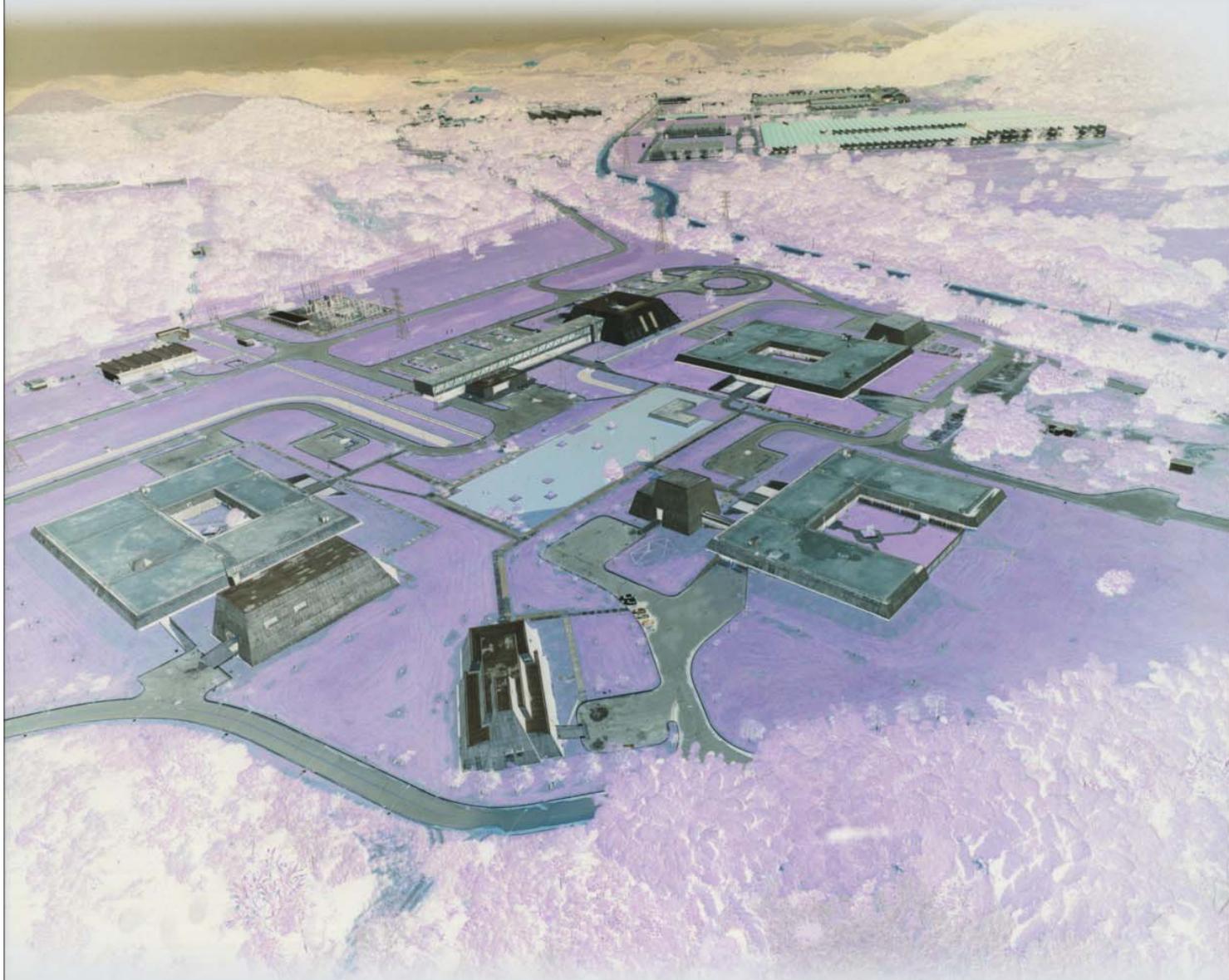


Relatório Final do Ensaio de Proficiência para
Análise de Composição de Mistura de Gases
2ª Rodada – Dióxido de Carbono em Nitrogênio



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 – 2ª RODADA – DIÓXIDO DE CARBONO EM NITROGÊNIO**

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: 10/08/2007 a 25/08/2008

25/Agosto/2008

SUMÁRIO

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

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 – 2ª rodada – Dióxido de Carbono em Nitrogênio, promovido pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro).

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 dióxido de carbono;
- Identificar diferenças interlaboratoriais;
- Fornecer confiança adicional aos clientes dos laboratórios envolvidos;
- Atender os requisitos necessários para acreditação/manutenção da acreditação dos laboratórios.

