



Coordenação Geral de Acreditação

**ORIENTAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DE
CALIBRAÇÃO DE DETECTORES DE GÁS**

Documento de caráter orientativo

DOQ-CGCRE-088

Revisão 01 - AGO/2018

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Campo de aplicação
- 3 Responsabilidade
- 4 Histórico das Revisões
- 5 Documentos complementares
- 6 Documentos de referência
- 7 Siglas
- 8 Terminologia e definições
- 9 Tipos de instrumentos
- 10 Condições ambientais
- 11 Rastreabilidade metrológica
- 12 Validação de método
- 13 Verificação após aquisição e checagens intermediárias dos padrões de medição e materiais de referência
- 14 Preparação
- 15 Métodos de calibração
- 16 Procedimento de Calibração
- 17 Incerteza de medição
- 18 Certificado de calibração
- 19 Lacre e salvaguarda

Anexo A – Exemplo de Validação de Método na Área de Calibração de Detectores de Gás

Anexo B – Exemplo de Cálculo de Incerteza de Detector de Gás

Anexo C – Tabela de Conversão de Unidades

Anexo D – Exemplo de Escopo para Calibração de Detectores de Gás

1 OBJETIVO

Este documento estabelece diretrizes e orientações para a calibração de detectores de gás. Este documento é resultado do trabalho da Comissão Técnica de físico química (CT-05). Embora este documento não constitua um critério específico para a acreditação de laboratórios para a calibração de detectores de gás, ele contém informações consideradas relevantes para a elaboração e a avaliação dos procedimentos de calibração dos referidos instrumentos.

Caso o laboratório siga estas orientações, atenderá aos respectivos requisitos; caso contrário, o laboratório deverá demonstrar como é assegurado o seu atendimento. As não conformidades constatadas numa avaliação serão registradas contra o requisito da acreditação e não contra este documento, porém as orientações aqui contidas serão consideradas pelos avaliadores e especialistas da Cgcre.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento aplica-se à Dicla, aos laboratórios de calibração acreditados e postulantes à acreditação na área de atividade: Calibração de Detectores de Gás e aos avaliadores e especialistas da Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre) do Inmetro.

3 RESPONSABILIDADE

A responsabilidade pela aprovação da revisão deste documento é da Dicla.

4 HISTÓRICO DAS REVISÕES

Revisão	Data	Itens revisados
01	AGO/2018	Foram realizados ajustes nas seguintes fórmulas: - Desvio padrão das médias no item 4 – Teste de Temperatura (Anexo A) e número de medições; - Desvio padrão experimental (s) no item 1b) (Anexo B); - Incerteza associada à temperatura no item 2c) (Anexo B) Alteração dos termos e requisitos conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.

5 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

ABNT NBR ISO/IEC 17025	Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração
DOQ-CGCRE-008	Orientação de Validação de Métodos Analíticos.
NIT-DICLA-021	Expressão da Incerteza de Medição por laboratórios de calibração
NIT-DICLA-030	Rastreabilidade Metrológica na Acreditação de Organismos de Avaliação da Conformidade e no Reconhecimento da Conformidade aos Princípios das BPL
VIM 2012	Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Inmetro.

6 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

CEM	Centro Espanhol de Metrologia – Procedimiento Qu-012 para la Calibración de Detectores de Gas de Uno o más Componentes.
NR-33	Segurança e Saúde nos Trabalhos em Espaços Confinados – (Guia Técnico da NR-33 / 2013).

7 SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Cgcre	Coordenação Geral de Acreditação
CMD	Concentração Média Determinada
CT-05	Comissão Técnica de Química
CV	Coeficiente de Variação
Dicla	Divisão de Acreditação de Laboratórios
DOQ	Documento Orientativo da Qualidade
DP	Desvio-padrão
DPR	Desvio-padrão Relativo
IEC	International Electrotechnical Commission
IHM	Interface Homem Máquina
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	International Standards Organization
LIE	Limite Inferior de Explosividade
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
NBR	Norma Brasileira
NIT	Norma Inmetro Técnica
PID	Sensor de fotoionização
PLC	Controlador Lógico Programável
UV	Ultravioleta
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

8 TERMINOLOGIAS E DEFINIÇÕES

8.1 Detector de gás: entende-se como detector de gás todos os instrumentos que se enquadram na seguinte nomenclatura: detector de gás, monitor de gás, analisador de gás e indicador de gás.

8.2 Detector de gás com indicação direta: detectores nos quais o valor da grandeza a medir é dado diretamente no mesmo através de displays numéricos, sem necessidade de cálculos suplementares baseados em relação funcional entre a grandeza a medir e as grandezas efetivamente medidas.

Exemplo 1: o detector de gás ou sistema de medição de gás com display que apresenta a leitura na mesma grandeza na qual está atribuída a propriedade do gás usado para calibração.

