

A faint, light-colored line drawing of various laboratory instruments, including what appears to be a scale, a spectrophotometer, and other analytical equipment, is scattered across the background of the slide.

***Comparação interlaboratorial: uma ferramenta
para laboratórios de ensaios***

29 de novembro de 2005

Renata Martins Horta Borges
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

Organização Mundial do Comércio (OMC)

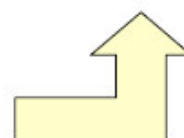
Mudanças nas relações comerciais entre países

↓
Proteção tarifária

Novas formas de protecionismo
Barreiras técnicas

Ativos estratégicos
- informação
- conhecimento técnico

Rodada de Tóquio (1973-1979)
Acordo sobre Barreiras Técnicas



NBR ISO/IEC 17.025

“Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibrações”

Laboratórios Acreditados

Pessoal gerencial e técnico com autoridade e recursos necessários para desempenhar suas tarefas

Sistema da Qualidade



Controle do processo de medição

Principal objetivo

Padrão internacional e único para atestar a competência dos laboratórios para realizarem ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem e facilitar a interpretação e a aplicação dos requisitos, evitando opiniões divergentes e conflitantes.

➔ Segundo o Inmetro, a adaptação de produtos, realização de ensaios e a obtenção de certificados para os diferentes países oneram a produção das empresas exportadoras numa faixa entre 2 e 10% de seus custos totais.

➔ Países desenvolvidos

- investimentos em metrologia: materiais de referência e serviços de calibração

- EUA e Japão 40 partes por milhão do PIB (equivalente a US\$ 300.000.000,00 são revertidos a infra-estrutura metrológica)

- Países da União Européia: investimento similar

- Em países como a China e a Coréia: investimento da ordem de 100 partes por milhão do PIB.

Fonte: Quinn, 2004

Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

- Implantação de métodos primários em áreas de interesse
- Produção e certificação de materiais de referência
- Coordenação de ensaios de proficiência
- Garantia da rastreabilidade metrológica
- Disseminação da cultura metrológica

Material de Referência Certificado (MRC)

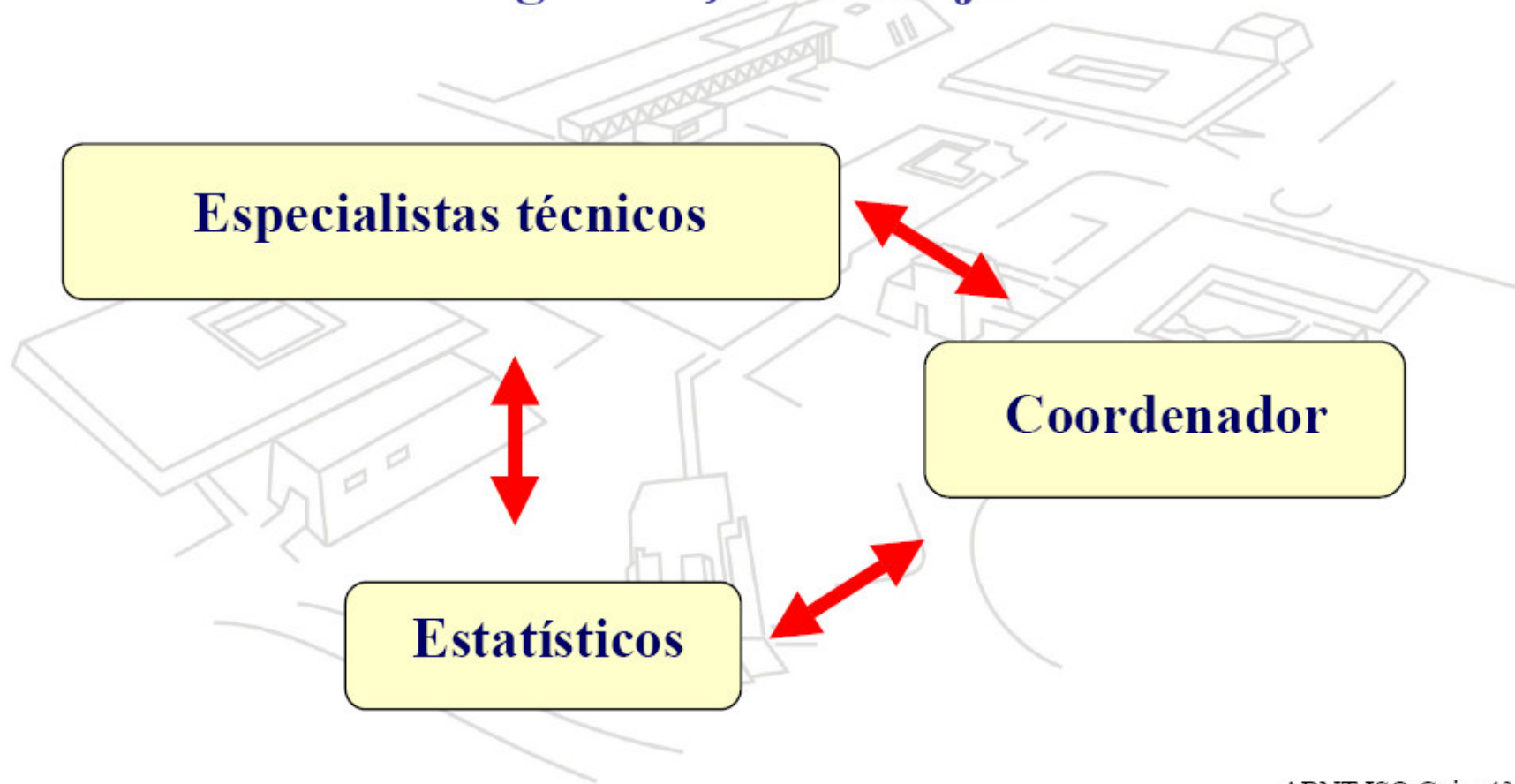
Material de referência, acompanhado por um certificado, com um ou mais valores de propriedades, e certificados por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, e cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido.