2. Item de Ensaio

Neste ensaio de proficiência foi utilizada uma mistura de dióxido de carbono em nitrogênio balanço, com composição nominal de 2 % mol/mol de CO₂ em N₂. Esta mistura foi produzida pela empresa de gases especiais White Martins através do método gravimétrico e adquirida pelo Inmetro.

3. Valor Designado

A Divisão de Metrologia Química, através do seu Laboratório de Análise de Gases (Labag), foi responsável pela certificação do valor de referência deste ensaio. Para garantia da estabilidade da mistura durante o ensaio, a mesma foi analisada antes e depois de ser enviada a todos os laboratórios participantes. A Tabela 1 apresenta a composição da mistura utilizada.

Tabela 1: Características da mistura

Fabricante	Número do cilindro	Valor certificado Labag %mol/mol	Incerteza Expandida Labag %mol/mol
White Martins	422827	1,803	0,014 (<i>k</i> = 2)

4. 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.

5. 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	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média (%mol/mol)	U_{exp} (k=2) (%mol/mol)
PEP2.2/03	1,802	1,804	1,803	1,803	1,803	1,803	0,034
PEP2.2/13	1,810	1,810	1,810	1,810	1,810	1,810	0,15
PEP2.2/15	1,800	1,800	1,806	1,803	1,808	1,803	0,030
PEP2.2/20	1,806	1,806	1,804	1,802	1,804	1,804	0,0097
PEP2.2/38	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85	0,134
PEP2.2/41	1,814	1,813	1,813	1,813	1,819	1,815	0,057
PEP2.2/43	1,808	1,809	1,808	1,809	1,810	1,8088	0,0314
PEP2.2/46	1,58	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	3,2724
PEP2.2/51	1,819	1,818	1,818	1,819	1,818	1,818	0,048
PEP2.2/57	1,7792	1,7796	1,7797	1,7781	1,7780	1,779	0,004
PEP2.2/58	1,798194	1,798373	1,79776	1,798536	1,798505	1,798274	0,3984
PEP2.2/59	1,822	1,820	1,821	1,822	1,821	1,821	0,109
PEP2.2/89	1,80	1,81	1,81	1,81	1,80	1,81	0,01

Onde:

U_{exp} é a incerteza expandida

k é o fator de abrangência

6. 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 (1,803 %mol/mol)

y_i resultado do laboratório i

s_{ref} desvio padrão aceitável (baseado em um coeficiente de variação de 2%)

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. O valor de referência, y_{ref} , foi 1,803 %mol/mol e o desvio padrão aceitável, baseado em um CV de 2%, foi de 0,036 %mol/mol.