Nota 1: sistemas de medição constituídos por detectores sem indicação direta ligados a um painel de monitoração (IHM, PLC, etc.), no qual o valor da grandeza a medir é dado diretamente no mesmo, devem ser tratados como detectores de gás com medição direta.

8.3 Detector de gás com indicação indireta: detectores nos quais o valor da grandeza a medir é obtido por cálculo efetuado sobre valores resultantes de medições diretas de outras grandezas, que tenham relação funcional com a grandeza a medir. Esse tipo de detector necessita de um equipamento auxiliar (equipamento padrão de referência) durante a calibração (por exemplo, um multímetro calibrado).

Exemplo 2: detector de gás com saída analógica de corrente contínua (mA) que varia em função da concentração do gás.

Nota 2: na proposta comercial, o fornecedor do serviço deve informar que não garantirá a performance do sistema como um todo, apenas irá realizar a calibração no detector, não incluindo o painel do cliente. Além disto, esta informação deve estar incluída, também, no certificado.

8.4 Material de referência (MR): material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa **medição** ou num exame de **propriedades qualitativas**.

8.5 Material de referência certificado (MRC): material de referência acompanhado duma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos.

8.6 LEL ou LIE: limite inferior de explosividade.

8.7 Sensor eletroquímico: os sensores eletroquímicos se baseiam em reações espontâneas de oxidação e redução, que envolvem um determinado gás para medição de sua concentração. Estas reações geram a circulação de uma corrente entre os eletrodos, a qual é proporcional à concentração do gás que se deseja mensurar.

8.8 Sensor combustão catalítico: os sensores catalíticos medem a concentração de gás pela elevação de temperatura, produzida pelo calor da combustão na superfície catalítica do sensor.

8.9 Sensor galvânico: constitui um dispositivo que utiliza reações de óxido-redução para converter energia química em energia elétrica. A reação química utilizada será sempre espontânea. Neste dispositivo, têm-se dois eletrodos que são constituídos geralmente de metais diferentes, que fornecem a superfície na qual ocorrem as reações de oxidação e redução.

8.10 Sensor infravermelho: funciona com base no princípio da absorção infravermelha pelas moléculas do gás alvo presente na câmara de medição do mesmo.

8.11 Sensor de condutividade térmica: sensores onde o elemento sensor aquecido é exposto à amostra e o elemento de referência é colocado em um compartimento selado. Se a condutividade térmica da amostra de gás é maior do que a referência, então a temperatura do elemento sensor diminui. Se a condutividade térmica do gás da amostra é menor do que a referência, em seguida, a temperatura da amostra aumenta no elemento. Estas mudanças de temperatura são proporcionais à concentração de gás presente no elemento da amostra que, por sua vez, produzem sinais elétricos proporcionais que são interpretados por instrumentação eletrônica.

8.12 Sensor de fotoionização (PID): usam fótons de alta energia, que normalmente estão na faixa ultravioleta (UV) para quebrar moléculas de gás em íons de carga positiva. Quando as moléculas de gás encontram a luz UV, essa luz é absorvida, resultando na ionização das moléculas. Isso ocorre porque a luz UV excita as moléculas, resultando em perda temporária de elétrons na subsequente formação de íons com carga positiva. Esse processo faz o gás ficar eletricamente carregado e a corrente resultante dos íons com carga positiva atua como a saída de sinal do detector de gás.

9 TIPOS DE INSTRUMENTOS

Os detectores de gás foram classificados em dois grupos: detectores com indicação direta e detectores com indicação indireta da grandeza a ser medida. Os detectores com indicação direta apresentam o valor da grandeza a medir sem a necessidade de efetuar nenhum tipo de conversão para a interpretação da mesma, já os detectores com indicação indireta utilizam de uma segunda grandeza de medição para a obtenção do valor real da grandeza alvo de medição, como, por exemplo, sinais elétricos.

10 CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Tanto para a realização de calibrações nas instalações permanentes do laboratório quanto nas calibrações realizadas nas instalações do cliente ou nas instalações móveis, deve-se monitorar e registrar as condições ambientais. Os parâmetros das condições ambientais devem estar documentados pelo laboratório em seus respectivos documentos dos estudos de validação. Além disso, o laboratório deve garantir que as condições de utilização do(s) gás(es) padrão (materiais de referência) e de todos os instrumentos auxiliares envolvidos na calibração encontram-se dentro das condições ambientais especificadas pelo fabricante. O laboratório deve ter mecanismos para garantir que as calibrações não sejam realizadas quando estes parâmetros estiverem fora do especificado.