(VIM 6.14)

Comparações Interlaboratoriais

- fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório;
- identificar diferenças interlaboratoriais;
- determinar as características de desempenho de um método - geralmente conhecidas como métodos colaborativos;
- atribuir valores para materiais de referência e avaliar sua adequação para utilização em ensaios específicos ou procedimentos de medição.

Organização e Projeto



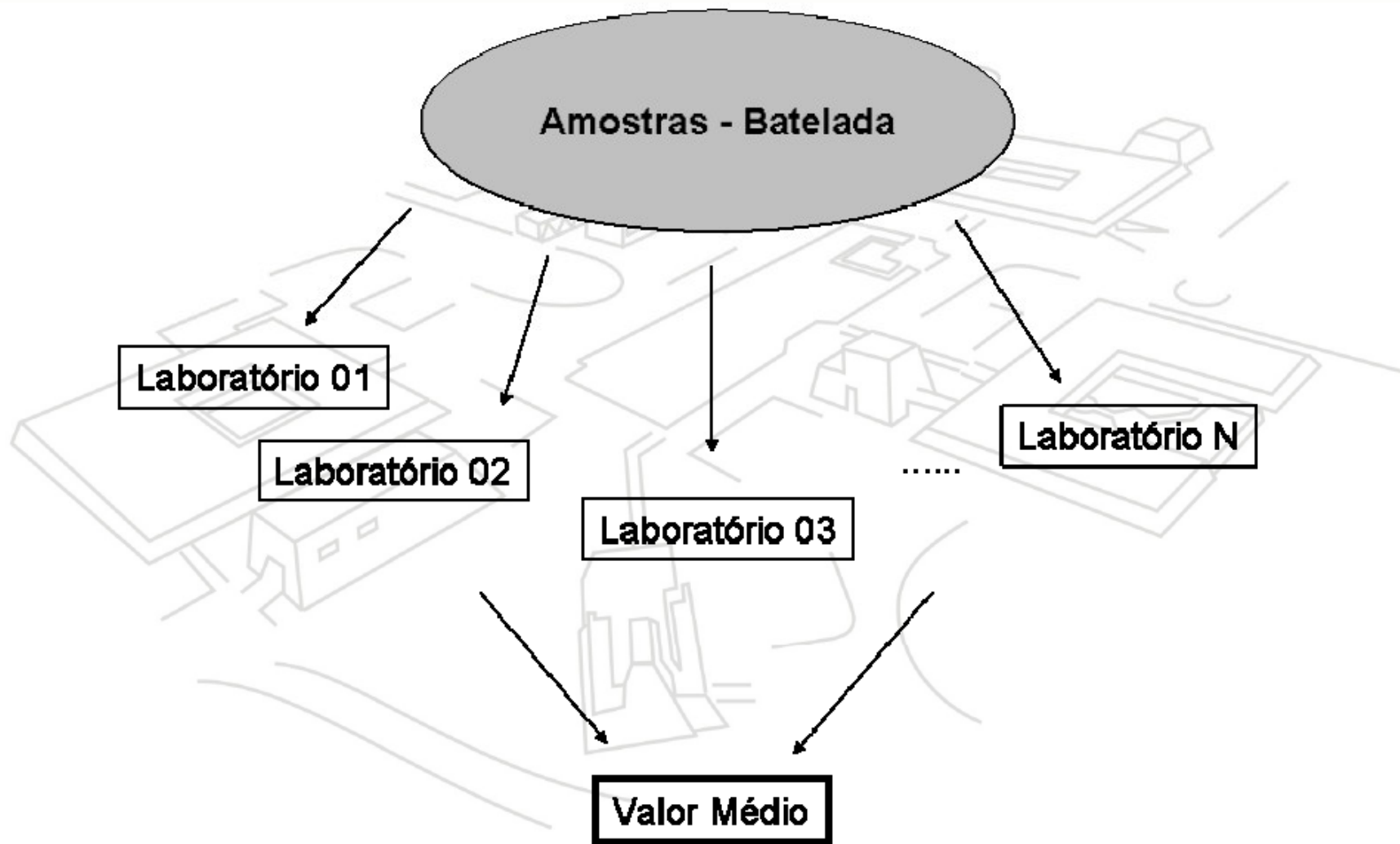
Organizador: Institute for Interlaboratory Studies - Dordrecht, the Netherlands

