

Relatório Final do Ensaio de Proficiência para Análise de Composição de Aços - 1ª Rodada



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 AÇOS 1ª RODADA

Período de inscrição: 13/05/15 a 12/06/15

RELATÓRIO FINAL N° 007/15

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)

Aldo Cordeiro Dutra (Inmetro/Dimci)

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep) - Coordenador PEP-Inmetro

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

Viviane Silva de Oliveira Correa (Inmetro/Dimci/Dicep)

COMITÊ TÉCNICO

Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dquim)

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Luiz Henrique da Conceição Leal (Inmetro/Dplan/Dgcor)

Marcelo Dominguez Almeida (Inmetro/Dimci/Dquim)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução	3
2. Materiais e Métodos	4
2.1. Item de Ensaio	4
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	4
3. Valores Designados e Desvio-Padrão para Avaliação de Proficiência	4
4. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes	5
4.1. Erro Normalizado (E_n).....	5
4.2. Índice z.....	5
4.3. Desvio de Horwitz modificado por Thompson.....	6
5. Resultados dos Participantes	8
5.1. Erro Normalizado.....	9
5.2. Índice z.....	15
6. Confidencialidade.....	19
7. Conclusões	20
8. Participantes	21
9. Referências Bibliográficas	22

1. Introdução

O aço é um dos produtos mais importantes para a indústria servindo de base para fabricação de peças e equipamentos essenciais a outras indústrias, além de ser uma importante commodity. Diz-se que: "Se um material industrial não é feito de aço, provavelmente é feito com aço" [1]. O Aço é um liga metálica formada de ferro e carbono que pode variar grandemente suas propriedades com a incorporação de elementos como níquel, cromo, molibdênio para melhorar sua resistência, ductilidade e dureza. Assim, a confiabilidade na determinação de sua composição é de extrema importância para o uso final de um produto.

O Projeto "Estabelecimento de um Projeto de Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Análises Químicas de Ligas Metálicas no País" nasceu da constatação de um problema vivido por um importante Laboratório de Corrosão do Rio de Janeiro. Esse laboratório enviou um conjunto de amostras de um dado aço inoxidável para serem analisadas em três laboratórios conceituados.

Os resultados recebidos foram muito dispersos e com diferenças significativas entre os três laboratórios. Isto preocupou muito o dirigente do Laboratório de Corrosão, que procurou o Inmetro para dar ciência desse caso e saber se o Instituto poderia realizar alguma ação no sentido de melhorar esse quadro.

Em resposta a essa demanda, foi proposto um Projeto para realizar ensaios de proficiência para ser conduzido juntamente com a Dquim e Dicep e o apoio do Instituto BAM – *Federal Institute for Material Research and Testing*, da Alemanha, com o qual o Inmetro tem acordo de cooperação.

Para promover o aumento da confiabilidade e qualidade dos resultados das medições dos laboratórios, o Inmetro realiza Ensaio de Proficiência (EP). A participação em EP é uma das ferramentas necessárias aos laboratórios de ensaios e calibração para a manutenção da acreditação segundo a Norma ISO/IEC 17025 [2]. A obtenção de resultados satisfatórios em ensaios de proficiência é, para o laboratório, uma evidência de sua competência analítica numa determinada medição.

Um EP, portanto, tem por finalidade comparar resultados de medição de diferentes laboratórios, realizados sob condições similares, e, assim, obter uma avaliação do desempenho analítico dos laboratórios participantes, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições. Os laboratórios, por sua vez, têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que atuam, caso seja necessário.

Este EP teve como objetivos:

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

2. Materiais e Métodos

2.1. Item de Ensaio

Como a produção de amostras de aço com valores de composição certificados não faz parte do escopo de atuação do Inmetro, as amostras (MRC) para o EP foram disponibilizadas pelo Instituto BAM, da Alemanha, com o qual mantém acordo de cooperação.

Durante o processo de preparação das amostras, os fragmentos foram passados em peneira de abertura de 2000 μm e, posteriormente outro peneiramento foi realizado para excluir fragmentos que passavam através de uma peneira de 250 μm de abertura. As amostras foram disponibilizadas na forma de fragmentos de moagem, acondicionadas em frascos de polipropileno.

Os itens de ensaio deste EP foram 2 (duas) amostras de aço inoxidável, com valores de composição certificados [3]. Cabe enfatizar que cada participante recebeu 5 (cinco) gramas de cada amostra a ser analisada.

As duas amostras de aços são materiais de referência certificados pela BAM e recebidos como doação para realização deste EP, já que existe uma colaboração entre o Inmetro e a BAM.

2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

O produtor do MRC é o responsável pela caracterização e pelos estudos de homogeneidade e estabilidade do item de ensaio. Certificados “Euronorm-ZRM Nr. 231-2” (Amostra A) e “Euronorm-CRM Nr. 298-1” (Amostra B).

3. Valores Designados e Desvio-Padrão para Avaliação de Proficiência

De acordo com os procedimentos disponíveis na ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, a determinação do valor designado deste EP foi obtido através do uso de valores de referência certificados dos MRC. O valor do desvio-padrão para avaliação de proficiência foi calculado pelo desvio de Horwitz [4], como recomendado no item 6.4.2 da norma ISO 13528 [5], incorporando as modificações propostas por Thompson [6]. (Ver Desvio de Horwitz modificado por Thompson adiante). As tabelas abaixo apresentam valores que constam nos certificados das amostras de aços.

Tabela 1 - Certificado nº 231-2 (Amostras A)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	Cu
Valor Designado (concentração mássica %)	0,0140	0,368	1,263	0,0179	0,0250	18,071	0,301	10,105	0,0402	0,0941
(U_c)	0,0003	0,006	0,009	0,0007	0,0007	0,018	0,004	0,021	0,0011	0,0009

* (U_c): Incerteza expandida do material, correspondente a C(95%) no certificado.

Tabela 2 - Certificado nº 298-1 (Amostras B)

	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Co	Cu	Fe
Valor Designado (concentração mássica %)	0,0146	0,262	0,398	0,0198	24,72	3,799	7,056	0,055	0,201	63,38
(U_c)	0,0003	0,005	0,005	0,0004	0,04	0,026	0,018	0,001	0,003	0,11

* (U_c): Incerteza expandida do material, correspondente a C(95%) no certificado.

4. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes

Para avaliar o desempenho dos participantes deste EP, foram usados dois indicadores: o erro normalizado (E_n) e o índice z ou índice z' . Tanto o erro normalizado (E_n) quanto os índices z e z' estão descritos no Anexo B da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 [7].

Laboratórios acreditados ou em fase de acreditação, deveriam informar a incerteza expandida (U) de suas medições e o fator de abrangência (k). Caso algum laboratório que não seja acreditado ou que não esteja em fase de acreditação, mas que informasse a incerteza expandida (U) de suas medições e o fator de abrangência (k), também seria avaliado pelos dois indicadores.

Para os demais laboratórios foi utilizado apenas o índice z ou índice z' para a avaliação de desempenho.

Incertezas superestimadas ou subestimadas podem levar a conclusões errôneas quanto ao erro normalizado, contudo a avaliação conjunta de erro normalizado e índice z ou índice z' permite uma avaliação coerente sobre a exatidão e incerteza reportada por cada laboratório.

4.1. Erro Normalizado (E_n)

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 = resultado final das medições obtido pelo i -ésimo participante;

y_{ref} = valor designado deste EP, que foi considerado o valor declarado de composição de cada amostra (conforme certificado);

U_{ref} = valor da incerteza expandida declarada nos certificados;

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.

4.2. Índice z

O índice z será calculado conforme a Equação 2.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (2)$$

Onde:

x_i = resultado final das medições obtido pelo i -ésimo participante;

X = valor designado deste EP, que foi considerado o valor certificado de composição de cada amostra;

$\hat{\sigma}$ = desvio-padrão para o ensaio de proficiência, que neste EP será considerado o desvio de *Horwitz* modificado.

4.3. Desvio de Horwitz modificado por Thompson

A precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio-padrão de reprodutibilidade (Equação 3).

$$\hat{\sigma} = \sigma_H = 0,02c^{0,8495} \tag{3}$$

Onde:

c = nível de concentração expresso em fração mássica;

σ_H = desvio-padrão de *Horwitz*.