10.1 PARÂMETROS DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS

10.1.1 Calibração no laboratório

Os parâmetros das condições ambientais devem seguir os valores previamente definidos e documentados pelo laboratório em seus respectivos documentos dos estudos de validação.

10.1.2 Calibração nas instalações do cliente ou móveis

O laboratório deve assegurar que o cliente forneça um ambiente apropriado para calibração dos detectores de gás. Se as condições ambientais onde se encontra o detector não forem atendidas, este deve ser deslocado para um ambiente para calibração que atenda às condições ambientais, conforme validado pelo laboratório (ver 11.1.3). No caso de total impossibilidade de deslocamento do detector para um local com condições ambientais dentro dos limites estabelecidos pela validação, descrever o que deve ser feito neste caso.

Em todos os casos, o laboratório deve relatar no relatório final os parâmetros medidos.

11 RASTREABILIDADE METROLÓGICA

Todos os padrões de referência utilizados na medição que tenham efeito significativo nos resultados devem ser calibrados em laboratórios que atendam à política da NIT-Dicla-030. Para assegurar a rastreabilidade da medição, quando aplicável, devem ser utilizados fatores de correção nos cálculos das medições dos padrões de referência (por exemplo, quando existir um erro de medição dentro de uma determinada faixa, o mesmo deve ser calculado e deve ser incluído no cálculo final da medição).

12 VALIDAÇÃO DE MÉTODO

A validação de método deverá ser realizada, preferencialmente, de acordo com o documento orientativo do Inmetro – DOQ-Cgcre-008. Os parâmetros a serem utilizados na validação do método são:

- 12.1 Linearidade;
- 12.2 Exatidão;
- 12.3 Repetibilidade;
- 12.4 Precisão Intermediária (diferentes técnicos, se aplicável);
- 12.5 Robustez (temperatura, vazão do gás);
- 12.6 Reprodutibilidade – Ensaio de proficiência ou comparação interlaboratorial.

Nota 3: Exemplo de validação de método encontra-se no Anexo A.

12.1 Linearidade

12.1.1 Estudo de Linearidade para Escopo de Acreditação Contemplando Faixa

Na validação de método, a curva de calibração será realizada, no mínimo, em três pontos de concentração, da seguinte forma: o ponto inferior deve ser o menor ponto da faixa determinada no escopo, com uma variação de $\pm 10\%$, porém, não pode ser utilizado o ponto zero. O ponto superior da curva deve ser o maior ponto da faixa determinada no escopo de acreditação, com uma variação de $\pm 10\%$ e o ponto intermediário, em torno de 50% da faixa. Caso sejam utilizados para a validação mais de três pontos da faixa do escopo de acreditação, usar uma sistemática similar para a definição dos intervalos medianos. Para todos os pontos será aceita uma variação de até $\pm 10\%$ de cada ponto.

Exemplo 3:

Escopo de acreditação: 10 $\mu\text{mol/mol}$ ---- 100 $\mu\text{mol/mol}$

Amplitude de medição: 100 – 10 = 90 $\mu\text{mol/mol}$

Ponto inferior: 10 $\mu\text{mol/mol}$ ($\pm 10\%$)

Ponto intermediário: $(100-10)/2$ (amplitude de medição/2) + (10) ponto inferior = 55 $\mu\text{mol/mol}$ ($\pm 10\%$)

Ponto superior: 100 $\mu\text{mol/mol}$ ($\pm 10\%$)

12.1.2 Estudo de Linearidade para Escopo de Acreditação Contemplando Único Ponto

Na validação de método, a curva de calibração será realizada, no mínimo, em dois pontos de concentração, da seguinte forma: um dos pontos deve ser o ponto do escopo do laboratório e o segundo ponto deve ser de $\pm 12\%$ em relação ao ponto do escopo. Neste caso, o ponto zero pode ser utilizado para a construção da curva de calibração.

Exemplo 4: Escopo de acreditação: 50 $\mu\text{mol/mol}$

Ponto 1: 0 (zero)

Ponto 2: 50 $\mu\text{mol/mol}$ ($\pm 12\%$)

Ponto 3: (45 – 55) $\mu\text{mol/mol}$

Nota 4:

- 1) Para o ponto zero, utilizar material de referência nitrogênio ou Ar sintético (grau de pureza mínimo 4.7 - 99,997%).
 - 2) Para nenhum dos casos o ponto de zero pode ser considerado ponto de calibração.
-

12.1.3 Validação das Condições Ambientais para os Dois Casos (11.1.1 e 11.1.2)

O parâmetro Linearidade deve ser calculado para a validação das condições ambientais a serem utilizadas nas calibrações dos detectores de gás. O laboratório deve determinar três valores de temperaturas para a realização da validação, distribuídos ao longo da faixa de trabalho do laboratório, porém, não devem estar fora da faixa de temperatura recomendada pelo fabricante do detector e o produtor do MRC. Para laboratórios que tenham no seu escopo de acreditação calibração nas instalações do cliente ou móveis, estes devem considerar, na validação do método, pontos de temperatura de acordo com o esperado nas instalações do cliente ou móveis, que podem estar acima ou abaixo das condições validadas nas instalações permanentes.

