

Relatório Final do Ensaio de Proficiência
para Análise de Composição de Mistura de
Gases - 7ª 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 - 7ª RODADA
MONÓXIDO DE CARBONO EM NITROGÊNIO**

Período de Realização: 30/04/18 a 01/08/19

RELATÓRIO FINAL Nº 005/2019

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Tecnologia - 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 – Telefone: (21) 2145-3002

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/GT-PEP)
Carla Thereza Coelho (Inmetro/Dimci/GT-PEP)
Cristiane Rodrigues Augusto Chelles Iglesias (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Andreia de Lima Fioravante (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Jose Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci/GT-PEP) - Coordenador PEP-Inmetro
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/GT-PEP)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dimqt)

COMITÊ TÉCNICO

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Jorge Koelliker Delgado – Centro Nacional de Metrología – CENAM (México)
Andreia de Lima Fioravante (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Claudia Cipriano Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dimqt)
Cristiane Rodrigues Augusto Chelles Iglesias (Inmetro/Dimci/Dimqt)

SUMÁRIO

1. Introdução	3
2. Materiais e Métodos.....	3
2.1. Preparação do Item de Ensaio	3
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	4
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes.....	4
2.3.1. Índice z	4
2.3.2. Erro Normalizado (En).....	5
3. Resultados e Discussão	5
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio.....	5
3.2. Resultados dos Participantes	6
3.2.1. Métodos Utilizados pelos Participantes.....	6
3.2.2. Resultados Reportados pelos Participantes	7
3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes	8
3.2.3.1. Índice z.....	8
3.2.3.2. Erro Normalizado	9
4. Confidencialidade	10
5. Conclusões	11
6. Participantes	11
7. Referências Bibliográficas	12

1. Introdução

No âmbito do projeto PTB-SIM-COPANT-IAAC "Promoção da inovação na economia verde através da inclusão de infra-estrutura de qualidade na América Latina e no Caribe", um projeto piloto foi lançado para aumentar a confiabilidade das medições de poluentes atmosféricos em centros urbanos.

Sob a liderança dos Institutos Nacionais de Metrologia (INM) do Brasil e do México, Inmetro e CENAM, foi iniciada uma cooperação entre os INM de diferentes países da América Latina e do Caribe e as autoridades competentes para monitoramento da qualidade do ar aéreo. Essa atividade de cooperação prevê que, em cada país, o INM deve estabelecer um contato cooperativo com uma autoridade local responsável por gerenciar uma rede de estações de medição da contaminação atmosférica.

Visando fortalecer a atividade de cooperação entre os órgãos, foi solicitado um Ensaio de Proficiência para medição do componente atmosférico de monóxido de carbono para o Inmetro. Com a realização deste EP, coordenado pelo Inmetro, os participantes têm a oportunidade de executar suas medições com seus métodos de rotina e comparar seus resultados com o valor designado do material de referência certificado gasoso (MRC) de um instituto nacional de metrologia (Inmetro).

O presente relatório apresenta os resultados do Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Mistura de Gases – 7ª rodada. Este EP teve como objetivo:

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

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação do Item de Ensaio

Os itens de ensaio foram preparados pelo Laboratório de Análise de Gases do Inmetro (Lanag) em cilindro de sua propriedade. O cilindro possuía volume hidráulico de 5 L, continha a amostra com pressão inicial aproximada de 12000 kPa (120 bar), na faixa de concentração entre 5 e 15 $\mu\text{mol/mol}$.

Junto ao cilindro contendo a amostra ensaiada foi fornecida uma conexão de cilindro DIN 477-1 (ABNT 218-2) e um regulador de pressão da Concoa duplo estágio em aço inox com dois manômetros e saída de ¼" OD para linha de medição.

2.2 Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Os procedimentos para os estudos de caracterização e estabilidade de longa duração foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR ISO 17034 [1]. O estudo de homogeneidade não é aplicável por se tratar de lote único. Foi verificado que os lotes se encontram estáveis baseado no monitoramento do estudo de estabilidade das misturas analisadas, sendo a incerteza decorrente deste estudo de estabilidade não significativa.

Os cilindros do item de ensaio foram preparados especificamente para esta finalidade. Todas as medições foram realizadas a 21 °C.