Adotando-se as modificações propostas por *Thompson*, onde se leva em consideração os níveis de concentração do analito, também expressos em fração mássica, temos 3 casos para determinar $\hat{\sigma}$, calculados pelas equações 4, 5 e 6:

$$\hat{\sigma} = \begin{cases} 0,22c, & \text{se } c < 1,2 \times 10^{-7} & \text{(caso 1)} & \tag{4} \\ 0,02c^{0,8495}, & \text{se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 & \text{(caso 2)} & \tag{5} \\ 0,01c^{0,5}, & \text{se } c > 0,138 & \text{(caso 3)} & \tag{6} \end{cases}$$

Se a incerteza-padrão do valor designado for maior do que o limite de 0,3 vezes o desvio-padrão para avaliação de proficiência, $\hat{\sigma}$, então há um risco de que alguns laboratórios tenham seus resultados avaliados como questionáveis ou insatisfatórios por causa da inexatidão na determinação do valor designado. Para prevenir esse tipo de avaliação, a incerteza do valor designado foi avaliada conforme o critério estabelecido na Equação 7 (ISO 13528:2005, item 4.2).

$$u_X \leq 0,3\hat{\sigma} \tag{7}$$

Caso essa condição não seja verificada, a avaliação de desempenho dos laboratórios deveria seguir o cálculo apresentado na Equação 8.

$$z' = \frac{(x - X)}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_X^2}} \tag{8}$$

Onde:

x = valor reportado pelo laboratório participante;

X = valor designado;

$\hat{\sigma}$ = desvio-padrão para avaliação de proficiência e;

u_X = valor da incerteza-padrão do valor designado.

A interpretação do valor dos **índices z** e do **índice z'** está descrita abaixo:

- $|z| \leq 2,0$ indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;
 $2,0 < |z| < 3,0$ indica desempenho “questionável” e gera um sinal de alerta;
 $|z| \geq 3,0$ indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

Nas tabelas abaixo constam os valores encontrados do desvio de *Thompson* para ambas as amostras e os respectivos analitos, assim como o resultado se a condição da equação 7 foi atendida e conseqüentemente, o indicador a ser usado para a avaliação de desempenho:

Obs.: Os valores das tabelas abaixo estão com valores arredondados, cabe ressaltar que para os cálculos de avaliação de desempenho foram considerados todos os algarismos significativos.

Tabela 3 – Resultados encontrados do desvio de *Thompson* para cada analito (amostra A).

Amostra A							
Analitos	Concentração g/g	Equação de Thompson	Desvio de Thompson %	Incerteza do valor designado u_x	$0,3\hat{\sigma}$	Condição $u_x \leq 0,3\hat{\sigma}$	Score a ser usado:
C	0,000140	Caso 2	0,00106	0,00014	0,00032	VERDADEIRO	Índice z
Si	0,00368	Caso 2	0,01711	0,00289	0,00513	VERDADEIRO	Índice z
Mn	0,01263	Caso 2	0,04877	0,0043	0,01463	VERDADEIRO	Índice z
P	0,000179	Caso 2	0,00131	0,00033	0,00039	VERDADEIRO	Índice z
S	0,00025	Caso 2	0,00174	0,00034	0,00052	VERDADEIRO	Índice z
Cr	0,18071	Caso 3	0,42510	0,00853	0,12753	VERDADEIRO	Índice z
Mo	0,00301	Caso 2	0,01442	0,00191	0,00433	VERDADEIRO	Índice z
Ni	0,10105	Caso 2	0,28535	0,00995	0,08561	VERDADEIRO	Índice z
Co	0,000402	Caso 2	0,00261	0,00052	0,00078	VERDADEIRO	Índice z
Cu	0,000941	Caso 2	0,00537	0,00043	0,00161	VERDADEIRO	Índice z

Tabela 4 – Resultados encontrados do desvio de *Thompson* para cada analito (amostra B).

Amostra B							
Analitos	Concentração g/g	Equação de Thompson	Desvio de Thompson %	Incerteza do valor designado u_x	$0,3\hat{\sigma}$	Condição $u_x \leq 0,3\hat{\sigma}$	Score a ser usado:
C	0,000146	Caso 2	0,00110	0,00014	0,00033	VERDADEIRO	Índice z
Si	0,00262	Caso 2	0,01282	0,00237	0,00385	VERDADEIRO	Índice z
Mn	0,00398	Caso 2	0,01829	0,00238	0,00549	VERDADEIRO	Índice z
P	0,000198	Caso 2	0,00143	0,00019	0,00043	VERDADEIRO	Índice z
Cr	0,2472	Caso 3	0,49719	0,01887	0,14916	VERDADEIRO	Índice z
Mo	0,03799	Caso 2	0,12430	0,01226	0,03729	VERDADEIRO	Índice z
Ni	0,07056	Caso 2	0,21032	0,00849	0,06310	VERDADEIRO	Índice z
Co	0,00055	Caso 2	0,00340	0,00047	0,00102	VERDADEIRO	Índice z
Cu	0,00201	Caso 2	0,01024	0,00142	0,00307	VERDADEIRO	Índice z
Fe	0,6338	Caso 3	0,79612	0,05129	0,23883	VERDADEIRO	Índice z

5. Resultados dos Participantes

Os resultados reportados pelos laboratórios participantes desse EP são mostrados na Tabela 5. **Os participantes são identificados nos gráficos, tabelas e textos deste relatório pelos dois últimos caracteres do seu código de identificação.**

Os resultados do erro normalizado (E_n) e do índice z foram arredondados com duas casas decimais, obedecendo aos critérios de arredondamento [7].

Nota: O participante de códigos 84 (amostra A) e 60 (amostra B) enviou dois resultados para cada amostra. A coordenação do EP decidiu considerar ambos resultados, diferenciando-os em 60-1, 60-2, 84-1 e 84-2.

Tabela 5 - Resultados dos participantes para os analitos (C, Si, Mn, P e S) da amostra A.

Cód. dos Labs.	C (% m/m)		Si (% m/m)		Mn (% m/m)		P (% m/m)		S (% m/m)	
	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida
13	0,04	0,024	0,395	0,045	1,28	0,14	0,032	0,009	0,044	0,011
19	0,0181	0,002	0,298	0,008	1,21	0,578	0,0077	0,012	0,0252	0,0006
45	0,0178	0,0205	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,0283	0,0287
53	NA	NA	0,345	0,014	1,288	0,064	0,0235	0,0009	NA	NA
84-1	NA	NA	0,7	0,043	1,28	0,07	NA	NA	0,28	0,031
84-2	NA	NA	0,43	0,062	1,2	0,015	0,01	0,001	0,08	0,005
86	0,0069	NR	0,399	NR	1,218	NR	0,02	NR	0,0257	NR

NA – Não analisou NR – Não reportou

Tabela 6 – Resultados dos participantes para os analitos (Cr, Mo, Ni, Co e Cu) da amostra A.

Cód. dos Labs.	Cr (% m/m)		Mo (% m/m)		Ni (% m/m)		Co (% m/m)		Cu (% m/m)	
	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida
13	19,2	2,0	0,252	0,026	10,7	1,1	0,024	0,006	0,094	0,016
19	17,59	0,162	0,243	0,0567	10,337	0,497	0,041	0,281	0,0989	1,0217
45	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
53	18,23	1,295	0,313	0,016	10,189	0,632	NA	NA	0,0962	0,0172
84-1	18,43	0,213	NA	NA	9,96	0,485	NA	NA	0,08	0,03
84-2	14,66	0,17	0,37	0,02	11,89	0,22	0,01	0,002	0,19	0,005
86	18,379	NR	0,297	NR	9,627	NR	NA	NA	0,0923	NR

NA – Não analisou NR – Não reportou

Tabela 7 - Resultados dos participantes para os analitos (C, Si, Mn, P e Cr) da amostra B.

Cód. dos Labs.	C (% m/m)		Si (% m/m)		Mn (% m/m)		P (% m/m)		Cr (% m/m)	
	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida
8	NA	NA	0,325	0,013	0,415	0,009	0,0275	0,0015	26,17	1,88
29	0,030	0,017	0,389	0,043	0,401	0,044	0,027	0,008	24,8	2,8
60-1	NA	NA	0,51	0,041	0,34	0,034	NA	NA	24,63	0,93
60-2	NA	NA	0,42	0,239	0,48	0,003	NA	NA	20,97	0,084
81	0,0074	NR	0,27	NR	0,383	NR	0,0306	NR	25,36	NR
85	0,0202	0,002	0,188	0,008	0,316	0,053	0,0057	0,012	21,59	0,291

NA – Não analisou NR – Não reportou

Tabela 8 - Resultados dos participantes para os analitos (Mo, Ni, Co, Cu e Fe) da amostra B.

