uma ferramenta importante para alcançar os requisitos da NBR ISO/IEC 17025:2005, sendo a participação um item obrigatório pelos organismos acreditadores, onde existirem ensaios adequados.

A utilização de ensaios de proficiência ou de outros esquemas de controle externo num programa de controle de qualidade constitui uma fonte de informação isenta que permite ao laboratório garantir a seus clientes e/ou organismos acreditadores/reguladores a eficácia do controle de qualidade implementado internamente. Simultaneamente, constitui uma referência externa de exatidão dos resultados obtidos e da possibilidade da sua comparação com os fornecidos por outros laboratórios.

Este relatório apresenta os resultados dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases – 3ª rodada – Propano em Ar Sintético, promovido pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro).

2. Objetivos

O ensaio de proficiência envolvendo os laboratórios de emissões veiculares, empresas produtoras de padrões gasosos e institutos de pesquisa, é considerado de extrema importância para a saúde e o meio ambiente, para as relações comerciais e legais envolvendo a homologação da configuração veicular e dos requisitos para acreditação de laboratórios de ensaio. Este ensaio de proficiência teve os seguintes objetivos:

- Determinar o desempenho individual de laboratórios para o ensaio proposto;

- Contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas analíticos referentes à análise de propano;
- Identificar diferenças interlaboratoriais;
- Fornecer confiança adicional aos clientes dos laboratórios envolvidos;
- Atender os requisitos necessários para acreditação/manutenção da acreditação dos laboratórios.

3. Item de Ensaio

A mistura de gás utilizada neste ensaio de proficiência, com composição nominal na faixa de 150 a 400 $\mu\text{mol/mol}$ de propano em ar sintético, foi produzida pela empresa de gases especiais White Martins através do método gravimétrico e adquirida pelo Inmetro.

4. Valor Designado

A Divisão de Metrologia Química, através do Laboratório de Análise de Gases (Labag), foi responsável pela certificação do valor de referência deste ensaio. A Tabela 1 apresenta a composição da mistura utilizada.

Tabela 1. Características da Mistura

Fabricante	Número do cilindro	Valor certificado Labag $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza Expandida Labag $\mu\text{mol/mol}$
White Martins	187276	269,29	2,54 ($k = 2$)

5. Metodologia de Medição

Como estabelecido no protocolo, os laboratórios participantes deste ensaio de proficiência deveriam utilizar seus métodos de medição rotineiros na análise da amostra, observando as instruções contidas no formulário de registro dos resultados.

6. Análise dos Resultados

Os dados reportados pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência, reportados na tabela 2, foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na ABNT ISO/IEC Guia 43-1. Na tabela os valores numéricos não possuem uma notação padronizada visto que o objetivo é a transcrição mais fiel possível dos dados fornecidos pelos laboratórios.

Tabela 2. Dados enviados pelos laboratórios participantes

Código dos Laboratórios	Leitura 1 µmol/mol	Leitura 2 µmol/mol	Leitura 3 µmol/mol	Leitura 4 µmol/mol	Leitura 5 µmol/mol	Média µmol/mol	U_{exp} (k=2)* µmol/mol
PEP2.3/05	272,3	272,0	272,0	272,0	272,0	272,0	1,686
PEP2.3/10	272,80	273,00	273,20	273,40	273,60	273,20	1,047
PEP2.3/11	272,3	271,1	271,2	271,3	272,7	271,7	2,9
PEP2.3/28	267,17	267,23	267,20	267,23	267,27	267,20	7,02
PEP2.3/29	275,04	275,04	275,08	275,24	275,31	275,14	0,4830
PEP2.3/33	267,20	267,28	267,31	267,34	267,35	267,29	0,3538
PEP2.3/35	256	256	257	255	256	256	4,71
PEP2.3/44	270,0	270,3	270,3	270,3	270,3	270,2	16,4
PEP2.3/61	785,2	785,4	785,2	785,4	785,2	785,28	15,2
PEP2.3/74	271,4	271,2	271,1	271,1	271,2	271	4
PEP2.3/92	273,5	273,4	273,3	273,3	273,3	273,36	0,29889

* O laboratório PEP2.3/44 reportou sua incerteza com k=2,78.

Onde:

U_{exp} incerteza expandida

k fator de abrangência

7. Avaliação de Desempenho

Para avaliação do desempenho dos laboratórios participantes foi usado o índice z. Este índice é calculado representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência. O z-score é definido na Equação 1:

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s_{ref}} \quad (1)$$

Onde:

y_{ref} representa o valor de referência utilizado (valor certificado)

y_i resultado do laboratório i

s_{ref} desvio padrão aceitável (baseado em um coeficiente de variação de 3%)

Caso o laboratório necessite de um critério mais ou menos restrito, o laboratório pode facilmente recalculá-lo através da Equação 2:

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad (2)$$

Onde:

CV_{req} coeficiente de variação requerido

z_i^* z-score recalculado

A interpretação do valor do índice z está descrita abaixo:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório

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

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

O gráfico da figura 1 mostra os resultados dos laboratórios apresentados na tabela 2 comparados com o valor de referência do Labag/Dquim/Inmetro. Neste gráfico também pode ser observada a dispersão dos valores de cada laboratório.