45 litros de Biodiesel foram disponibilizados por um fabricante alemão.

Etapa 1: Testes de homogeneidade

- garrafas de capacidade de 1000 mL e de 500 mL
- testes realizados de acordo com a ASTM 4052:02

	<i>Density @15°C</i>
sample 0336-1	0.8848
sample 0336-2	0.8848
sample 0336-3	0.8848
sample 0336-4	0.8847



Testes realizados pelos laboratórios participantes:

- Densidade
- Viscosidade a 40°C
- Ponto de fulgor
- Teor de água
- Teor de enxofre
- Resíduo de carbono
- Monoglicerídeos
- Diglicerídeos
- Triglicerídeo
- Glicerol livre
- Glicerol total
- Teor de éster total
- Número de iodo
- Sódio
- Potássio
- Fósforo
- Cálcio
- Magnésio

Determinação de valor de consenso

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^p n_i}$$

Variância relativa à repetitividade

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}$$

Variância entre laboratórios

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta}$$

Variância relativa à reprodutibilidade

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2$$

2. Checagem de valores "outliers" seguindo a ISO 5725-2

3. Avaliação de desempenho

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} \cdot CV}$$

onde y_{ref} representa o valor de referência, y_i o resultado do laboratório i . O coeficiente de variação aplicado no ensaio de proficiência pode ser previamente estabelecido pelo coordenador.

A interpretação do z-score é apresentada a seguir:

$z < 2$	Resultado Satisfatório
$2 < z < 3$	Resultado Questionável
$z > 3$	Resultado Insatisfatório

Pontos relevantes:

- 18 participantes submeteram 220 resultados. Foram observados 18 resultados “outliers”, representando apenas 8,2% dos resultados submetidos.