Exemplo 5:

Condições de uso do equipamento pelo fornecedor:

-20 °C a 50 °C - Temperatura

Sugestão de pontos:

Valores de Temperaturas da faixa de linearidade: 0 °C – 20 °C – 40 °C

Nota 5: Para os laboratórios que possuem em seu escopo apenas calibração nas instalações permanentes, devem utilizar pontos de temperatura dentro de seus valores determinados, monitorados e controlados.

13 VERIFICAÇÃO APÓS AQUISIÇÃO E CHECAGENS INTERMEDIÁRIAS DOS PADRÕES DE MEDIÇÃO E MATERIAIS DE REFERÊNCIA

13.1 Verificação após Aquisição

O laboratório deve manter implementada uma sistemática para a verificação de seus padrões de medição e materiais de referência no recebimento, conforme determinado no requisito 6.4 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, garantindo que estes atendam às especificações definidas pelo laboratório e, conseqüentemente, não comprometam a validade das calibrações realizadas.

A sistemática para a verificação deve estar descrita em um procedimento, o qual se inicia no momento do recebimento do padrão de medição calibrado ou dos materiais de referência, certificados ou não. Consiste na checagem do conteúdo dos certificados e realização de ensaios, para confirmar a adequação aos requisitos especificados pelo laboratório, na ocasião da compra. As evidências dessa verificação devem ser registradas e mantidas.

Para esta confirmação de atendimento aos requisitos, devem ser utilizados outros padrões de medição calibrados, em perfeito estado (Exemplos: detectores de gás, termohigrômetros etc). Enfatiza-se que na referida verificação não se busca a exatidão, e sim, a precisão (valores próximos ao valor de referência).

Se o resultado da verificação do padrão de medição ou material de referência for conforme, pode ser iniciado o seu uso, caso contrário, o laboratório deverá colocar em prática o procedimento para controle de trabalho não conforme.

13.2 Checagens Intermediárias

As checagens intermediárias dos materiais de referência certificados – MRC (gases padrão) não serão necessárias para a manutenção da confiança na situação de calibração, por se tratarem de gases estáveis e homogêneos, garantidos pelos produtores de MRC, dentro da validade declarada.

Quanto aos padrões de medição utilizados na calibração (termohigrômetros, etc), as checagens intermediárias podem ser necessárias.

14 PREPARAÇÃO

Antes de se iniciar uma calibração, todas as condições necessárias para a realização da mesma devem ser disponibilizadas, tais como limpeza (se aplicável), padrões, formulários, procedimentos, manuais, etc.

Ajustar a vazão, fluxo do gás padrão: faixa de aproximadamente 0,2 L/min a 1,0 L/min, observar a especificação do fabricante quanto à instrução do fluxo do gás utilizado na calibração para o detector específico. Podem existir detectores cuja vazão utilizada seja maior do que a faixa determinada neste documento, sendo assim, deve ser adotada a vazão do fabricante.

15 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

Uma vez determinado o escopo do laboratório (faixa ou pontual) e com o método devidamente validado, este será utilizado para a calibração.

Nota 6: Se houver alterações no método já validado, deve ser determinada a influência destas mudanças e, quando estas afetarem a validação original, o método deve ser validado novamente, conforme exigido no requisito 7.2.2.2 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Também deve ser novamente validado o método quanto ao parâmetro de Exatidão, quando o laboratório alterar a(s) concentração(ões) do(s) gás(es) padrão, anteriormente validado(s).

16 PROCEDIMENTO DE CALIBRAÇÃO

O procedimento de calibração consiste em duas etapas:

- 1) Verificação inicial do ponto zero (16.1)
- 2) Calibração (16.2)

16.1 Verificação Inicial do Ponto Zero

Nas instalações permanentes, nas instalações do cliente ou nas instalações móveis com o detector ligado e já estabilizado, conforme recomendação do fabricante, registrar as condições ambientais iniciais.

Utilizar um detector de gás calibrado previamente por laboratório que atenda aos requisitos de rastreabilidade metrológica da NIT-Dicla-030 (atenção: o detector de gás não é um padrão de referência – ver VIM; 5.6) e que demonstre que o ambiente está isento de contaminantes. É recomendado que a verificação do ponto zero seja realizada dentro de uma capela. Caso as instalações, onde será realizada a calibração, não possuam uma capela e o ar ambiente possua uma contaminação evidenciada pelo detector de gases previamente calibrado, utilizar carvão ativado ou ar sintético ou nitrogênio (a ser determinado de acordo com o gás de medição) para realizar o zero.