Cód. dos Labs.	Mo (% m/m)		Ni (% m/m)		Co (% m/m)		Cu (% m/m)		Fe (% m/m)	
	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida	Valor Final	Incerteza Expandida
8	3,826	0,191	7,133	0,164	NA	NA	0,212	0,012	NA	NA
29	3,3	0,3	7,5	0,8	0,042	0,009	0,203	0,025	60,2	NR
60-1	6,09	0,668	6,8	0,922	NA	NA	NA	NA	61,44	0,602
60-2	4,67	0,622	8,06	0,295	0,03	0,003	0,33	0,004	65,01	0,467
81	3,495	NR	6,774	NR	NA	NA	0,194	NR	NA	NA
85	3,149	0,0567	6,120	0,0003	0,026	0,0525	0,164	0,0116	54,86	0,547

NA – Não analisou NR – Não reportou

De acordo com as regras definidas previamente no protocolo deste EP, os resultados identificados pelos códigos 8, 13, 19, 29, 45, 53, 60-1, 60-2, 84-1, 84-2 e 85 foram avaliados pelo E_n , uma vez que os mesmos informaram o valor de incerteza expandida das medições. A avaliação dos demais resultados foi definida para cada analito conforme descrito no item 4.3, tabelas 3 e 4.

Cabe ressaltar que o participante de código 29, não informou o valor de incerteza expandida do resultado das medições apenas para o analito Fe, o qual foi avaliado apenas para este parâmetro conforme descrito no item 4.3, tabela 4.

5.1. Erro Normalizado

As Tabelas de 9 a 11 e as figuras de 1 a 20 apresentam os resultados do E_n , para os participantes que tiveram seus desempenhos avaliados através deste critério. Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios.

Tabela 9 - Resultados do erro normalizado para os analitos C, Si, Mn e P.

C (% m/m)				Si (% m/m)				Mn (% m/m)				P (% m/m)			
Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B	
Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n
53	NA	08	NA	53	-1,53	08	4,53	53	0,39	08	1,69	53	4,95	08	4,99
13	1,08	29	0,93	13	0,6	29	2,94	13	0,10	29	0,06	13	1,54	29	0,87
19	2,03	85	2,77	19	-7,04	85	-7,88	19	-0,09	85	-1,54	19	-0,85	85	-1,17
45**	0,19	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-
84-1	NA	60-1	NA	84-1	7,65	60-1	6,0	84-1	0,24	60-1	-1,69	84-1	NA	60-1	NA
84-2	NA	60-2	NA	84-2	1,0	60-2	0,66	84-2	-3,60	60-2	14,06	84-2	-6,47	60-2	NA

NA – Não analisou *Participante não enviou os resultados. ** Embora o participante tenha obtido erro normalizado satisfatório, sua incerteza está superestimada e o fator de abrangência inadequado.

Tabela 10 - Resultados do erro normalizado para os analitos Cr, Mo, Ni e Co.

Cr (% m/m)				Mo (% m/m)				Ni (% m/m)				Co (% m/m)			
Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B	
Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n
53	0,13	08	0,77	53	0,71	08	0,14	53	0,13	08	0,47	53	NA	08	NA
13	0,55	29	0,04	13	-1,86	29	-1,69	13	0,57	29	0,53	13	-2,64	29	-1,46
19	-2,92	85	-10,65	19	-1,02	85	-10,43	19	0,47	85	-51,97	19	0,0	85	-0,54
45	NA	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-
84-1	1,68	60-1	-0,10	84-1	NA	60-1	3,43	84-1	-0,30	60-1	-0,28	84-1	NA	60-1	NA
84-2	-19,95	60-2	-40,31	84-2	3,38	60-2	1,40	84-2	8,08	60-2	3,40	84-2	-13,23	60-2	-7,91

NA – Não analisou *Participante não enviou os resultados.

Tabela 11 - Resultados do erro normalizado para os analitos Cu, S e Fe.

Cu (% m/m)				S (% m/m)		Fe (% m/m)	
Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B	
Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n	Lab	E_n
53	0,12	08	0,91	53	NA	08	NA
13	0,01	29	0,09	13	1,76	85	-15,27
19	0,0	85	-3,10	19	0,25	81	NA
45	NA	05*	-	45	0,11	05*	-
84-1	-0,47	60-1	NA	84-1	8,22	60-1	-3,17
84-2	18,88	60-2	25,80	84-2	10,89	60-2	3,40

NA – Não analisou *Participante não enviou os resultados.

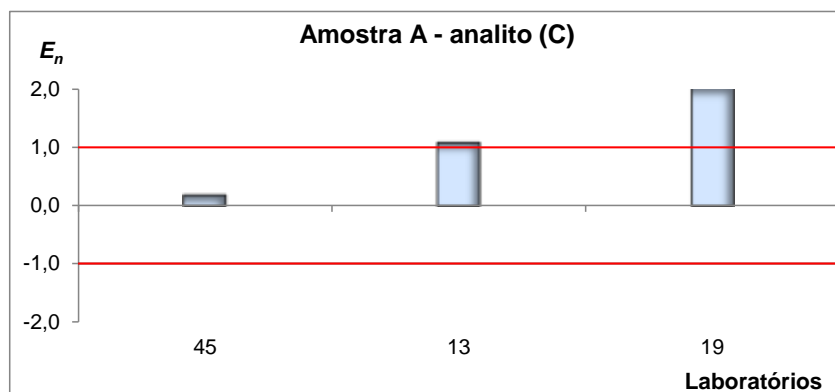


Figura 1 - Gráfico do E_n referente à medição de C da amostra A.

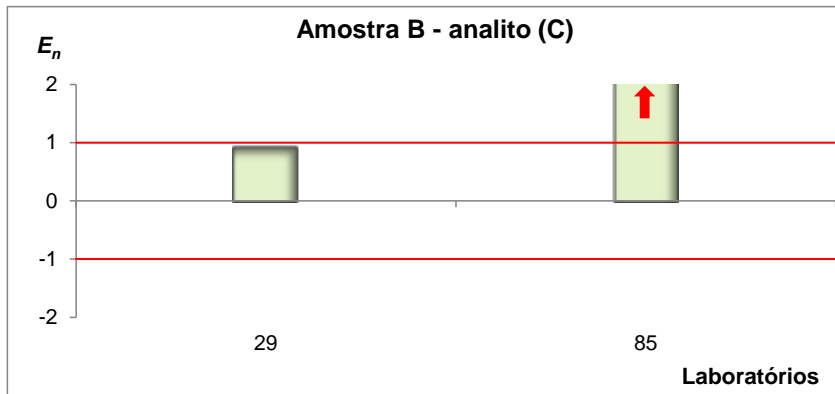


Figura 2 - Gráfico do E_n referente à medição de C da amostra B.

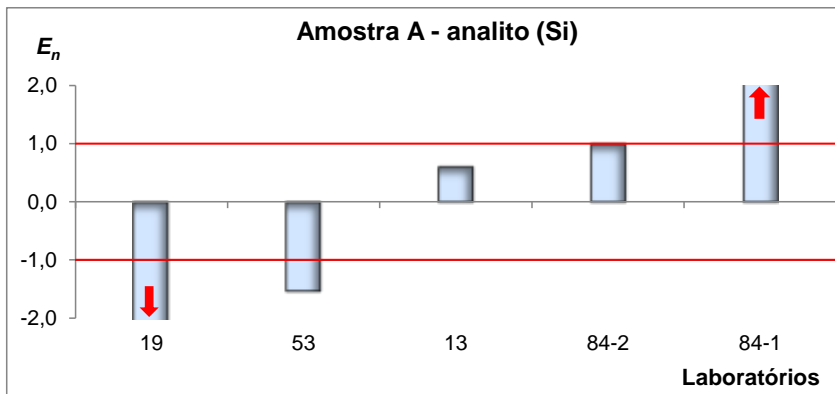


Figura 3 - Gráfico do E_n referente à medição de Si da amostra A.

