

Relatório Final do Ensaio de Proficiência  
para Análise de Composição de Mistura de  
Gases - 6ª Rodada  
Monóxido de Carbono em Nitrogênio



Inmetro  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**PEP-Inmetro**

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DE MISTURA DE GASES – 6ª RODADA - MONÓXIDO DE CARBONO EM NITROGÊNIO

Período de inscrição: 01/09/14 a 19/09/14

## RELATÓRIO FINAL N° 003/15

### ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - 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-inmetro@inmetro.gov.br

### COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/Dicep)  
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep) - Coordenador PEP-Inmetro  
Cristiane Rodrigues Augusto (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Viviane Silva de Oliveira Correa (Inmetro/Dimci/Dicep)

### COMITÊ TÉCNICO

Claudia Cipriano Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Cristiane Rodrigues Augusto (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)  
Luiz Henrique da Conceição Leal (Inmetro/Dplan/Dgcor)

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Item de Ensaio.....	3
2.1. Preparação do Item de Ensaio.....	3
2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio.....	4
3. Resultados dos Participantes.....	4
4. Avaliação de Desempenho.....	5
4.1. Erro Normalizado.....	5
5. Boxplot e Análise de Variância.....	7
6. Confidencialidade.....	9
7. Conclusões.....	10
8. Participantes.....	10
9. Referências Bibliográficas.....	11

## **1. Introdução**

Monóxido de carbono (CO) é um dos principais contaminantes presente no ar atmosférico, é um gás extremamente perigoso em altas concentrações e, em espaços confinados pode provocar doença súbita ou morte por asfixia. O material de referência para este tipo de medição é utilizado na calibração de monitores de gases que analisam a qualidade do ar, em instalações industriais e em ambientes confinados, de modo assegurar a saúde do trabalhador.

Para um laboratório ser considerado competente é necessário que demonstre sua capacidade de medição e assegure a rastreabilidade e confiabilidade de seus resultados. A participação de laboratórios em ensaios de proficiência (EP) tem por finalidade a avaliação do seu desempenho. Com isso, os resultados obtidos servem para identificar fontes de erro do laboratório, verificando a qualidade das atividades desenvolvidas, assim como se constituem em uma ferramenta de melhoria e possibilitam a tomada de ações corretivas ou preventivas, sendo um dos itens necessários para a acreditação de ensaios pela norma NBR ISO/IEC 17025 [1].

Este EP teve como objetivo:

- Determinar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto;
- Identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza;
- Contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios;
- Contribuir para a melhoria contínua das técnicas de medição de cada laboratório.

Este relatório apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases – 6ª Rodada - Monóxido de Carbono em Nitrogênio.

## **2. Item de Ensaio**

Os itens de ensaio foram cilindros de 5 L lacrados contendo uma mistura de monóxido de carbono em nitrogênio, com valor de concentração certificado na faixa nominal de 100  $\mu\text{mol/mol}$ . Cada participante recebeu 1 (um) cilindro para a realização das medições.

### **2.1. Preparação do Item de Ensaio**

A produção dos materiais de referência certificados gasosos, denominados por misturas gasosas padrão primário, é realizada através de procedimentos baseados na Norma ISO 6142:2001 [2] onde estes padrões gasosos são produzidos através do método gravimétrico, em cilindros previamente tratados. O Inmetro, através do Laboratório de Análise de Gases (Lanag), produziu os itens de ensaio e atribuiu os valores de referência utilizados neste EP.

## 2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

Para este tipo de material, o estudo da homogeneidade não é aplicável, já que cada item é produzido separadamente.

O Inmetro analisou os cilindros, com o objetivo de verificar se as misturas de monóxido de carbono em nitrogênio iriam manter-se estáveis, ou seja, se a composição dos cilindros não iria se alterar ao longo deste ensaio de proficiência. Desta forma, o Inmetro analisou os cilindros antes do envio dos mesmos para os laboratórios participantes deste EP e após o retorno destes ao Inmetro, e comprovou que não houve mudança significativa na composição das misturas contidas nos cilindros.