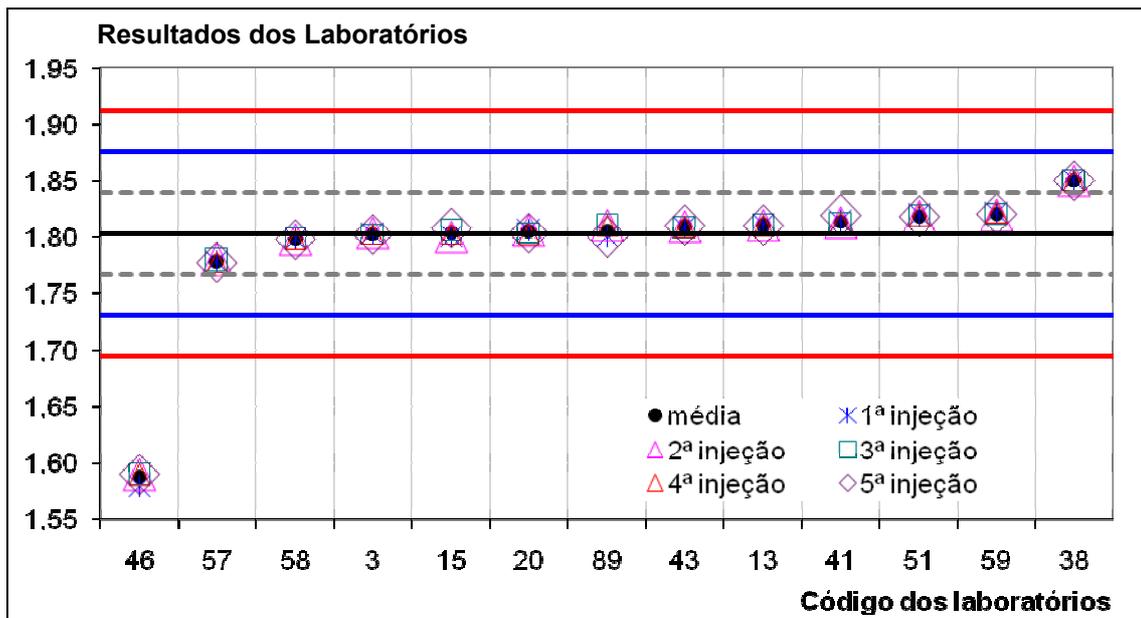


Figura 1. Dispersão dos valores de cada laboratório participante

Através do gráfico, pode-se concluir que:

- As linhas azuis definem o intervalo entre 1,731 e 1,875 %mol/mol, isto é, $Y_{ref} \pm 2 \cdot s_{ref}$. Todos os laboratórios apresentaram valores médios neste intervalo, com exceção do laboratório de código PEP2.2/46.
- Nenhum laboratório apresentou valores médios entre as linhas azul e vermelha (valores entre 1,695 e 1,731 %mol/mol e entre 1,875 e 1,911 %mol/mol).
- Dos laboratórios, 1 (um) apresentou valor médio fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas (abaixo de 1,695 %mol/mol e acima de 1,911 %mol/mol, definidos por $Y_{ref} \pm 3 \cdot s_{ref}$).

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
PEP2.2/03	0,00
PEP2.2/13	0,19
PEP2.2/15	0,01
PEP2.2/20	0,04
PEP2.2/38	1,30
PEP2.2/41	0,32
PEP2.2/43	0,16
PEP2.2/46	-5,96
PEP2.2/51	0,43
PEP2.2/57	-0,67
PEP2.2/58	-0,13
PEP2.2/59	0,50
PEP2.2/89	0,08

De acordo com os resultados do índice z, pode-se dizer que apenas o laboratório PEP2.2/46 apresentou resultado insatisfatório, sendo os demais resultados classificados como satisfatórios.

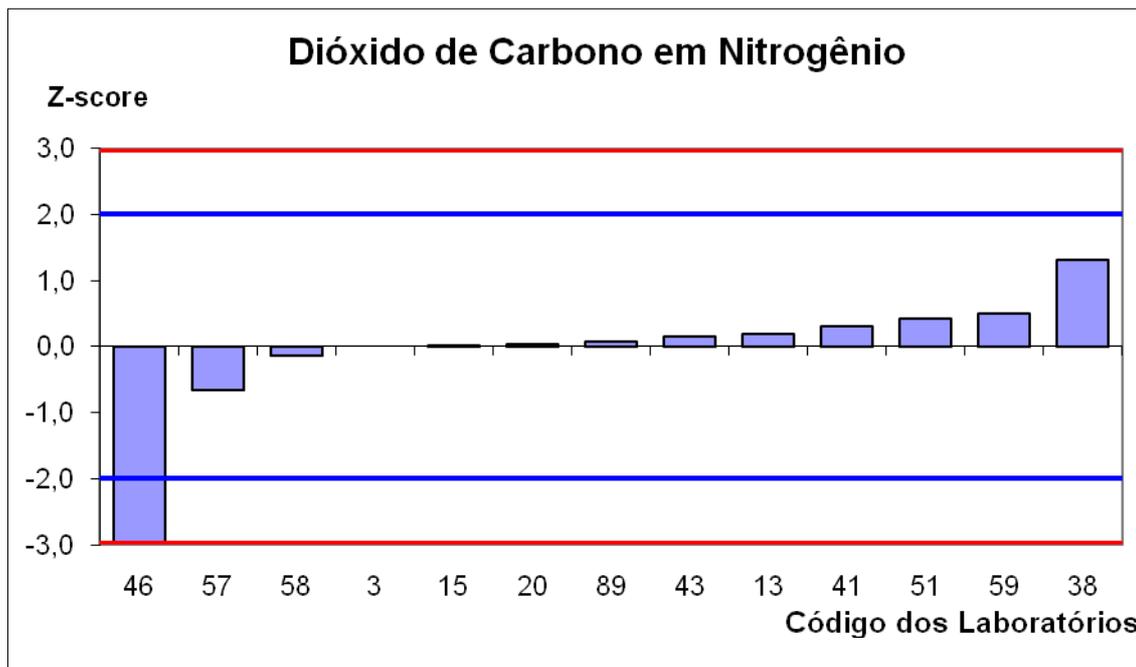


Figura 2: Representação gráfica do z-score

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). 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, como mostrado no gráfico da Figura 3.