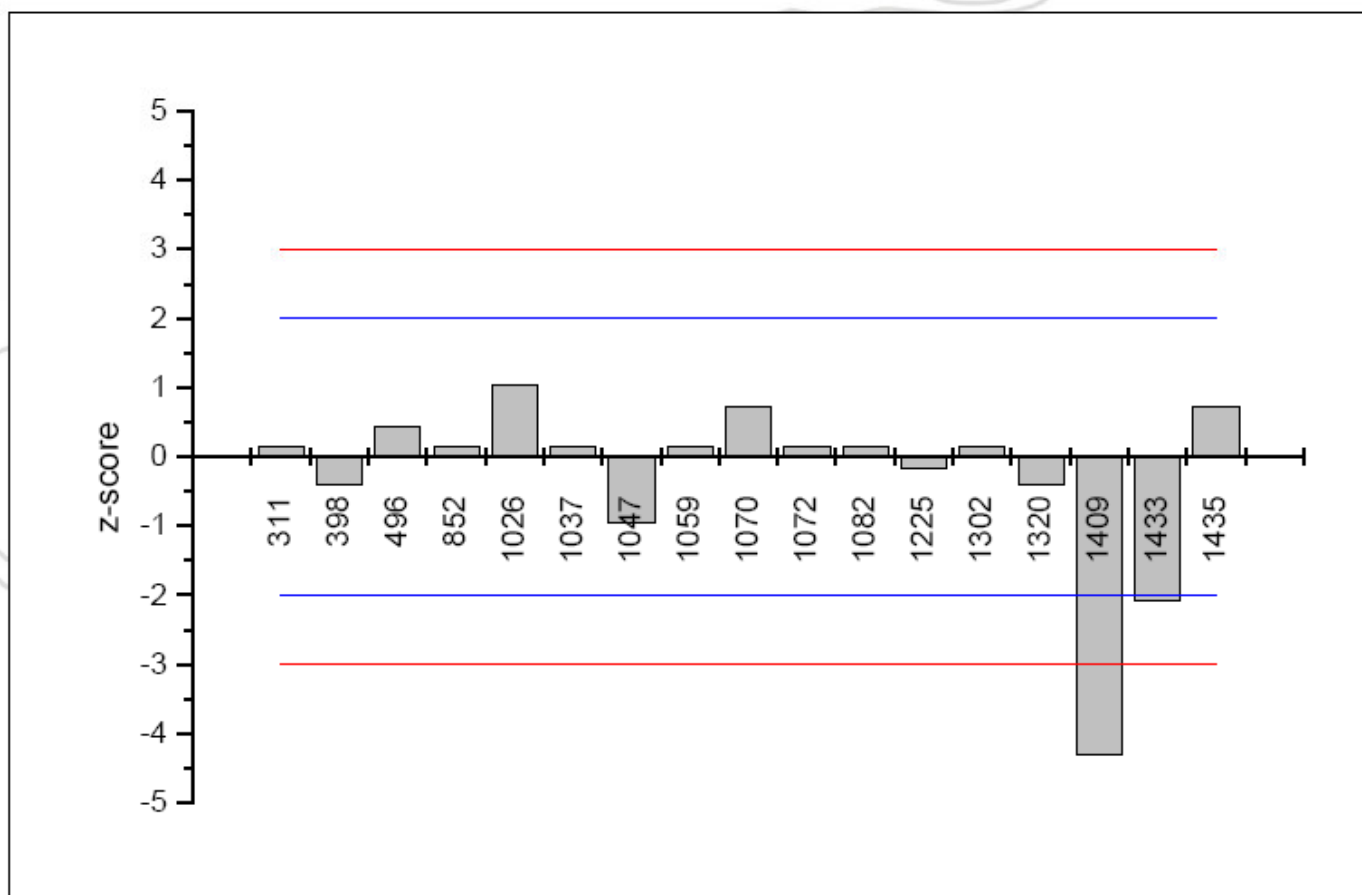
Determinação de densidade a 15°C (kg.L⁻¹):

lab	method	value	mark	Z(targ)	Remarks
311	D4052	0.8848		0.16	
398	EN3675	0.8847		-0.40	
496	ISO12185	0.88485		0.44	
592		----		----	
852	D4052	0.8848		0.16	
1026	D4052	0.88496		1.05	
1035		----		----	
1037	D4052	0.8848		0.16	
1047	ISO12185	0.8846		-0.96	
1059	ISO12185	0.8848		0.16	
1070	DIN51757	0.8849		0.72	
1072	D4052	0.8848		0.16	
1082	ISO12185	0.8848		0.16	
1092		----		----	
1225	D4052	0.88474		-0.18	
1302	ISO12185	0.8848		0.16	
1320	ISO12185	0.8847		-0.40	
1409	ISO3675	0.884	G(0.01)	-4.32	
1433	D4052	0.8844		-2.08	
1435	D4052	0.8849		0.72	

Painel Setorial BIODIESEL



Ministério do Desenvolvimento
Indústria e Comércio Exterior



Determinação de fósforo (mg.kg⁻¹)

lab	Method	value	mark	Z(targ)	Remarks
311	In house	<1		-4.59	
398	EN14107	<0.1		-11.71	
496	EN14107	<2.0		3.32	
592		----		----	
852		----		----	
1026	EN14107	1.11		5.06	
1035		----		----	
1037	PN-V-04030	0.503		-4.55	
1047	EN14107	1.7		14.39	
1059		----		----	
1070		----		----	
1072	D4927	<5	G(0.01)	27.05	
1082	In house	<1		-4.59	
1092	X-ray	<3		11.23	
1225		----		----	
1302	EN14107	<0.5		-8.55	
1320		----		----	
1409		----		----	
1433		----		----	
1435		----		----	