Nota 7: Cabe ressaltar que sempre que uma calibração for realizada nas instalações do cliente e/ou nas instalações móveis, o laboratório deve levar um detector de gases previamente calibrado e zerado, antes de entrar na área, e um material para a limpeza do sistema para realização do zero, como, por exemplo, carvão ativado ou ar sintético ou nitrogênio (a ser determinado de acordo com o gás de medição).

Nota 8: Caso o laboratório calibre em mais de um ponto, a calibração deve normalmente ser iniciada pela menor concentração. Caso a calibração seja iniciada pela maior concentração, é necessária a aplicação do nitrogênio ou ar sintético para garantir a isenção de contaminantes, conforme observação acima.

Nota 9: Para equipamentos com sensor de oxigênio (O₂) ou células catalíticas, ou qualquer outro sensor que necessite de oxigênio para sua operação, utilizar somente ar sintético.

16.2 Calibração

Aplicar o MRC referente ao(s) ponto(s) a ser(em) calibrado(s). Verificar a leitura após a estabilização do sensor (tempo mínimo de aproximadamente 1 minuto).

Após a realização das etapas de verificação do zero, executar a calibração conforme abaixo:

- 1) Conectar no detector o adaptador específico (para detectores que não possuem bomba de sucção) e aplicar o MRC referente ao(s) ponto(s) a ser(em) calibrado(s);
- 2) Registrar a leitura (medição direta ou indireta) após a estabilização do sensor (tempo mínimo de aproximadamente 1 minuto);
- 3) Fechar a válvula do regulador de vazão do cilindro de gás e desconectar o adaptador específico (se estiver sendo utilizado);
- 4) Aguardar a estabilização dos sensores para zero (exceto para o sensor de O₂, que mede aproximadamente 20,9%Vol. em ar ambiente ou CO₂ que mede aproximadamente 550 ppm em ar ambiente);

Nota 10: Considerar os procedimentos preestabelecidos pelo laboratório para garantir a isenção de contaminantes no sistema, caso aplicável.

- 5) Repetir os passos 1 a 4 para a aquisição das demais leituras. Deverão ser realizadas, no mínimo, 3 leituras de cada concentração.
- 6) Registrar as condições ambientais no final da calibração.

Nota 11: A vazão do regulador deve ser de, no mínimo, 0,20 L/min.

17 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

O laboratório deverá determinar a incerteza de medição de cada ponto calibrado em conformidade com a norma NIT-Dicla-021.

Fontes mínimas de incerteza de medição:

- 1) condições ambientais (temperatura);
- 2) incerteza do MRC;
- 3) incerteza do multímetro (classe de exatidão, resolução e incerteza de medição relatada no certificado de calibração do multímetro (em caso de medição indireta));
- 4) resolução utilizada do detector de gás ou do painel;
- 5) repetibilidade (desvio padrão das leituras do gás de calibração).

Nota 12: No anexo B, encontra-se um exemplo de cálculo de incerteza de medição para a calibração de detector de gás.

18 CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

Os resultados da calibração devem ser emitidos em um certificado de calibração, conforme requisito 7.8 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

Informar no certificado referente à calibração indireta, que a calibração não foi realizada com o detector conectado ao painel do cliente, e sim, conectando-o ao multímetro ou outro medidor para a faixa de 4 mA a 20 mA e que os resultados da calibração são válidos apenas para a configuração utilizada na calibração.

19 LACRE E SALVAGUARDA

Ao final da calibração, deve ser aplicado um lacre (ou similar), evitando o acesso não autorizado aos sensores do equipamento e/ou substituição deste(s). A etiqueta (ou lacre), ou ainda, o certificado de calibração deve conter a informação de que se este for removido, invalida a calibração.

ANEXO A – EXEMPLO DE VALIDAÇÃO DE MÉTODO NA ÁREA DE CALIBRAÇÃO DE DETECTORES DE GÁS

1 Exatidão

A exatidão é avaliada numericamente por meio da tendência. Para avaliar a tendência, o laboratório utiliza MRC em seus estudos e os resultados das comparações interlaboratoriais. A tendência será expressa como recuperação analítica, definida na equação 30 e será avaliada a partir dos resultados dos estudos de precisão intermediária e estudo de robustez, observando-se os critérios de aprovação da Tabela 1.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \cdot 100 \quad (30)$$

Tabela 1: Critérios para aprovação da Recuperação

Analito (%)	Razão do analito	Unidade	Recuperação (%)
100	1	100%	98 – 102
10	10 ⁻¹	10%	98 – 102
1	10 ⁻²	1%	97 – 103
0,01	10 ⁻³	0,1%	95 – 105
0,001	10 ⁻⁴	100 ppm	90 – 107
0,0001	10 ⁻⁵	10 ppm	80 – 110
0,00001	10 ⁻⁶	1 ppm	80 – 110

2 Precisão

Precisão é a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas.