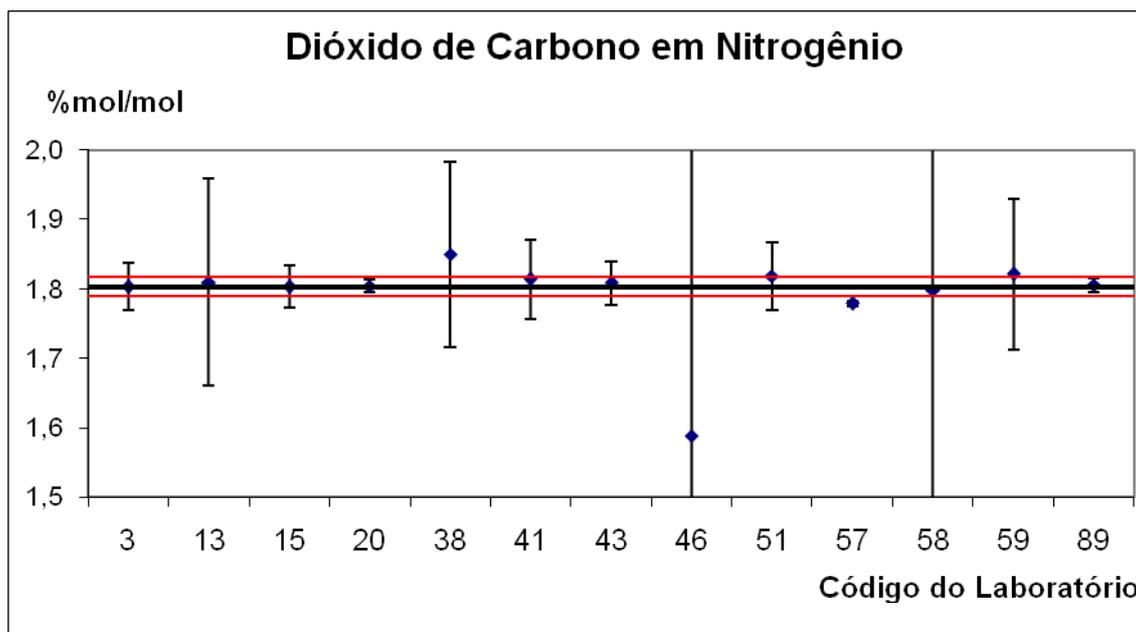


Figura 3: Comparação dos resultados com valor de referência

7. Conclusão

De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão apresentado na Figura 1 demonstrou que as medias dos valores reportados por cada laboratório não apresentavam uma dispersão muito acentuada em relação ao valor de referência, exceto o valor reportado pelo laboratório PEP2.3/46, que foi considerado insatisfatório.

Uma das possíveis causas para o desempenho insatisfatório do laboratório pode ser o uso de padrão único de calibração com concentração distante do valor certificado (amostra analisada). Neste caso o laboratório deve realizar uma análise crítica para verificação das possíveis falhas.

Analisando-se os dados reportados pelos laboratórios participantes, pode-se observar uma boa concordância entre os resultados apresentados e o valor certificado, refletindo no cálculo do valor do índice z. Todos os laboratórios tiveram seus resultados analisados e apenas um deles apresentou resultado insatisfatório (PEP2.2/46) e os demais satisfatórios.

Como discutido na 1ª rodada do EP de análise de composição de mistura de gases, alguns laboratórios poderiam rever seus cálculos de incerteza, haja visto que alguns laboratórios apresentam incertezas que não refletem a realidade do ensaio, como pode ser observado no gráfico da Figura 3.

Pode-se observar que os laboratórios de participantes da 2ª rodada do ensaio de proficiência para análise de composição de mistura de gases, organizado pelo Inmetro, apresentaram bom desempenho na execução de suas análises e que o EP se mostra uma excelente ferramenta para avaliação. Vale ressaltar que, devido ao bom desempenho, em rodadas futuras poderá ser usado um valor de Coeficiente de Variação mais restritivo (menor que 2%).

8. Laboratórios Participantes

Treze laboratórios se inscreveram nesta rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases e todos 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
Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental Laboratório de Veículos
Delphi Automotive Systems do Brasil Ltda Laboratório de Motores
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
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC Laboratório de Emissões Veiculares – LEV
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: 13 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.

9. 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 Ensaio 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