Determinação de éster total (%m/m)

lab	method	value	mark	Z(targ)	Remarks
311		----		----	
398	EN14103	96.229		0.69	
496	EN14103	98.70		3.03	
592		----		----	
852		----		----	
1026		----		----	
1035		----		----	
1037		----		----	
1047	EN14103	95.09		-0.39	
1059		----		----	
1070		----		----	
1072		----		----	
1082	EN14103	93.85		-1.56	
1092		----		----	
1225		----		----	
1302	EN14103	93.72		-1.68	
1320	In house	95.4		-0.09	
1409		----		----	
1433		----		----	
1435		----		----	

Determinação de glicerídeos (%m/m)

lab	method	Mono glyceride	mark	Z(targ)	Di glyceride	mark	Z(targ)	Tri glyceride	mark	Z(targ)
311		----			----			----		
398	EN14105	0.707		-0.05	0.342		-1.70	1.672		4.16
496	EN14105	0.777		0.84	0.398		-0.17	1.007		-1.72
592		----			----			----		
852		----			----			----		
1026		----			----			----		
1035		----			----			----		
1037	In house	0.564		-1.86	0.405		0.02	0.928		-2.42
1047		----			----			----		
1059		----			----			----		
1070		----			----			----		
1072		----			----			----		
1082	EN14105	0.662		-0.62	----			----		
1092		----			----			----		
1225		----			----			----		
1302	EN14105	0.845		1.70	0.472		1.85	1.20		-0.02
1320		----			----			----		
1409		----			----			----		
1433		----			----			----		
1435		----			----			----		
	normality	OK			OK			OK		
	n	5			4			4		
	outliers	0			0			0		
	mean (n)	0.7110			0.4043			1.2018		
	st.dev. (n)	0.10763			0.05324			0.33367		
	R(calc.)	0.3014			0.1491			0.9343		
	R(EN14105:01)	0.2212			0.1026			0.3164		

Estudo de caso – etano em amostra de gás natural

1. Estudo de homogeneidade do material a ser enviado aos participantes

Área	valor 1	valor 2	valor 3	valor 4	valor 5	Média	s	n
SC0443	1636551	1637095	1636370	1635628	1636501	1636429	526,476	5
SC1345	1636026	1636485	1636111	1635884	1636139	1636129	222,370	5
SC0451	1635950	1635860	1636182	1635806	1636153	1635990	170,139	5
SC0139	1635721	1635639	1635750	1635609	1635499	1635644	99,297	5
SC1617	1636115	1636138	1636643	1636243	1636045	1636237	237,918	5
SC1599	1636451	1637057	1637055	1637229	1636807	1636920	302,161	5
SC1291	1636891	1637296	1637706	1637797	1638198	1637578	500,059	5

Média total =	1636418	%
sr =	330	0,020
sbb =	628	0,038
sR =	709	0,043
p =	7	
Mediana =	1636237	
MAD =	428	0,026
AAD =	478	0,029