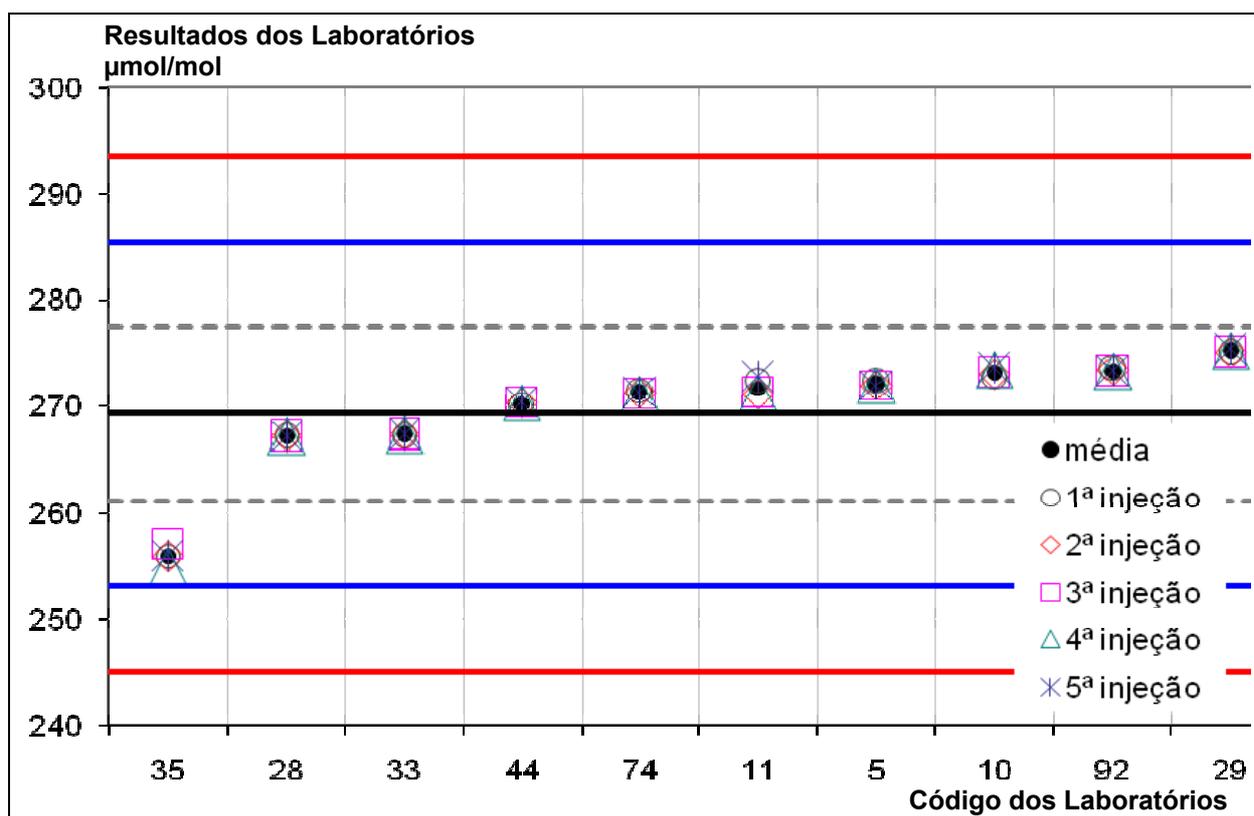


Figura 1. Dispersão dos valores de cada laboratório participante

A figura 1 apresenta os dados enviados pelos laboratórios e listados na Tabela 2. O valor de referência, y_{ref} , foi 269,29 $\mu\text{mol/mol}$ e o desvio padrão aceitável, baseado em um CV de 3%, foi de 8,08 $\mu\text{mol/mol}$.

A figura 1 não contempla o laboratório de código PEP2.3/61, pois o mesmo reportou um valor muito distante do valor certificado.