O laboratório adota o estudo da repetibilidade e da precisão intermediária para estimar o desvio padrão e o coeficiente de variação (usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR).

O coeficiente de variação é calculado conforme a equação 31:

$$C.V = DPR = \frac{DP}{CMD} \cdot 100 \quad (31)$$

Sendo:

CV = coeficiente de variação;

DP = desvio-padrão;

DPR = desvio-padrão relativo;

CMD = concentração média determinada.

2.a Repetibilidade

Executar medições com as condições de repetibilidade (mesmo procedimento, mesmo observador, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local, menor espaço de tempo possível). Executar 7 replicatas para cada nível de concentração, registrando os resultados para o cálculo da média, desvio-padrão e o desvio padrão relativo (DPR).

Critérios para aprovação da Repetibilidade:

O estudo será considerado satisfatório se os critérios estiverem dentro dos limites da tabela 2 (conforme concentração).

Tabela 2: Critério de aceitação para repetibilidade

Analito (%)	Razão do analito	Unidade	DPR (%)
100	1	100%	1,3
10	10 ⁻¹	10%	1,9
1	10 ⁻²	1%	2,7
0,01	10 ⁻³	0,1%	3,7
0,001	10 ⁻⁴	100 ppm	5,3
0,0001	10 ⁻⁵	10 ppm	7,3
0,00001	10 ⁻⁶	1 ppm	11

2.b Precisão intermediária

Realizar 8 replicatas para cada nível e repetir o processo completo por mais 2 vezes, em dias distintos, sob condições de reprodutibilidade (por exemplo, variação de analistas, condições ambientais, regulador de vazão e padrões de referência, conforme disponibilidade).

Registrar os valores e calcular (em cada concentração) a média, desvio-padrão, desvio-padrão relativo e, através do desvio padrão relativo predito (PDPR_R), determinar o valor de *HORRAT*. O PDPR_R será obtido através da equação 32 e o valor de *HORRAT*, através da equação 33.

$$PDPR_R = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad (32)$$

$$HORRAT_r = \frac{DPR_r}{PDPR_r} \quad (33)$$

Sendo:

C = concentração

PDPR_R = desvio-padrão relativo predito;

DPR = desvio-padrão relativo.

Critérios para aprovação da Precisão Intermediária:

Se os valores de *HORRAT* forem menores ou iguais a 2, os valores da reprodutibilidade do método serão considerados satisfatórios.

3 Robustez

Teste de Youden

O teste de Youden, que permite ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indica a influência de cada uma dessas variações.

Denominar os fatores nominais por letras maiúsculas de “A” a “G” e a variação por letras minúsculas correspondentes conforme Tabela 3, registrando os fatores e os resultados obtidos. Se necessário, conduzir o estudo em mais de uma fase para a mesma condição (exemplo: avaliar a variação para baixo e para cima de um determinado fator).

Tabela 3: Combinações dos fatores para teste de Youden.

Valor do Fator	Combinação para os ensaios							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A / a	A	A	A	A	a	a	a	a
B / b	B	B	b	b	B	B	b	b
C / c	C	c	C	c	C	c	C	c
D / d	D	D	d	d	d	d	D	D
E / e	E	e	E	e	e	E	e	E
F / f	F	f	f	F	F	f	f	F
G / g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultado	S	T	U	V	W	X	Y	Z

Calcular a média e a variância para cada combinação do estudo, para determinar o efeito da variação de um fator, encontrar os quatro valores correspondentes às letras maiúsculas e subtrair dos quatro valores correspondentes às letras minúsculas, conforme equação 34:

$$Efeito C/c = \frac{S+U+W+Y}{4} - \frac{T+V+X+Z}{4} \quad (34)$$

Calcular o efeito para todos os valores e plotar um gráfico de barras com os resultados, usando o módulo dos valores obtidos. Em seguida, será estimada a variância de todos os efeitos, conforme equação 35:

$$s^2 = \frac{(v_1 \cdot s^2_1 + v_2 \cdot s^2_2 + \dots + v_8 \cdot s^2_8)}{v_1 + v_2 + \dots + v_8} \quad (35)$$

Sendo:

s^2 = variância dos efeitos

Finalmente, calcular se há diferença estatística significativa (95%) entre os valores dos resultados obtidos para maiúsculas e minúsculas empregando o *Teste F*, conforme equação 37.

$$F = \frac{s^2_A}{s^2_B} \quad (37)$$

Sendo:

s^2_A = variância da condição nominal;

s^2_B = variância da condição de variação.