A Tabela 1 apresenta a composição da mistura utilizada.

Tabela 1 - Características da mistura

Fabricante	Número do cilindro	Valor de Referência Lanag $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza Expandida Lanag $\mu\text{mol/mol}$
Inmetro	D247520	100,1	1,0 ( $k = 2$ )
Inmetro	D751969	100,3	1,0 ( $k = 2$ )
Inmetro	D543640	100,0	1,0 ( $k = 2$ )
Inmetro	D543654	100,1	1,0 ( $k = 2$ )

## 3. Resultados dos Participantes

Os participantes deveriam realizar os ensaios conforme métodos rotineiros de medição e enviar o Formulário de Registro de Resultados contendo o total de 21 medições realizadas em 3 dias (consecutivos ou não), sendo 7 medições em cada dia.

Na Tabela 2 são apresentados o valor médio das 21 medições, a combinação das incertezas informadas de cada dia de medição (raiz da soma quadrática das incertezas) e o fator de abrangência. **Cada laboratório está identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação.**

Tabela 2 – Resultados dos participantes.

Código do Laboratório	Média das Medições ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Combinação das incertezas ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Fator de Abrangência ( $k$ )
10	100,22	0,54	2
33	100,30	3,12	2
64	100,52	5,83	2
97	100,05	4,01	2

#### 4. Avaliação de Desempenho

Para os laboratórios acreditados ou em fase de acreditação foi utilizado o erro normalizado ( $E_n$ ) para a avaliação de desempenho, já que eles devem informar a incerteza expandida ( $U$ ) de suas medições e o fator de abrangência ( $k$ ). Para os demais laboratórios seria utilizado o índice  $z$  ( $z$ -score) para a avaliação de desempenho, porém nenhum participante se enquadrou neste critério. Tanto o erro normalizado ( $E_n$ ) quanto o índice  $z$  estão descritos no Anexo B da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 [3].

##### 4.1. Erro Normalizado

Este parâmetro serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado, levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 1.

$$E_{ni} = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

Onde:

$y_i$ : é a média das medições do  $i$ -ésimo participante;

$y_{ref}$ : é o valor designado deste EP, que foi considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência (Lanag/Dquim/Inmetro);

$U_i$ : é a combinação das incertezas de  $y_i$  obtidas pelo  $i$ -ésimo participante;

$U_{ref}$ : é o valor da incerteza expandida de  $y_{ref}$  obtida pelo (Lanag/Dquim/Inmetro);

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|E_n| \leq 1,0$  indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

$|E_n| > 1,0$  indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

Os resultados da avaliação de desempenho dos participantes são apresentados na Tabela 3 e nas Figuras 1, 2, 3 e 4.

Tabela 3 - Valores do erro normalizado.

Código do Laboratório	$E_n$
10	0,2
33	0,1
64	0,04
97	-0,01

Com base nos valores apresentados na Tabela 3, a avaliação de desempenho demonstrou que todos os participantes apresentaram resultados satisfatórios. Cabe salientar que o erro normalizado é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório participante fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