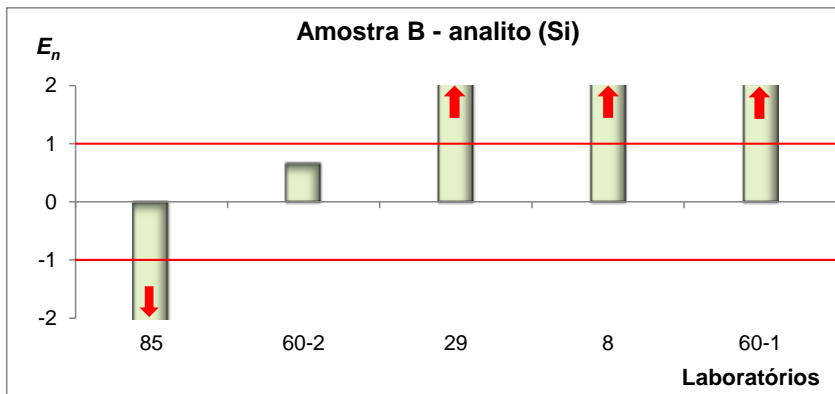


Figura 4 - Gráfico do E_n referente à medição de Si da amostra B.

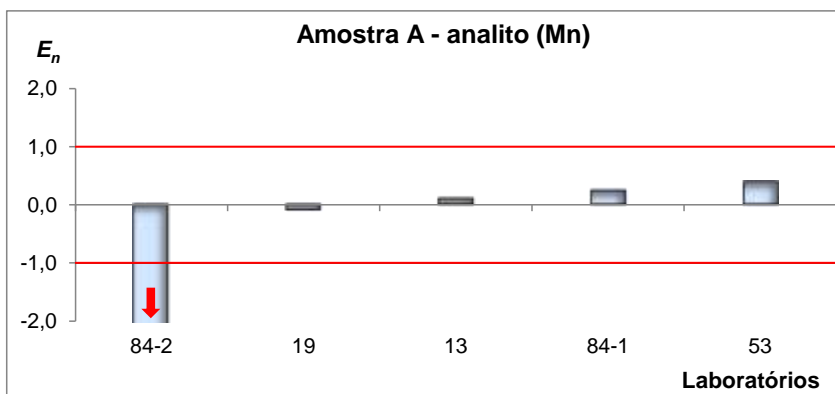


Figura 5 - Gráfico do E_n referente à medição de Mn da amostra A.

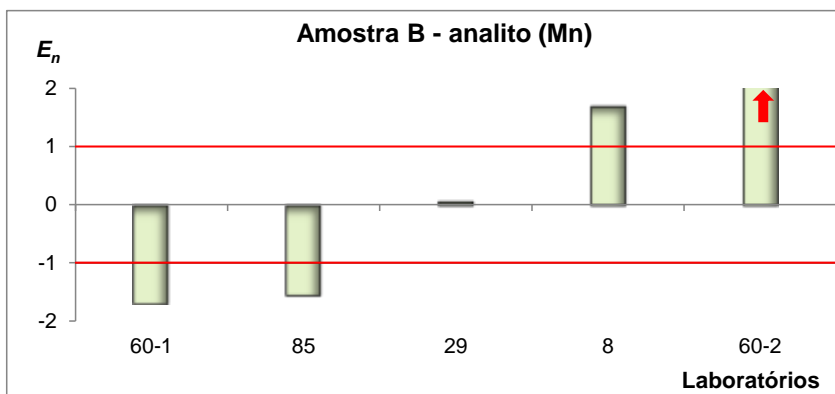


Figura 6 - Gráfico do E_n referente à medição de Mn da amostra B.

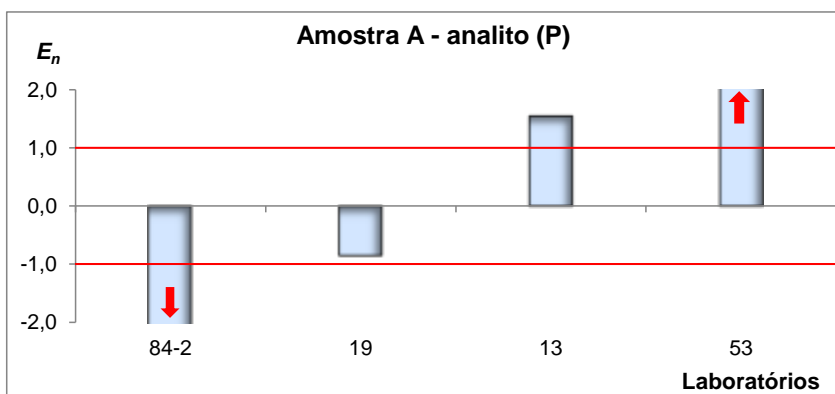


Figura 7 - Gráfico do E_n referente à medição de P da amostra A.

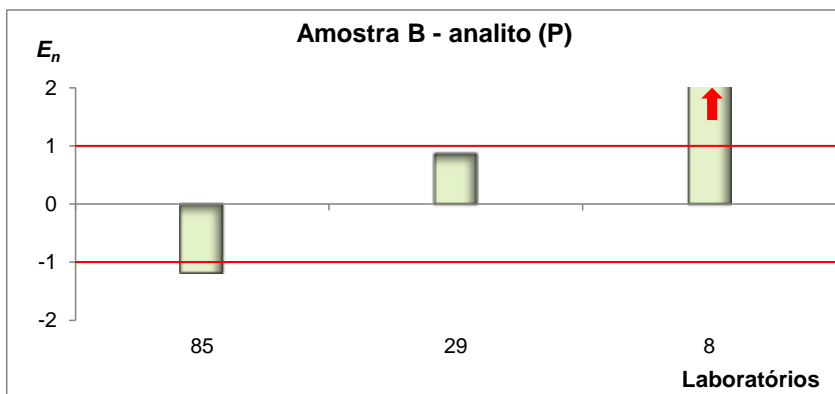


Figura 8 - Gráfico do E_n referente à medição de P da amostra B.

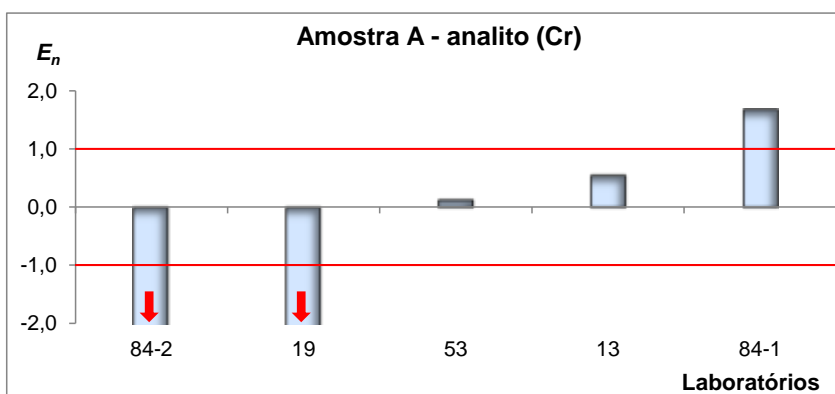


Figura 9 - Gráfico do E_n referente à medição de Cr da amostra A.

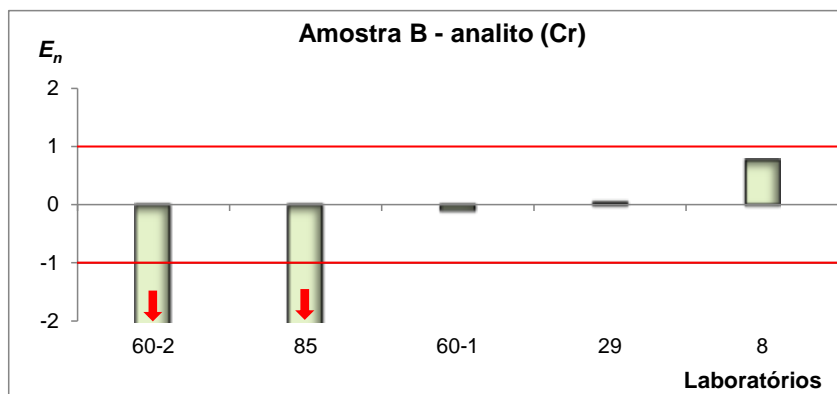


Figura 10 - Gráfico do E_n referente à medição de Cr da amostra B.