2.3 Análise Estatística dos Resultados dos Participantes

Para a avaliação de desempenho dos participantes, e seguindo a ABNT ISO/IEC 17043:2011 [2], foi utilizado o teste estatístico z-score (z). Para os laboratórios que também informaram a incerteza de medição do resultado (U_i) e o fator de abrangência (k), os quais são opcionais, também foi utilizado o Erro Normalizado (E_n) para a avaliação de seu desempenho. Tanto o erro normalizado (E_n) quanto o índice z estão descritos no Anexo B da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011.

2.3.1. Índice z

Representa uma medida da distância do resultado apresentado por um laboratório específico em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado. O índice z [4, 6, 8, 9] é calculado conforme a Equação 1.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (1)$$

Onde,

x_i : é a média das três medições do i -ésimo participante;

X : é o valor designado deste EP, que será considerado o valor certificado determinado pelo laboratório de referência (Inmetro);

$\hat{\sigma}$: é o desvio-padrão previsto calculado para este ensaio pelo método de Horwitz.

O desvio de Horwitz foi calculado com o uso da equação descrita abaixo, conforme descrito na Norma ISO13528:2015 [3].

$$\hat{\sigma} = 0,02 c^{0,8495}.$$

Onde o c calculado é igual a $c = 9,00503 \times 10^{-6}$.

E $\hat{\sigma} = 1,0348$

A interpretação do valor do *z-score* está descrita abaixo:

$|z| \leq 2,0$ - indica desempenho “satisfatório”;

$2,0 < |z| < 3,0$ - indica desempenho “questionável”;

$|z| \geq 3,0$ - indica desempenho “insatisfatório”.

2.3.2. Erro Normalizado (E_n)

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 2.

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

Onde:

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

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

U_{ref} : é o valor da incerteza expandida de y_{ref} obtida pelo Inmetro;

U_i : valor da incerteza expandida de y_i obtida pelo *i*-ésimo participante.

A interpretação do valor do (E_n) para avaliação do desempenho de cada participante está descrita abaixo:

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

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

Os resultados do erro normalizado (E_n) e do índice *z* serão arredondados com uma casa decimal.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Foram produzidas gravimetricamente 6 (seis) misturas padrão primário de monóxido de carbono em nitrogênio segundo a Norma ISO 6142:2015 [4], todas no mesmo período, sendo analisadas em

seguida para a etapa de verificação analítica por cromatografia gasosa (CG) com catalisador tipo metanador acoplado ao detector de ionização de chamas (DIC). A fração molar de monóxido de carbono utilizada na caracterização do valor de referência foi a concentração gravimétrica obtida do processo primário. As incertezas estimadas para cada mistura foram as incertezas padrão combinadas do processo gravimétrico e a estimada da curva de calibração da etapa de verificação analítica, segundo a Norma ISO 6143:2001 [5]. A incerteza final apresentada é a incerteza expandida (U), com um fator de abrangência (k) igual a 2.

Para este tipo de material, o estudo da homogeneidade não é aplicável, já que cada item é produzido separadamente. Foi verificado que os lotes se encontram estáveis baseado no monitoramento do estudo de estabilidade das misturas analisadas, sendo a incerteza decorrente deste estudo de estabilidade não significativa.

A Tabela 1 apresenta a composição das misturas enviadas para cada país participante.

Tabela 1 - Características das misturas de referência

Fabricante	Número do cilindro	Valor de Referência Lanag $\mu\text{mol/mol}$	Incerteza Expandida Lanag $\mu\text{mol/mol}$
Inmetro	D543770	9,009	0,180 ($k = 2$)
Inmetro	D543737	9,007	0,180 ($k = 2$)
Inmetro	D958423	9,005	0,180 ($k = 2$)
Inmetro	D543661	8,970	0,180 ($k = 2$)
Inmetro	D543669	9,006	0,180 ($k = 2$)
Inmetro	D248644	9,004	0,180 ($k = 2$)

3.2. Resultados dos Participantes

3.2.1. Métodos Utilizados pelos Participantes

Os participantes do EP deveriam utilizar seu método rotineiro de medição. Para o EP, cada participante deveria realizar 3 (três) leituras da amostra para cada 3 medições independentes, desconectando a linha de medição onde está ligada a amostra ao equipamento (sem remover o regulador) e voltando a conecta-la na medição seguinte, não realizando as leituras de modo contínuo durante as 3 medições. Recomendou-se um total de no máximo 3 purgas do sistema incluindo conexão de cilindro, regulador de pressão e linha de medição.