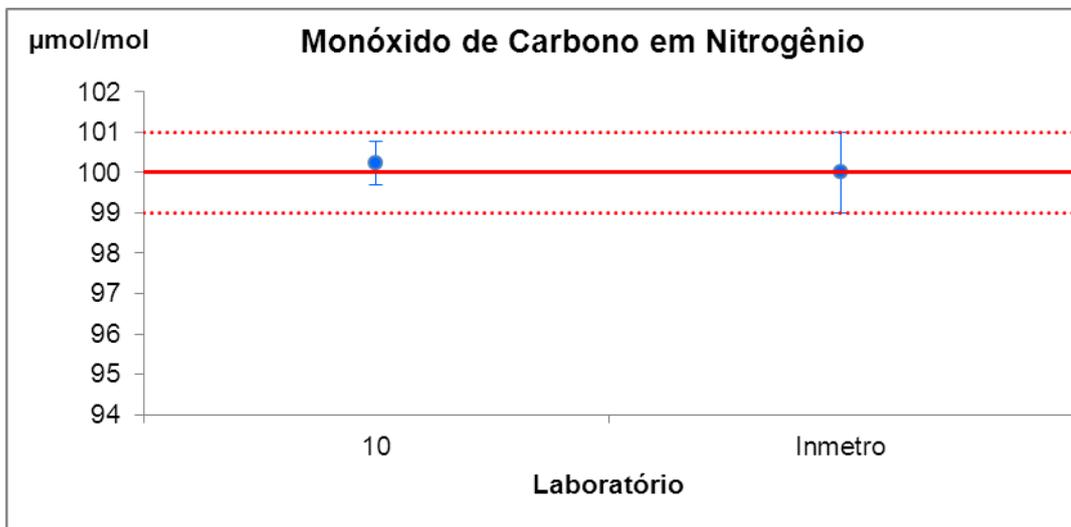


Figura 1 – Desempenho do participante de código 10.

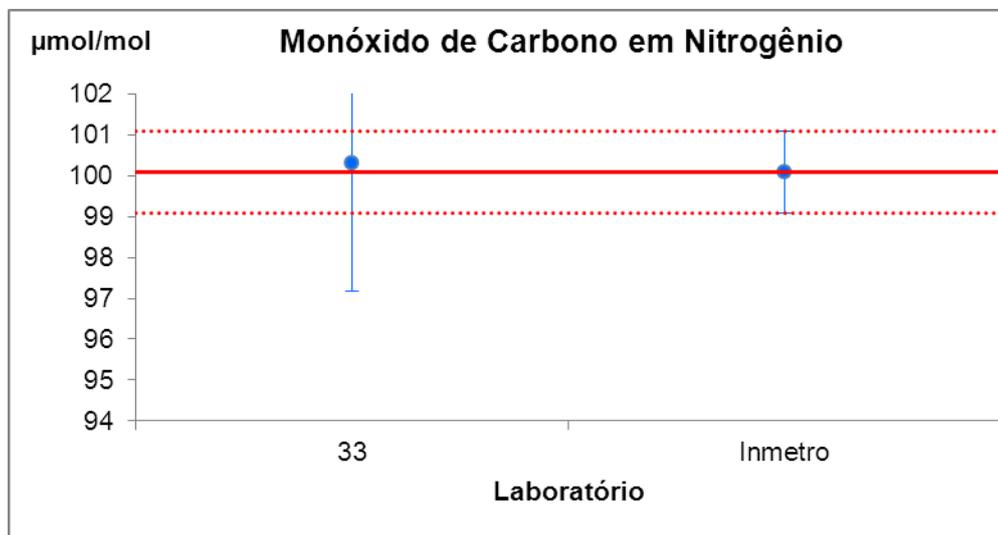


Figura 2 – Desempenho do participante de código 33.