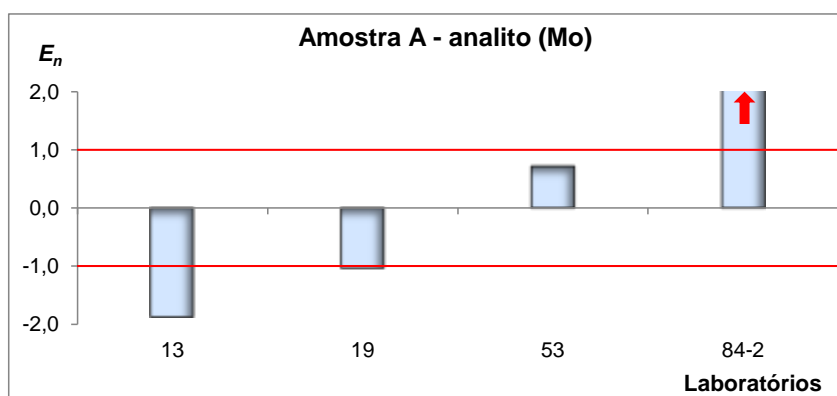


Figura 11 - Gráfico do E_n referente à medição de Mo da amostra A.

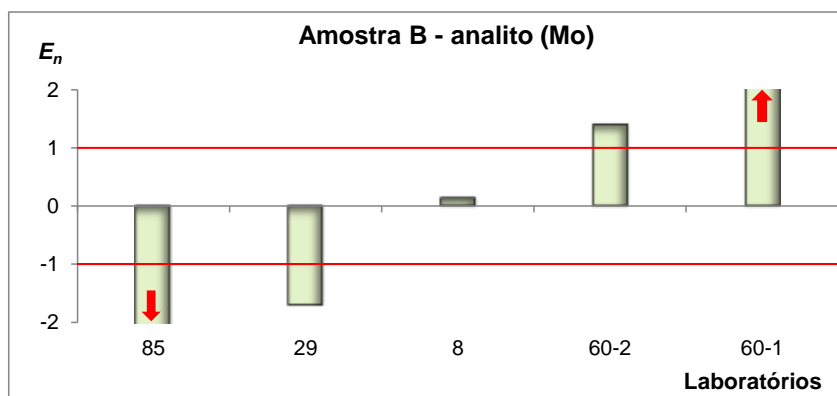


Figura 12 - Gráfico do E_n referente à medição de Mo da amostra B.

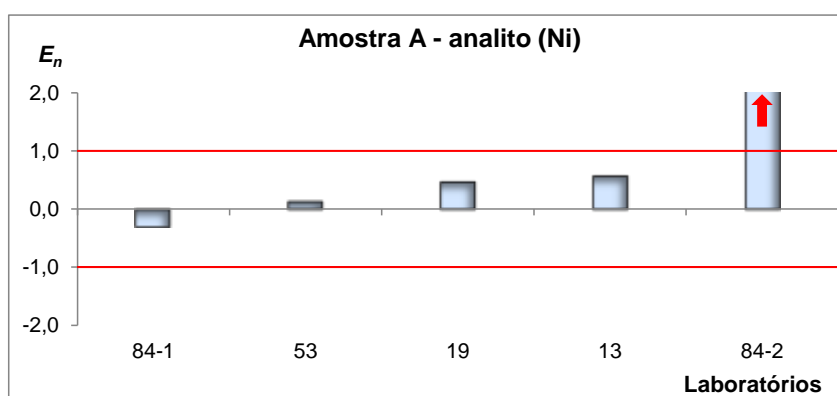


Figura 13 - Gráfico do E_n referente à medição de Ni da amostra A.

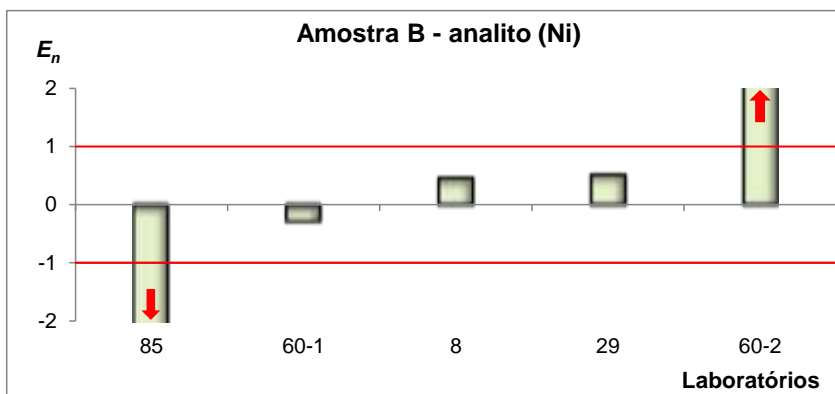


Figura 14 - Gráfico do E_n referente à medição de Ni da amostra B.

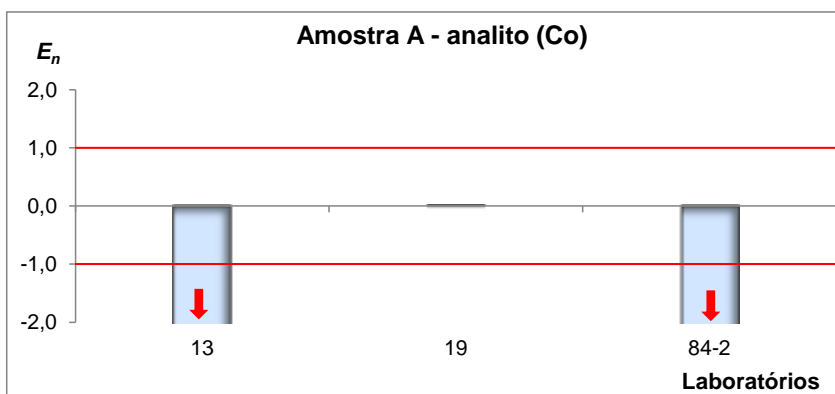


Figura 15 - Gráfico do E_n referente à medição de Co da amostra A.

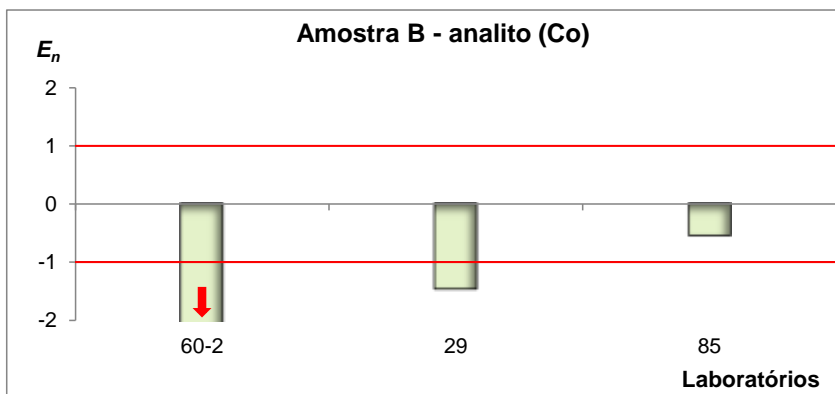


Figura 16 - Gráfico do E_n referente à medição de Co da amostra B.

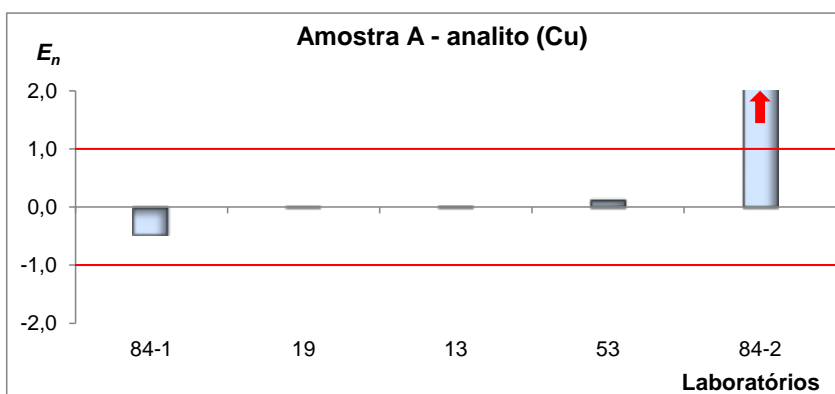


Figura 17 - Gráfico do E_n referente à medição de Cu da amostra A.