Painel Setorial BIODIESEL



Ministério do Desenvolvimento
Indústria e Comércio Exterior

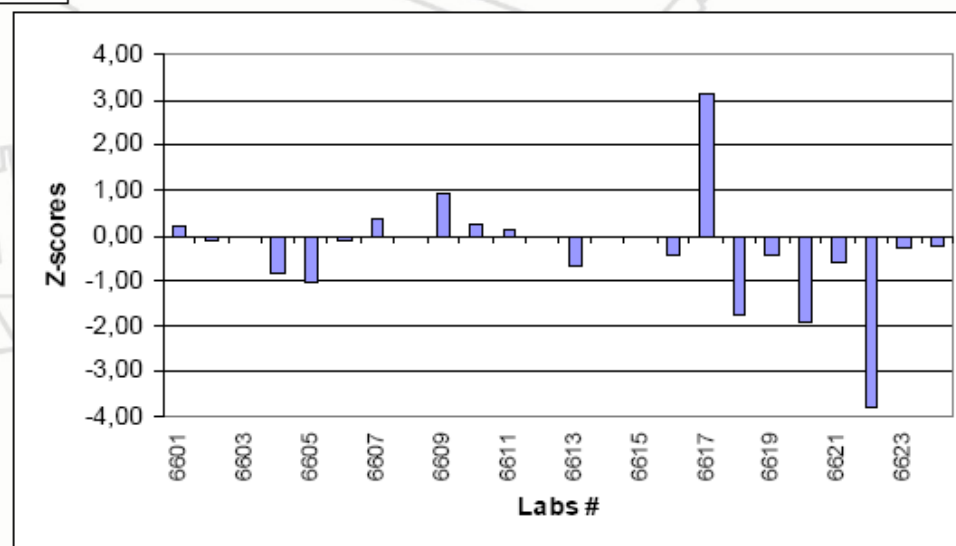
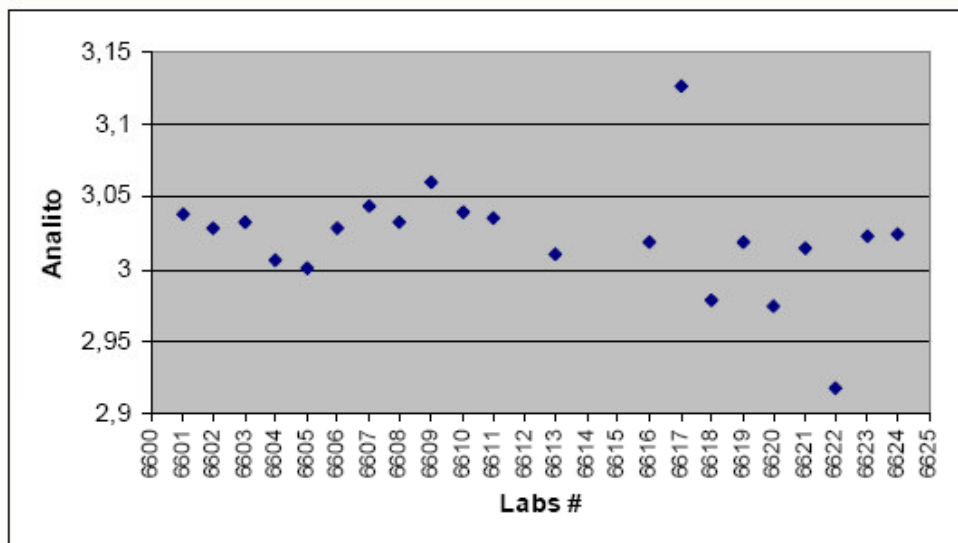
Desempenho dos laboratórios participantes

Cód. dos Labs.	média	desvpad	n	Diferença (%)	z-score
6601	3,038	0,0040	3	0,014	0,20
6602	3,029	0,0002	2	0,005	-0,10
6603	3,032	0,0080	3	0,008	0,00
6604	3,007	0,0015	3	0,017	-0,82
6605	3,001	0,0012	2	0,023	-1,02
6606	3,029	0,0009	6	0,005	-0,10
6607	3,043	0,0040	3	0,019	0,36
6608	3,032	0,0013	3	0,008	0,00
6609	3,060	0,0007	10	0,036	0,92
6610	3,040	0,0008	5	0,016	0,26
6611	3,035	0,0018	6	0,011	0,10
6612					
6613	3,011	0,0012	3	0,013	-0,69
6614					
6615					
6616	3,019	0,0010	3	0,005	-0,43
6617	3,127		1	0,103	3,13
6618	2,979	0,0260	8	0,045	-1,75
6619	3,019	0,0160	3	0,005	-0,43
6620	2,974	0,0130	5	0,050	-1,91
6621	3,014	0,0006	3	0,010	-0,59
6622	2,918	0,0014	2	0,106	-3,76
6623	3,023	0,0060	3	0,001	-0,30
6624	3,024	0,0050	5	0,000	-0,26

Painel Setorial BIODIESEL



Ministério do Desenvolvimento
Indústria e Comércio Exterior



- ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaios de Proficiência.
- ASTM E 826, Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa (1996).
- ISO 5725-1994 (E), "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results".
- ISO Guide 35 (Draft), "Certification of reference materials – General and statistical principles" (2003).
- Massart, DL., Vandeginste, BGM., Buydens, LMC., De Jong, S., Lewi, PJ. E Smeyers-Verbeke, J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier(1997).
- IUPAC / ISO / AOAC, "The harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories (technical report)", draft dated 17-03-2004.
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), 3a edição (2003).

Obrigada !

www.inmetro.gov.br

dquim@inmetro.gov.br

rmborges@inmetro.gov.br