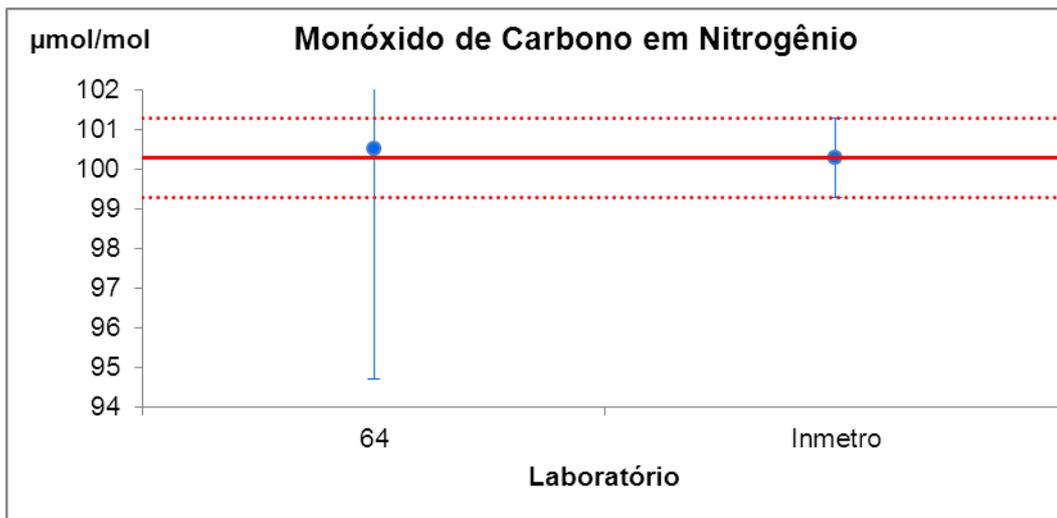


Figura 3 – Desempenho do participante de código 64.

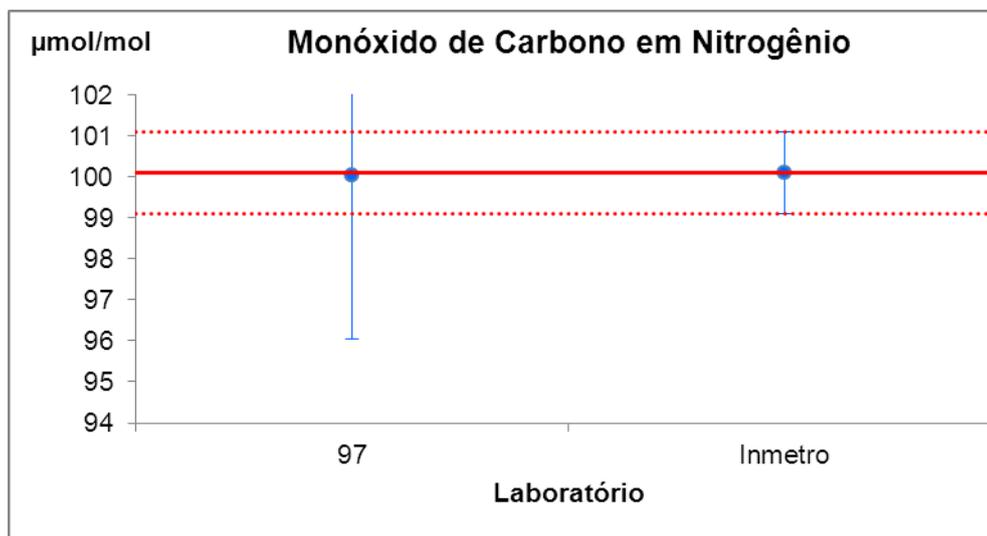


Figura 4 – Desempenho do participante de código 97.

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 são apresentados o valor médio das medições e a combinação das incertezas comparadas com o valor do Inmetro e sua incerteza para cada cilindro. A linha contínua do gráfico representa o valor de referência (Ref) e as linhas pontilhadas representam os limites do valor de referência ( $Ref \pm U$ ).

## 5. Boxplot e Análise de Variância

Embora não previstos no protocolo, foram incluídos na análise dos resultados dos participantes outros métodos para avaliar a consistência dos resultados dos laboratórios em dias diferentes.

Para visualização dos dados, foi construído o gráfico boxplot. Este gráfico, também conhecido como “diagrama de caixa” é útil para análise visual da distribuição de um conjunto de dados [4]. Sua construção depende basicamente de cinco medidas, as quais definem o formato da caixa. São elas:

1º quartil (Q1), 3º quartil (Q3), mediana (Q2), valor mínimo (LI) e valor máximo (LS). Estes últimos são calculados de acordo com as equações (2) e (3) a seguir:

$$LI = Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1) \tag{2}$$

$$LS = Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1) \tag{3}$$

A Figura 5 apresenta os gráficos de Boxplot dos valores médios fornecidos por cada um dos laboratórios.