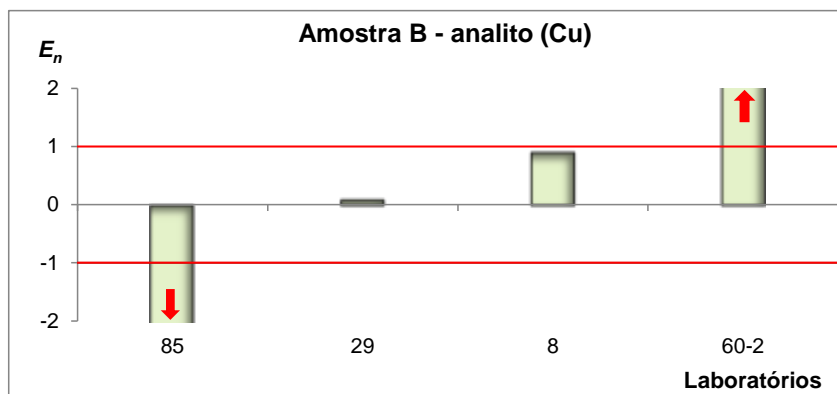


Figura 18 - Gráfico do E_n referente à medição de Cu da amostra B.

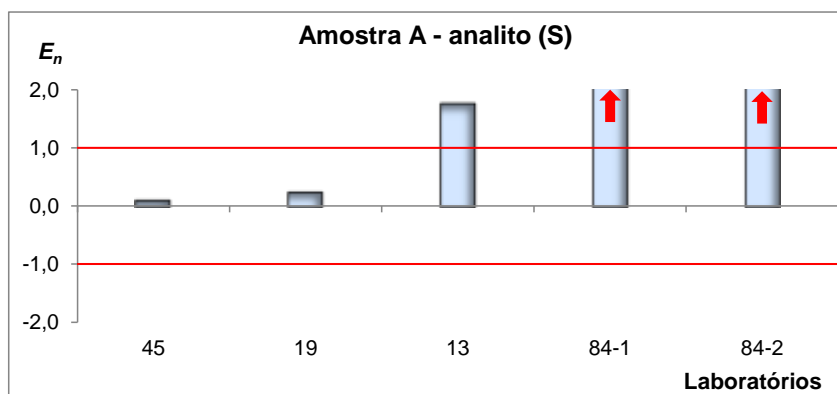


Figura 19 - Gráfico do E_n referente à medição de S da amostra A.

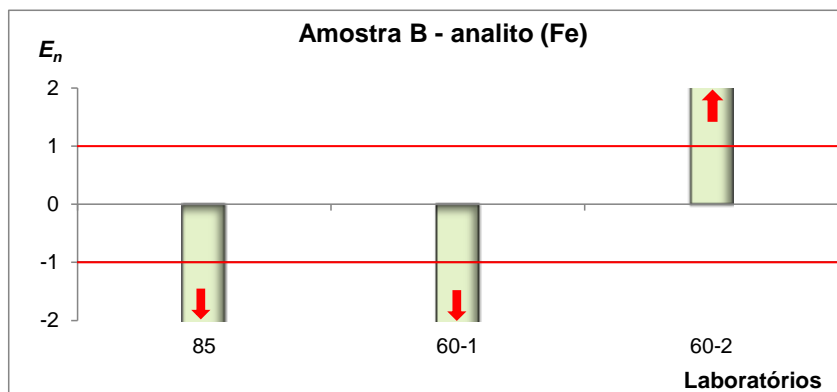


Figura 20 - Gráfico do E_n referente à medição de Fe da amostra B.

5.2. Índice z

As tabelas de 12 a 14 e as figuras de 21 a 31 apresentam os resultados do índice z. Em vermelho estão em destaque os valores insatisfatórios e em azul valores questionáveis.

Tabela 12 - Resultados do índice z para os analitos C, Si, Mn e P.

C (% m/m)				Si (% m/m)				Mn (% m/m)				P (% m/m)			
Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B	
Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z
53	NA	08	NA	53	-1,4	08	4,9	53	0,5	08	1,0	53	4,3	08	5,4
13	24,4	29	14,3	13	1,6	29	9,9	13	0,3	29	0,1	13	10,6	29	4,9
19	3,9	85	5,1	19	-4,1	85	-5,8	19	-1,1	85	-4,5	19	-7,8	85	-9,8
45	3,6	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-
84-1	NA	60-1	NA	84-1	19,4	60-1	19,3	84-1	0,3	60-1	-3,2	84-1	NA	60-1	NA
84-2	NA	60-2	NA	84-2	3,6	60-2	12,3	84-2	-1,3	60-2	4,5	84-2	-6,0	60-2	NA
86	-6,6	81	-6,6	86	1,8	81	0,6	86	-0,9	81	-0,8	86	1,6	81	7,5

NA – Não analisou *Participante não enviou os resultados.

Tabela 13 - Resultados do índice z para os analitos Cr, Mo, Ni e Co.

Cr (% m/m)				Mo (% m/m)				Ni (% m/m)				Co (% m/m)			
Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B	
Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z
53	0,4	08	2,9	53	0,8	08	0,2	53	0,3	08	0,4	53	NA	08	NA
13	2,6	29	0,2	13	-3,4	29	-4,1	13	2,2	29	2,0	13	-6,2	29	-3,9
19	-1,1	85	-6,3	19	-4,0	85	-5,2	19	0,8	85	-4,4	19	0,4	85	-8,4
45	NA	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-	45	NA	05*	-
84-1	0,8	60-1	-0,2	84-1	NA	60-1	18,4	84-1	-0,5	60-1	-1,2	84-1	NA	60-1	NA
84-2	-8,0	60-2	-7,5	84-2	4,8	60-2	7,0	84-2	6,3	60-2	4,8	84-2	-11,6	60-2	-7,3
86	0,7	81	1,3	86	-0,3	81	-2,4	86	-1,7	81	-1,3	86	NA	81	NA

NA – Não analisou *Participante não enviou os resultados.

Tabela 14 - Resultados do índice z para os analitos Cu, S e Fe.

Cu (% m/m)				S (% m/m)		Fe (% m/m)	
Amostra A		Amostra B		Amostra A		Amostra B	
Lab	z	Lab	z	Lab	z	Lab	z
53	0,4	08	1,1	53	NA	08	NA
13	0,0	29	0,2	13	11,1	29	-4,0
19	0,9	85	-3,6	19	0,1	85	-10,7
45	NA	05*	-	45	1,9	05*	-
84-1	-2,6	60-1	NA	84-1	146,4	60-1	-2,4
84-2	17,9	60-2	12,6	84-2	31,6	60-2	2,0
86	-0,3	81	-0,7	86	0,4	81	NA

NA – Não analisou *Participante não enviou os resultados.

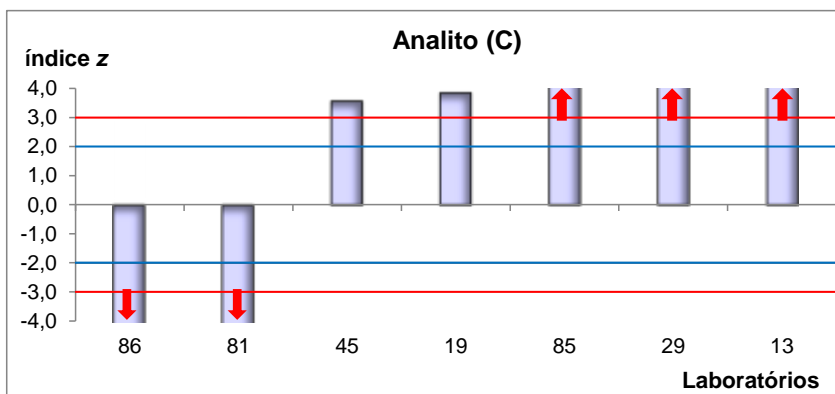


Figura 21 - Gráfico do índice z referente à medição de C das amostras A e B.