Foi recomendado o consumo total de aproximadamente 1500 kPa (15 bar) por participante para realização das 3 medições.

As medições foram acompanhadas em todas as estações por testemunho indicado pelos INM dos países participantes.

3.2.2. Resultados Reportados pelos Participantes

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos do valor médio das 9 (nove) medições de cada um dos 14 (quatorze) participantes que reportaram a concentração de monóxido de carbono medida. Cada laboratório está identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação.

Tabela 2 – Resultados dos participantes.

Código do Laboratório	Média das Medições ($\mu\text{mol/mol}$)
011	8,93
019	9,42
064	9,94
054	9,59
083	8,29
015	9,02
006	8,96
075	8,81
063	9,00
055	7,85
007	9,40
089	8,97
100	9,57
095	10,09

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios dos 2 (dois) únicos participantes que reportaram a concentração medida com a estimativa da incerteza informada e o fator de abrangência.

Tabela 3 – Resultados dos participantes que reportaram incerteza de medição.

Código do Laboratório	Média das Medições ($\mu\text{mol/mol}$)	Incerteza expandida ($\mu\text{mol/mol}$)	Fator de Abrangência (k)
015	9,02	0,17	2
055	7,85	0,17	2

3.2.3. Avaliação de Desempenho dos Participantes

Para a avaliação de desempenho dos participantes, e seguindo a ABNT ISO/IEC 17043:2011 [2], foi utilizado o teste estatístico z-score (z). Para os laboratórios que também informaram a incerteza de medição do resultado (U_i) e o fator de abrangência (k), os quais eram opcionais, também foi utilizado o Erro Normalizado (E_n) para a avaliação de seu desempenho.

3.2.3.1. Índice z

A tabela 4 e a figura 1 apresentam os resultados do índice z , para os participantes que tiveram seus desempenhos avaliados através deste índice.

Tabela 4 - Resultados do índice z referente à medição de Monóxido de Carbono do item de ensaio.

Código do Laboratório	Índice z
011	-0,07
019	0,40
064	0,90
054	0,57
083	-0,69
015	0,01
006	-0,01
075	-0,16
063	0,03
055	-1,12
007	0,38
089	-0,04
100	0,55
095	1,05