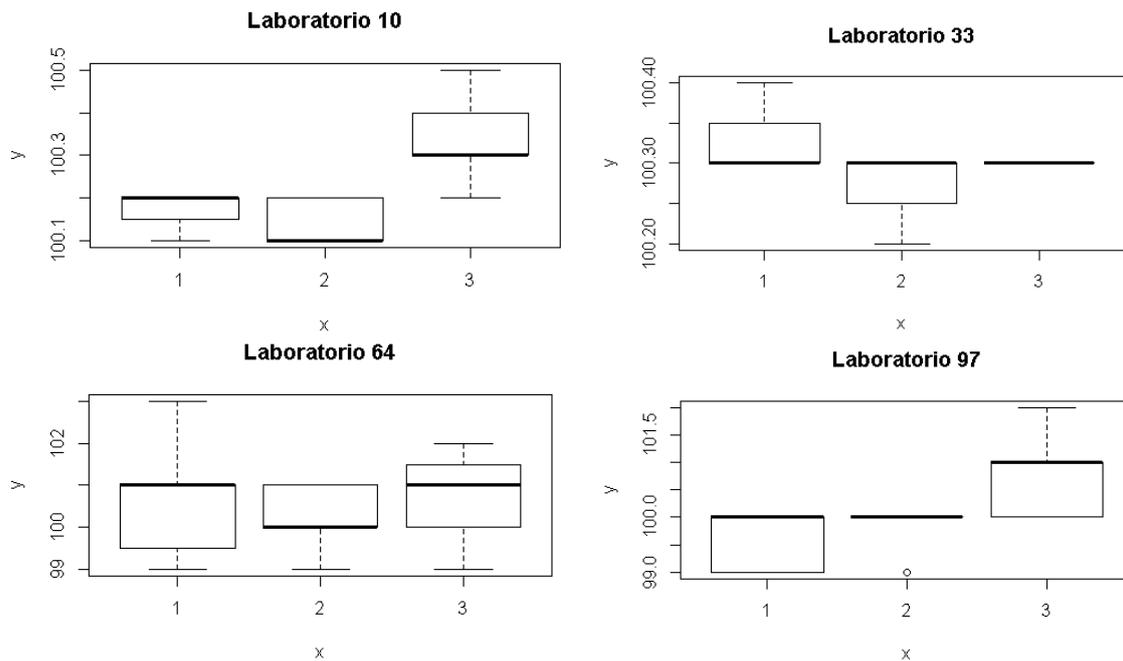


Figura 5 – Boxplot para cada participante.

O eixo x corresponde aos três dias de medição e o eixo y são valores da concentração ( $\mu\text{mol/mol}$ ). Os valores destacados nas extremidades, isto é, ou acima do LS, ou abaixo do LI, são considerados *outliers* ou valores discrepantes. Pela figura é possível observar que, exceto para o laboratório 64, todos os demais apresentam aparente variabilidade de acordo com o dia de medição. Dentre eles, os laboratórios 10 e 97 aparentam maior diferença, uma vez que a linha no meio da caixa (mediana) varia consideravelmente entre os dias, ao contrário do laboratório 33 e, com menor efeito, do 64.

A fim de verificar se existe diferença estatisticamente significativa nas medições de cada laboratório segundo o dia, aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis [5]. Este é um teste não-paramétrico alternativo à convencional análise de variância (tabela ANOVA), utilizado em casos onde há desvios à hipótese de normalidade.

O objetivo principal do teste de Kruskal-Wallis é testar se três ou mais amostras independentes foram selecionadas a partir de populações com a mesma distribuição o que, nesse caso, é equivalente a

testar se há diferença estatisticamente significativa entre os dias de medição (amostras independentes). Este teste é baseado nas seguintes hipóteses:

H<sub>0</sub>: não há diferença nas distribuições das populações.

H<sub>a</sub>: há diferença nas distribuições das populações.