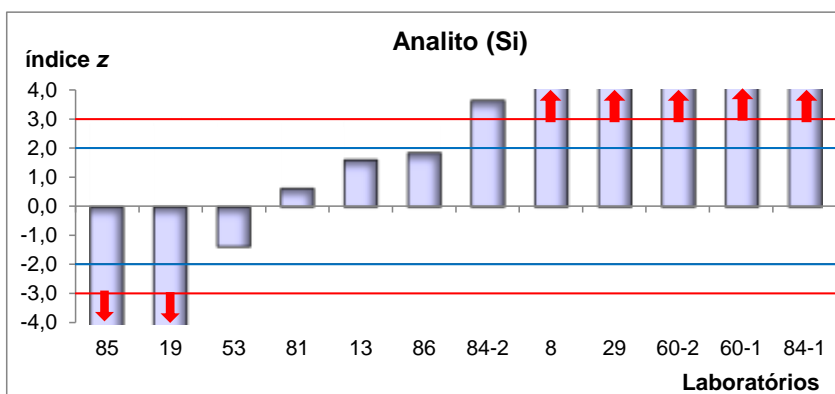


Figura 22 - Gráfico do índice z referente à medição de Si das amostras A e B.

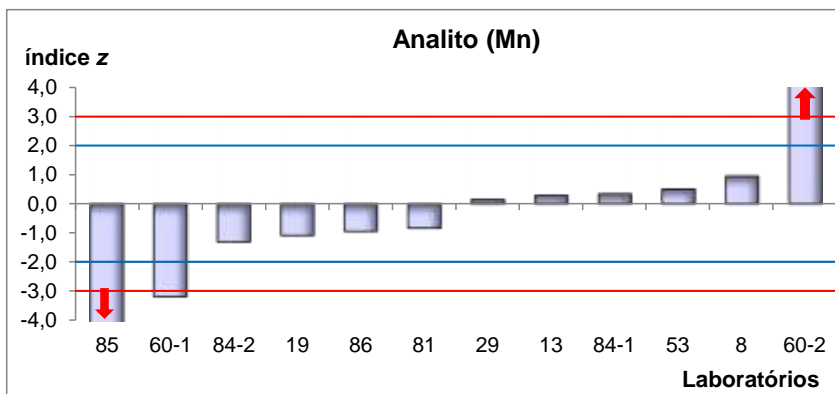


Figura 23 - Gráfico do índice z referente à medição de Mn das amostras A e B.

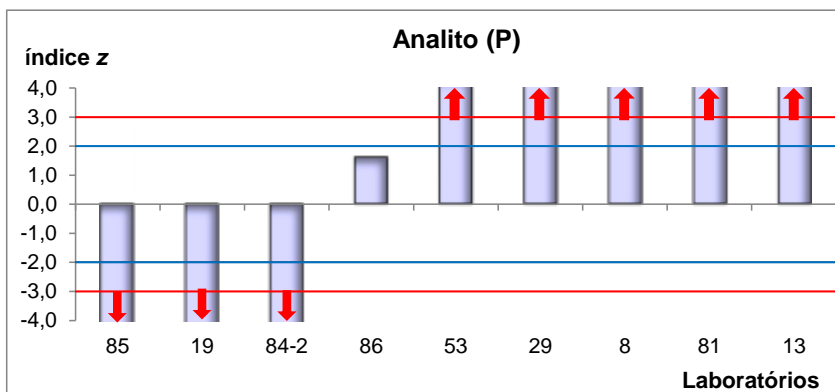


Figura 24 - Gráfico do índice z referente à medição de P das amostras A e B.

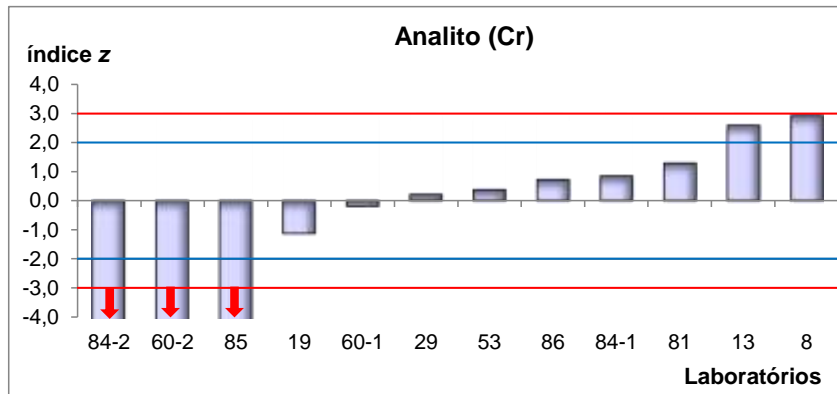


Figura 25 - Gráfico do índice z referente à medição de Cr das amostras A e B.

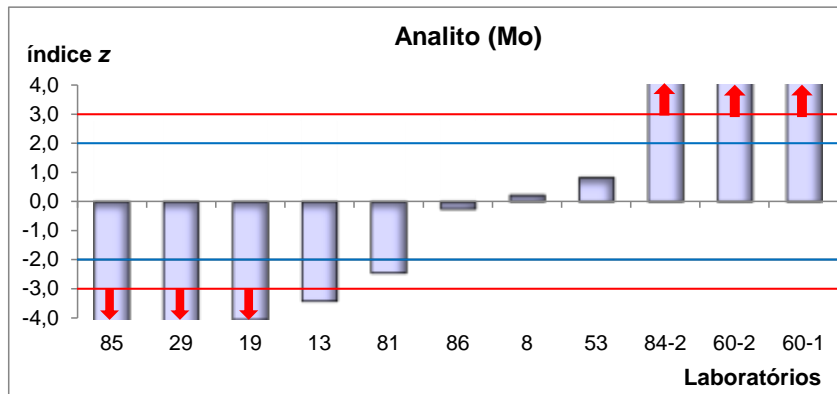


Figura 26 - Gráfico do índice z referente à medição de Mo das amostras A e B.

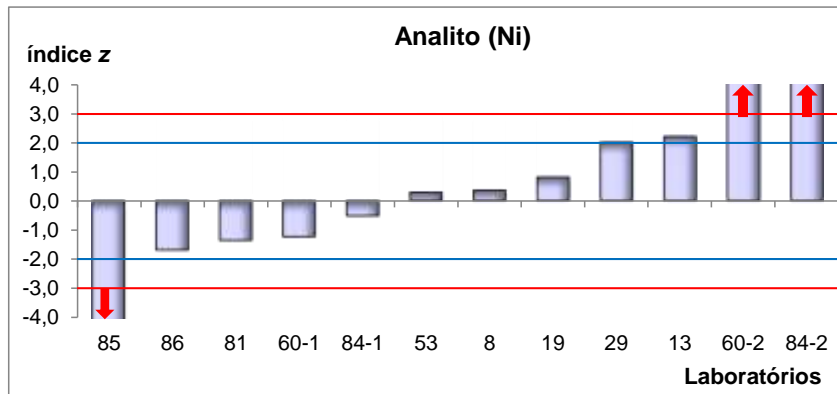


Figura 27 - Gráfico do índice z referente à medição de Ni das amostras A e B.

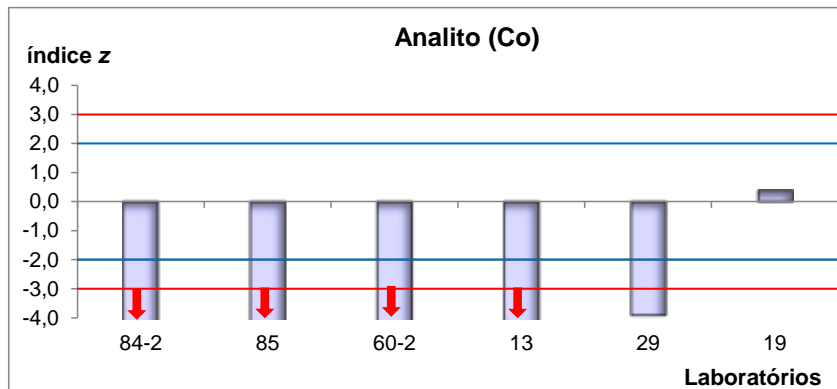


Figura 28 - Gráfico do índice z referente à medição de Co das amostras A e B.