Através do gráfico, pode-se concluir que:

- As linhas azuis definem o intervalo entre 253,13 e 285,45 $\mu\text{mol/mol}$, isto é, $y_{\text{ref}} \pm 2 \cdot s_{\text{ref}}$. Dos laboratórios que enviaram resultados, 10 (dez) apresentaram valores médios neste intervalo.
- Nenhum laboratório apresentou valores médios entre as linhas azul e vermelha (valores entre 245,05 e 253,13 $\mu\text{mol/mol}$ e entre 285,45 e 293,53 $\mu\text{mol/mol}$).
- O laboratório PEP2.3/61 apresentou valor médio fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas (abaixo de 245,05 $\mu\text{mol/mol}$ e acima de 293,53 $\mu\text{mol/mol}$, definidos por $y_{\text{ref}} \pm 3 \cdot s_{\text{ref}}$).

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, expressa através do índice z (equação 1), é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Valores do índice z obtidos pelos laboratórios participantes

Código do Laboratório	z-score
PEP2.3/05	0,34
PEP2.3/10	0,48
PEP2.3/11	0,30
PEP2.3/28	-0,26
PEP2.3/29	0,72
PEP2.3/33	-0,25
PEP2.3/35	-1,65
PEP2.3/44	0,12
PEP2.3/61	63,87
PEP2.3/74	0,24
PEP2.3/92	0,50

Como pode ser observado na Tabela 3 somente 1 (um) laboratório participante apresentou resultado insatisfatório (PEP2.3/61), os demais participantes apresentaram resultados satisfatórios.

A Figura 2 apresenta a representação gráfica do z-score, contudo o laboratório de código PEP2.3/61, apresenta um valor muito distante dos encontrados para os demais laboratórios participantes.

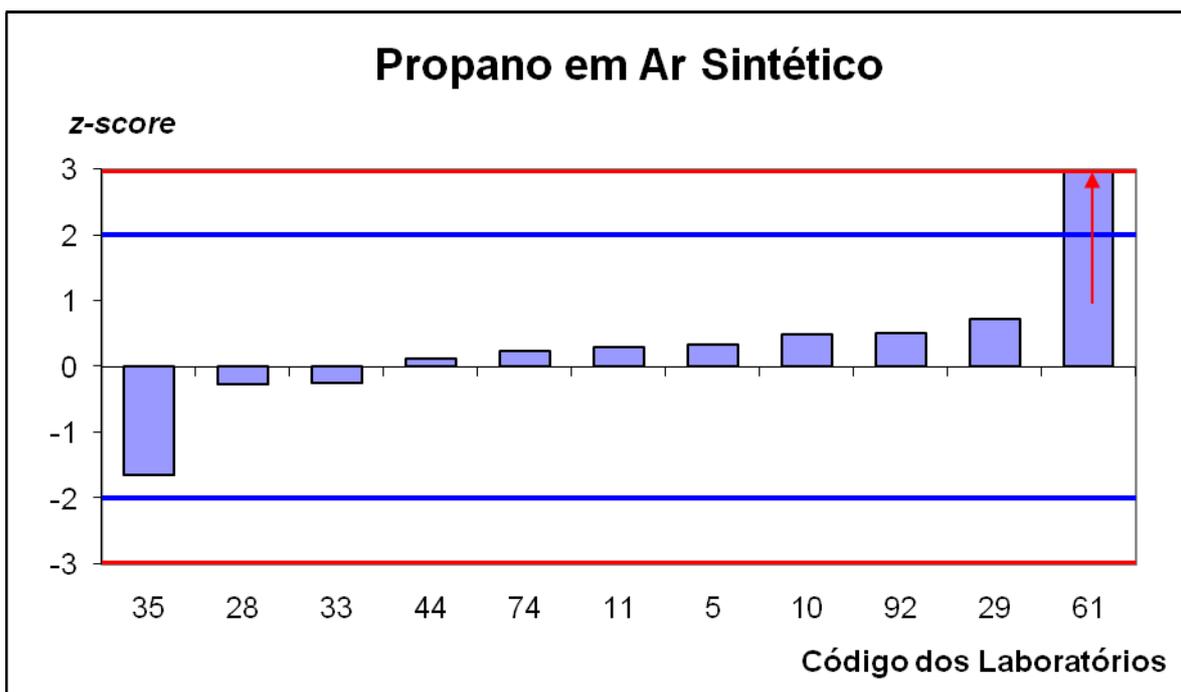


Figura 2: Representação gráfica do z-score

A Figura 3 apresenta o gráfico que ilustra a comparação dos resultados dos laboratórios com o valor de referência, incluindo os valores da estimativa de incerteza de medição de cada laboratório (usada como fornecida pelos laboratórios).