A estatística do teste é dada pela seguinte equação:

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \left( \frac{R_1^2}{n_1} + \frac{R_2^2}{n_2} + \dots + \frac{R_k^2}{n_k} \right) - 3 \left( \frac{N+1}{k} \right) \quad (4)$$

Onde:

$n_i$  é número de repetições de cada laboratório;

N é o número total de laboratórios;

$R_i$  é a soma dos postos para cada laboratório;

H a estatística de Kruskal-Wallis.

De posse dos dados, aplicou-se o teste separadamente a cada laboratório, produzindo assim 4 análises separadamente. Na tabela a seguir encontram-se as estatísticas de cada teste bem como o  $p$ -valor associado ao mesmo.

Tabela 4 - Valores do teste de Kruskal-Wallis.

Laboratório	Estatística do Teste	$p$ -valor
10	13,045	0,0015
33	5,7143	0,0574
64	0,5856	0,7462
97	9,2378	0,0099

Assim, ao nível de 95% de confiança, encontrou-se diferença estatisticamente significativa entre as medições de diferentes dias para os laboratórios 10 e 97, uma vez que os  $p$ -valores foram inferiores ao nível de significância previamente estipulado de 5%. Já para os laboratórios 33 e 64 conclui-se que não existe diferença entre os dias (as medições não diferem entre os dias).

## 6. Confidencialidade

Cada laboratório foi identificado por código individual que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação no EP. Este código foi utilizado como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser

utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido no item 4.10.4 da ABNT ISO/IEC 17043:2011, em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

## **7. Conclusões**

Todos os participantes apresentaram resultado satisfatório no EP. O objetivo de determinar o desempenho dos laboratórios para o ensaio proposto foi atingido.

Com base nas análises pelo boxplot e das variâncias recomenda-se aos participantes 10 e 97 estudarem seus procedimentos quanto a diferenças estatísticas significativas verificadas entre medições realizadas em diferentes dias. A incerteza expandida de medição declarada pelo participante de código 10 pode ter sido subestimada e o laboratório pode não ter considerado todas as fontes de incerteza aplicáveis. Sugere-se que o laboratório realize uma análise crítica do seu resultado.

O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP, por constituir uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições dos laboratórios, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade.

## **8. Participantes**

Foram recebidas oito fichas de inscrição para este EP. Um laboratório cancelou sua participação, dois não retiraram o item de ensaio no Inmetro e um não enviou seus resultados. Tivemos um total de quatro participantes nesta rodada, sendo todos laboratórios acreditados para o escopo deste EP.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do EP é apresentada na Tabela 4. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos participantes na apresentação dos resultados.

Tabela 4: Participantes do EP.

Instituição	
1.	Almont do Brasil Importação Comércio e Representação Ltda
2.	Air Liquide Brasil Ltda Laboratório Alphagaz
3.	MSA do Brasil Equipamentos e Instrumentos de Segurança Ltda LCI - Laboratório de Calibração de Instrumentos - MSA
4.	Linde Gases Ltda Laboratório de Gases Especiais

Total de participantes: 4

## 9. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR 17025:2005 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 2a Edição, 2005.
- [2] ISO 6142:2001 Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method.
- [3] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaio de proficiência.
- [4] Benjamini, Y. (1988). *Opening the Box of a Boxplot. The American Statistician* 42 (4): 257–262.
- [5] Corder, Gregory W.; Foreman, Dale I. (2009). *Nonparametric Statistics for Non-Statisticians*. Hoboken: John Wiley & Sons. pp. 99–105.
- [6] ISO 5725:1994 (E) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, 1994.
- [7] Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM 2008, do BIPM*. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.
- [8] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). 1ª Edição Luso – Brasileira.
- [9] ABNT ISO GUIA 35:2012, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação.



Programa de Ensaio da Proficiência do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - PEP-Inmetro  
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250-020  
Tel/Fax: +55 21 2679-9745 - [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br) - E-mail: [pep-inmetro@inmetro.gov.br](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br)