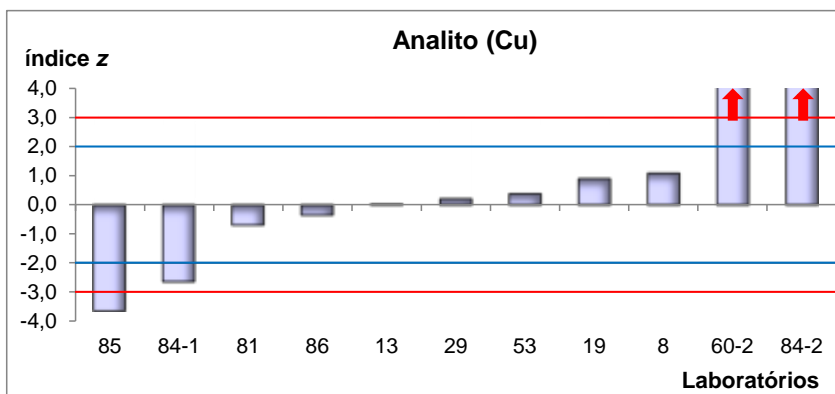


Figura 29 - Gráfico do índice z referente à medição de Cu das amostras A e B.

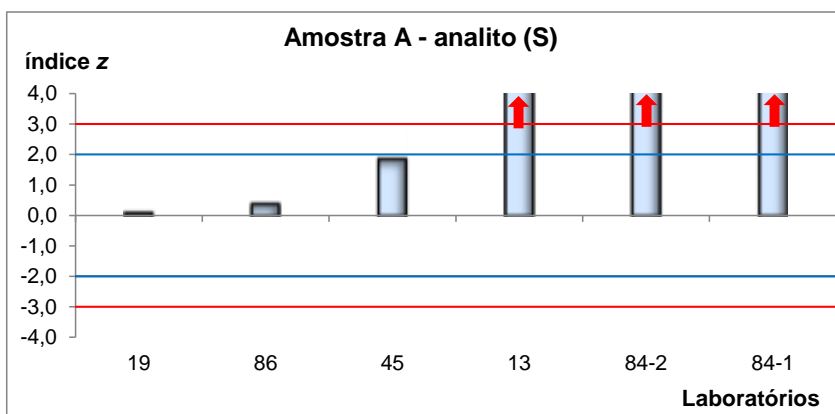


Figura 30 - Gráfico do índice z referente à medição de S da amostra A.

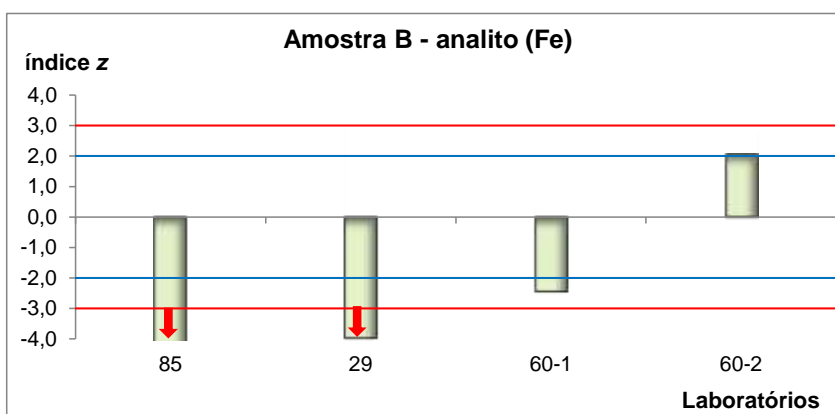


Figura 31 - Gráfico do índice z referente à medição de Fe da amostra B.

6. Confidencialidade

Cada participante foi identificado por códigos individuais, de conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, os seus códigos de identificação (amostras A e B) correspondente à sua participação no EP. Estes códigos foram utilizados 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

A motivação para realização deste EP foi a verificação de resultados discordantes entre laboratórios conceituados em medição de composição de aço. O resultado deste EP justifica a preocupação. Contudo, podemos observar laboratórios com bons resultados em determinados analitos. Outros laboratórios obtiveram resultado bem ajustado segundo a incerteza declarada pelo próprio. Espera-se que esse exercício auxilie os laboratórios no aprimoramento de seus procedimentos.

Os resultados dos laboratórios participantes deste EP foram avaliados por meio dos testes estatísticos erro normalizado e índice z, de acordo com critérios estabelecidos previamente no protocolo do EP.

A tabela a seguir apresenta um quadro geral dos resultados deste EP:

Tabela 15 – Resumo estatístico dos resultados do EP.

Avaliação de desempenho	Total de resultados analisados	Desempenho satisfatório	Desempenho questionável	Desempenho insatisfatório
E_n	84	36 (43%)	Não aplicável	48 (57%)
Índice z	102	44 (43%)	6 (6%)	52 (51%)

Os participantes que obtiveram resultados satisfatórios de erro normalizado e índice z demonstram ter resultado próximo ao valor designado e provavelmente expressam a estimativa de incerteza de maneira adequada. Os participantes que apresentaram desempenho satisfatório com o erro normalizado, porém não obtiveram bom desempenho com o índice z, provavelmente superestimam a incerteza de medição, precisando rever o método de medição. Por outro lado, participantes que apresentaram desempenho satisfatório com o índice z, e desempenho insatisfatório com o erro normalizado, provavelmente estão subestimando a incerteza de medição. Finalmente, participantes que obtiveram ambos os indicadores insatisfatórios precisam rever seus métodos de medição e de estimativa de incerteza. É necessário avaliar criteriosamente o cálculo da incerteza, pois ela pode estar sendo superestimada, sendo a mesma parte do produto ofertado ao cliente. O cliente deve estar ciente da medida de incerteza que lhe é ofertada para, com base nesses dados, decidir se o resultado ofertado é suficiente para o seu propósito.

Recomenda-se que os participantes que não apresentaram desempenho satisfatório no critério do índice z analisem criticamente o seu método de medição e, além disto, os participantes que não apresentaram desempenho satisfatório na avaliação do erro normalizado revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza 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 laboratórios, sendo uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições, possibilitando a melhoria da qualidade dos resultados e garantindo maior confiabilidade às medições.

8. Participantes

Onze laboratórios se inscreveram neste EP. Conforme estabelecido no protocolo do EP, o número de inscrições foi limitado a dez e foi dada preferência aos laboratórios acreditados pelo Inmetro com base na ABNT NBR ISO/IEC 17025 para o escopo deste EP seguidos dos laboratórios em fase de acreditação e por último, laboratórios não acreditados que realizem este tipo de ensaio.

Dos dez participantes selecionados conforme critérios pré-estabelecidos, quatro participantes informaram que devido à quantidade de amostra (5 g) recebida para análise, não teriam condições de realizar as medições, pois pela metodologia usada por eles precisariam de uma quantidade maior das amostras. Apesar da quantidade de amostras estar estabelecida no protocolo do EP, estes participantes não se atentaram para a informação ou ainda não leram o protocolo.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação desse EP é apresentada na Tabela 16. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 16 - Participantes.

Instituição	
1.	Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico CCDM/UFSCar
2.	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia Laboratório de Microscopia – NULAM
3.	Instituto Nacional de Tecnologia – INT Laboratório de Química Analítica Inorgânica – LAQUA
4.	L. A. Falcão Bauer Centro Tecnológico de Controle da Qualidade Laboratório L. A. Falcão Bauer
5.	PROAQT - Empreendimentos Tecnológicos Ltda
6.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI LAMAT - Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais

Total de participantes: 6.

9. Referências Bibliográficas

- [1] Commodity:Aço. Em: <<http://wiki.advfn.com/pt/Commodity:A%C3%A7o>>. Acesso em: 24 de agosto de 2015.
- [2] ABNT NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, ABNT, Rio de Janeiro, 2005.
- [3] ABNT ISO GUIA 35, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação, ABNT, Rio de Janeiro, 2012.
- [4] HORWITZ, W. *Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. Analytical Chemistry*, v. 54, n. 1, p. 67A-76A, Jan. 1982.
- [5] ISO 13528, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*, ISO, Geneva, 2005.
- [6] THOMPON, M. *Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. Analyst*, 2000, 125, 385-386.
- [7] ABNT NBR ISO/IEC 17043, Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência, ABNT, Rio de Janeiro, 2011.
- [8] 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.
-



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