CrITÉRIOS para aprovação da Robustez:

- 1) O valor dos efeitos deve ser inferior ao valor da linha de significância;
- 2) O método será robusto se o valor de $F_{TABELADO}$ for maior que $F_{CALCULADO}$.

4 Teste de Temperatura

Realizar ensaios de temperatura em diferentes condições, de forma a abranger as possíveis variações de temperatura em conformidade com o escopo de acreditação do laboratório. Esse estudo considerará três pontos de temperatura, o mínimo, máximo e temperatura padrão do laboratório. Para cada temperatura serão executadas 6 medições.

Calcular a média de cada ponto utilizando a equação 38:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n x_{i,k} \quad (38)$$

Onde:

\bar{x} - média aritmética

x - resultados até a *i-ésima* medição.

n - número de medições.

O desvio padrão das médias será uma componente do cálculo da incerteza de medição e será associado a cada calibração executada. Calcular o desvio padrão das médias utilizando a equação 39:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (39)$$

Onde:

s - desvio padrão

x_i - resultados até a *i-ésima* medição.

\bar{x} - média aritmética

n - número de medições.

ANEXO B – EXEMPLO DE CÁLCULO DE INCERTEZA DE DETECTOR DE GÁS

1 Incerteza tipo A

Calcular a média e o desvio-padrão das medições realizadas (Considerar n=3 no mínimo).

a) Média aritmética (\bar{x}):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n x_{i,k}$$

Onde:

\bar{x} - média aritmética

x_i - resultados até a *i-ésima* medição.

n - número de medições.

b) Desvio padrão experimental (s)

Para uma série de “n” medições de um mesmo mensurando, a grandeza “s”, que caracteriza a “dispersão dos resultados”, é dada pela fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Onde:

s – desvio padrão da média aritmética das medições

x_i - resultados até a *i-ésima* medição.

\bar{x} - média aritmética

n - número de medições.

c) Incerteza Tipo A - um (\bar{x}_i)

A incerteza do tipo A é o “desvio padrão experimental da média” e é calculado pela equação:

$$um(\bar{x}_i) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Onde:

s - desvio padrão experimental da média;

n - número de medições;

Distribuição: Normal.

2 Incerteza tipo B

É o método de avaliação da incerteza por outros meios que não a análise de uma série de observações. Serão considerados no cálculo da incerteza de medição:

a) Incerteza associada à resolução de um instrumento- ur(det)

Quando realizada a calibração direta (leitura no indicador/display do equipamento na mesma unidade do MRC), considerar a incerteza associada à resolução de um instrumento. A incerteza da resolução (que melhor descreve a realidade dos equipamentos digitais) é estimada pela equação:

$$ur(det) = \frac{1}{2} \cdot \frac{r}{\sqrt{3}} = \frac{r}{2\sqrt{3}} = \frac{r}{\sqrt{12}} \quad \text{quando digital } y=3 \text{ e analógico } y=6 \text{ (modificar a equação)}$$

Onde:

r - resolução do instrumento;

Distribuição: Retangular.

Considerando (por exemplo) um equipamento com resolução igual a 1 $\mu\text{mol/mol}$, notamos que o valor do estímulo que produz uma dada indicação pode estar situado com igual probabilidade no intervalo $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$, ou seja, é possível estimar apenas os limites superior e inferior desse intervalo. Nesse caso, a estimativa mais apropriada é dada considerando os dois lados da distribuição retangular (figura 1).

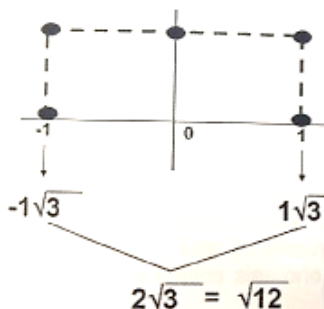


Figura 1: Estimativa da resolução de um equipamento com indicação digital.

b) Incerteza associada ao padrão de referência - $up(\text{gás})$

A incerteza é determinada pela divisão da incerteza expandida (fornecida no certificado do MRC) pelo fator de abrangência k :

$$up(\text{gás}) = \frac{U}{k}$$

Onde:

U - Incerteza expandida;

k - Fator de abrangência;

Distribuição: Normal.