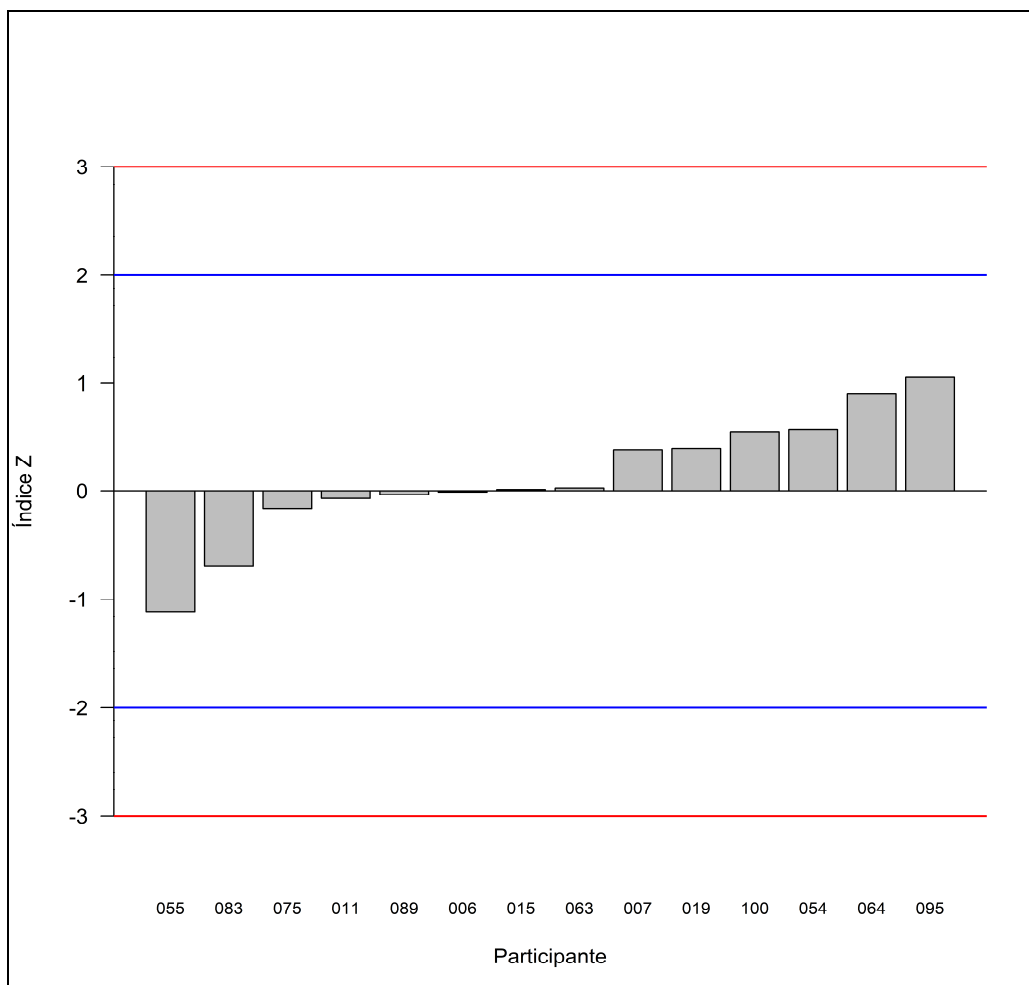


Figura 1 - Gráfico do índice z referente à medição de Monóxido de Carbono do item de ensaio.

Através da análise do gráfico do índice z, pode-se observar que:

- Nenhum participante apresentou resultado insatisfatório, ou seja, $|z| \geq 3$;
- Nenhum participante apresentou resultado questionável, ou seja, $2,0 < |z| < 3,0$;
- Todos os participantes (14 estações) apresentaram resultado satisfatório, ou seja, $|z| \leq 2,0$.

3.2.3.2. Erro Normalizado

A tabela 5 e a figura 2 apresentam os resultados do erro normalizado para os participantes que tiveram informaram a incerteza de medição do resultado (U_i) e o fator de abrangência (k).

Tabela 5 - Resultados do erro normalizado referente à medição de Monóxido de Carbono do item de ensaio.