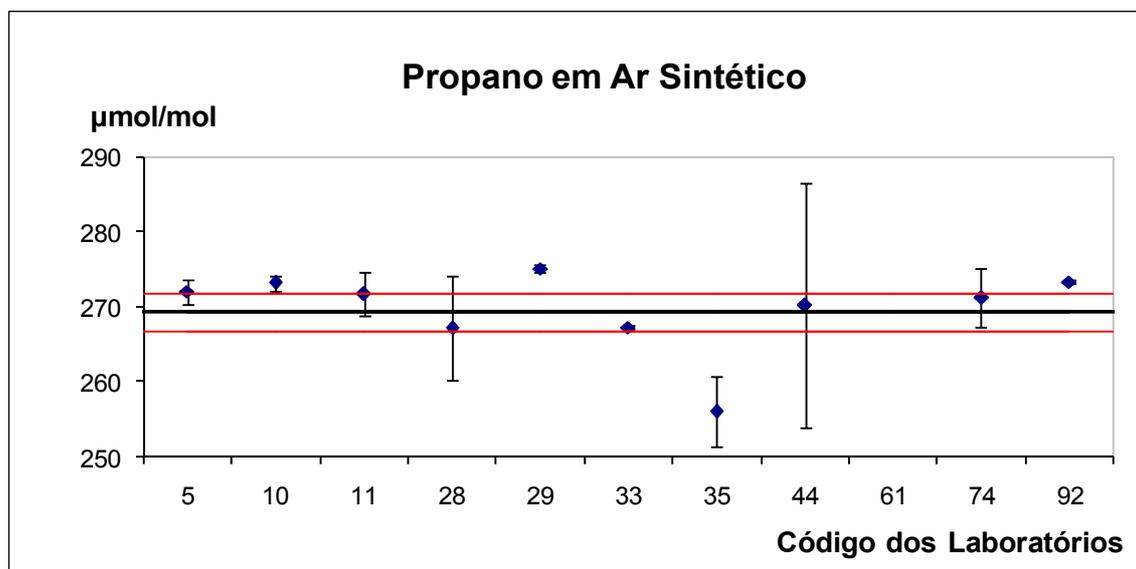


Figura 3: Comparação dos resultados com o valor de referência

Neste ensaio não foi feita a avaliação de metodologia para estimativa da incerteza de medição, porém alguns laboratórios apresentaram estimativas da incerteza de medição que não refletem a realidade do processo, pois como pode ser visto no gráfico mostrado na Figura 3, a incerteza de

medição de alguns laboratórios é menor que a incerteza do material de referência utilizado no ensaio. O gráfico não contempla o laboratório de código PEP2.3/61.

8. Conclusão

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão apresentado na Figura 1 demonstrou que as médias dos valores reportados por cada laboratório não apresentavam uma dispersão muito acentuada em relação ao valor de referência, exceto o valor reportado pelo laboratório PEP2.3/61, que foi considerado insatisfatório. Uma das possíveis causas para este resultado insatisfatório pode ter sido o envio, por parte do laboratório, dos resultados de medição com base em metano e não em base propano.

O EP é uma ferramenta da qualidade que tem, dentre outras funções, a identificação de diferenças interlaboratoriais. Porém, a avaliação tem caráter pontual, cabendo uma análise crítica por parte do laboratório sobre seus resultados, sendo que toda a experiência laboratorial deve ser considerada.

Deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP, pois além de ser uma forma de aperfeiçoamento, proporciona ao laboratório uma ferramenta para monitorar seus procedimentos de análises utilizados na rotina, apresentando controle de suas medições, tornando-o capaz de produzir medições resultados com confiabilidade. Desta forma, o laboratório deve se conscientizar da importância em continuar participando de EP, a fim de garantir a melhoria de seus resultados e a confiabilidade de suas medições.

9. Laboratórios Participantes

Treze laboratórios se inscreveram nesta rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases e onze enviaram os resultados.

A tabela 4 apresenta a lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa.

Tabela 4: Lista dos laboratórios participantes

Instituição
Delphi Automotive Systems do Brasil Ltda Engine Dyno Laboratory – EDL
Delphi Automotive Systems do Brasil Ltda Laboratório de Emissões Veiculares
Fiat Automóveis S/A – Filial Mecânica Laboratório de Emissões e Consumo – FA Powertrain Ltda
Ford Motor Company Brasil Ltda Campo de Provas de Tatuí - Laboratório de Emissões
General Motors do Brasil Ltda Laboratório de Emissões do Campo de Provas da Cruz Alta
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento LEME - Laboratório de Emissões Veiculares
LINDE Gases Ltda - Laboratório de Gases Especiais
Petróleo Brasileiro S.A. Laboratório de Ensaio Veiculares – CENPES
Robert Bosch Ltda Laboratório de Emissões Veiculares da RBLA
UMICORE BRASIL LTDA CTEV
Volkswagen do Brasil Ltda Laboratório de Emissões Veiculares – CLF 0027

- ➔ Total de participantes: 11 laboratórios
- ➔ O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

A identidade dos participantes em relação aos resultados da comparação é confidencial, sendo apenas do conhecimento da organização deste ensaio. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios.

10. Referências Bibliográficas

- ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999: Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência.
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br