Código de identificação	E_n
015	0,05
055	-2,93

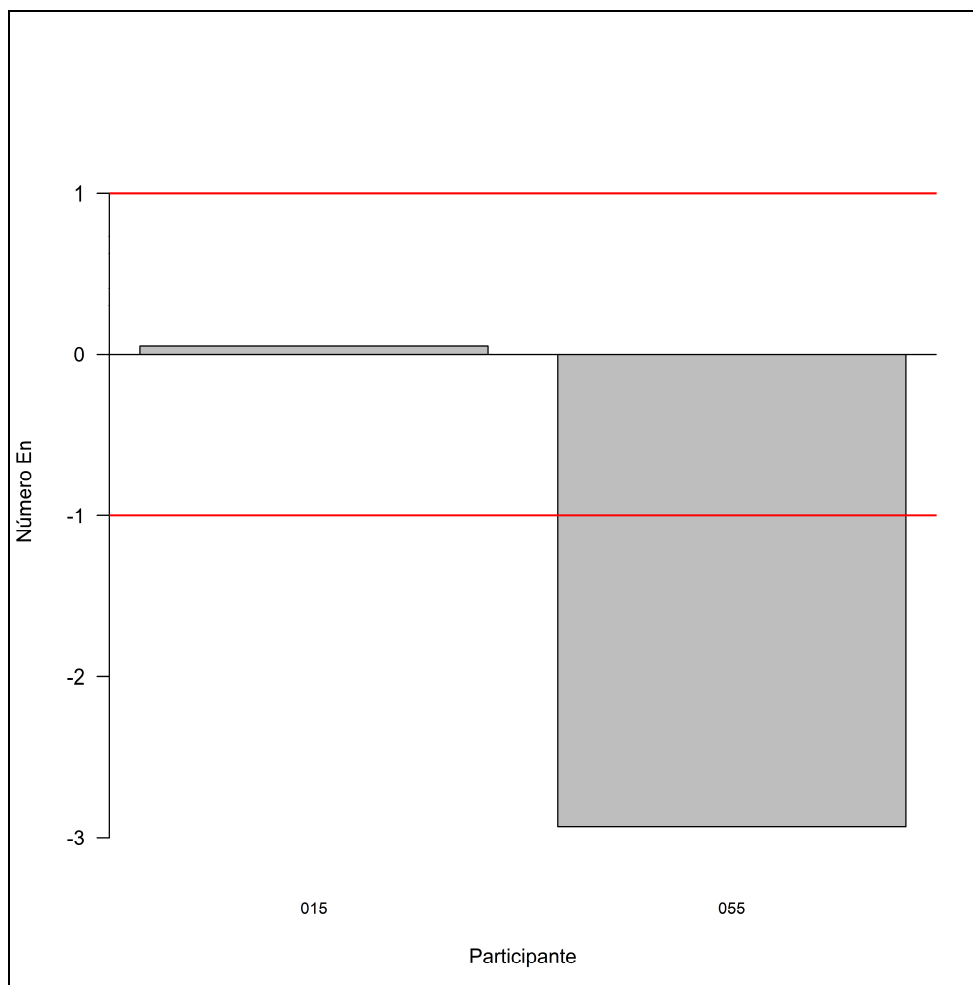


Figura 2 - Gráfico do erro normalizado referente à medição de Monóxido de Carbono do item de ensaio.

Através da análise dos gráficos do erro normalizado, pode-se observar que:

- Um participante apresentou resultado satisfatório, ou seja, $|En| \leq 1,0$;
- O participante 055 teve um resultado insatisfatório ($|En| \geq 1$).

4. Confidencialidade

Cada participante 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.

5. Conclusões

Todos os participantes apresentaram resultado satisfatório no EP através da análise de desempenho do índice z . O objetivo de determinar o desempenho dos laboratórios para o ensaio proposto foi atingido.

Apenas um participante apresentou um resultado insatisfatório para a avaliação segundo o erro normalizado. No entanto, este mesmo participante obteve um resultado satisfatório na avaliação do índice z . Logo, recomendamos que o participante avalie sua incerteza na apresentação de resultados de medição.

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 participantes.

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 de suas medições, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade.

6. Participantes

Onze participantes se inscreveram na 7ª Rodada do Ensaio para Análise de Mistura de Gases com um total de 20 estações, tendo sido permitido o máximo 5 estações por participante.

Dois participantes não enviaram nenhum resultado (001 e 077) e informaram desistência à coordenação. Outros 4 participantes deixaram de enviar pelo menos um resultado (022, 026, 096 e 098).

Foram entregues resultados de 14 estações de 9 participantes (006, 007, 011, 015, 019, 054, 055, 063, 064, 075, 083, 089, 095, 100).

Participaram deste EP organismos que realizam medições da qualidade do ar convidados pelos Institutos Nacionais de Metrologia da Argentina (Inti), do Brasil (Inmetro), do México (Cenam), de Trinidad e Tobago (TTBS), da Costa Rica (Lacomet) e da Guatemala (instituto de pesquisa delegado).

A lista dos participantes que enviaram os resultados à coordenação desse EP é apresentada na Tabela 6. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à sua identificação na apresentação dos resultados.

Tabela 6 – Participantes (nesta tabela somente constarão os participantes que tiveram seus resultados analisados e publicados no relatório)

Organização	
1.	Agencia de Protección Ambiental- Dirección General de Control Ambiental- G.O. de Determinaciones Ambientales y Laboratorio - Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires - Argentina
2.	Centro de Monitoreo de La Calidad Del Aire Del Estado de Querétaro Universidad Autonoma del Estado de Querétaro – UAQ - México
3.	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB - Brasil
4.	Environmental Management Authority – Trinidad e Tobago
5.	Instituto Estadual do Ambiente – INEA - Brasil
6.	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático - México
7.	Laboratorio de Análisis Ambiental. Universidad Nacional de Costa Rica – Costa Rica
8.	Lab. Análisis Instrumental – Facultad Ingeniería – Universidad Nacional de Cuyo - Argentina
9.	Laboratorio de Monitoreo del Aire, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Universidad de San Carlos de Guatemala –USAC - Guatemala

Total de participantes: 9.

7. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR ISO 17034, Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência, 1ª Edição, 2017.
- [2] ABNT NBR ISO/IEC 17043, Avaliação de conformidade - Requisitos gerais para ensaios de proficiência, ABNT, Rio de Janeiro, 2011.
- [3] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison, ISO, Geneva, 2015.
- [4] ISO 6142-1, Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures, 2015.
- [5] ISO 6143, Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures, 2001.



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 - E-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br