Exemplos:

1) Um certificado de calibração de um MRC informa o valor de 10 %mol/mol com uma incerteza estimada em $\pm 1,0\%$ com $k=2,00$ para um nível de confiança de aproximadamente 95%:

$$up(\text{gás}) = \frac{U}{k} = \frac{10 \cdot 0,01}{2,00} = 0,05 \text{ \%mol/mol}$$

2) Um certificado de calibração de um padrão informa o valor de 20,000 mA com uma incerteza estimada em 0,029 mA com $k=1,96$ para um nível de confiança de 95% (ou 95,45% para $k=2,00$):

$$up(\text{mul}) = \frac{U}{k} = \frac{0,029}{2,00} = 0,0145 \text{ mA}$$

c) Incerteza associada à temperatura

Usar, no mínimo, 3 pontos da faixa de temperatura de calibração validada. Em cada ponto, realizar no mínimo 6 repetições independentes de medições e calcular a média das leituras de cada ponto e o desvio padrão das médias e dividir por raiz de n (número de médias).

A contribuição da incerteza associada à temperatura é dada pela equação abaixo:

$$utemp = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Onde:

s - desvio padrão do estudo de temperatura;

n - número de medições;

Distribuição: Normal.

Exemplo:

TEMPERATURA	ppm	DESVIO PADRÃO
20	990	1
25	1000	1
30	1010	1

A contribuição da incerteza associada à temperatura será a raiz da soma quadrática dos desvios de cada ponto.

$$u_{temp} = \sqrt{s(\bar{x}_{temp1})^2 + s(\bar{x}_{temp2})^2 + \dots + s(\bar{x}_{tempn})^2}$$

Onde:

u_{temp} – incerteza associada à temperatura.

$s(\bar{x}_{tempn})$ – desvio padrão da média das temperaturas na condição “1 até n”

Distribuição: Normal.

d) Coeficiente de sensibilidade (ci)

O coeficiente de sensibilidade **ci** descreve o quanto a estimativa de saída **y** é influenciada por variações da estimativa de entrada **xi**. O valor do coeficiente de sensibilidade será dado por:

Calibração direta	$Ci = 1$
Calibração indireta	$Ci_{(unidade > mA)} = \left(\frac{16}{E}\right)$

A aplicação deste será feita diretamente após obter a estimativa da incerteza de entrada (xi).

Onde:

E - Valor máximo da escala de medição do instrumento.

3) Incerteza padrão combinada (uc)

A incerteza padrão combinada **uc** é o produto entre o coeficiente de sensibilidade e a raiz quadrada da soma quadrática das contribuições para a incerteza padrão.

No caso de medição direta, serão consideradas as seguintes fontes de incerteza:

$$uc = \sqrt{[ci . repetitividade]^2 + [ci . resolução(det)]^2 + [ci . temperatura]^2 + [ci . padrão(gás)]^2}$$

Onde:

Estimativa	Descrição	Avaliação	Distribuição	Ci	Fator divisor
repetibilidade	repetibilidade das medições executadas	Tipo A	Normal	1	\sqrt{n}
temperatura	incerteza das condições ambientais	Tipo A	Normal	1	\sqrt{n}
resolução (det)	incerteza da resolução do equipamento	Tipo B	Retangular	1	$2\sqrt{3}$ (digital) $\sqrt{6}$ (analógico)
padrão (gás)	incerteza do certificado do MRC utilizado	Tipo B	Normal	1	k

Ci – Coeficiente de sensibilidade
uc – Incerteza padrão combinada

No caso dos equipamentos fixos sem display, com saída de corrente-mA (medição indireta), serão consideradas as seguintes fontes de incerteza:

$$uc = \sqrt{[ci . repet]^2 + [ci . temp]^2 + [ci . padr(gás)]^2 + [ci . padr(mul)]^2 + [ci . res(mul)]^2 + [ci . exat(mul)]^2}$$

Onde:

Estimativa	Descrição	Avaliação	Distribuição	Ci	Fator divisor
repetit	repetibilidade das medições executadas	Tipo A	Normal	1	\sqrt{n}
temp	Incerteza das condições ambientais	Tipo A	Normal	$\frac{16}{E}$	\sqrt{n}
padr(gás)	Incerteza do certificado do MRC utilizado	Tipo B	Normal	$\frac{16}{E}$	k
padr(mul)	Incerteza do certificado do multímetro utilizado	Tipo B	Normal	1	k
res(mul)	Incerteza da resolução do multímetro	Tipo B	Retangular	1	$2\sqrt{3}$ (digital)
exat(mul)	Incerteza da exatidão do multímetro	Tipo B	Retangular	1	$\sqrt{3}$

4) Incerteza Expandida (U)

A incerteza expandida **U** é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada **uc** por um fator de abrangência **k**.

$$U = k \cdot uc$$

Onde:

uc - Incerteza combinada;

k - Fator de abrangência da incerteza padrão combinada.

5) Graus de Liberdade (vi)

Os graus de liberdade serão considerados conforme abaixo:

Tipo A: $vi = n-1$	Tipo B: $vi = \infty$
--------------------	-----------------------

6) Fator de Abrangência k obtidos a partir dos graus de liberdade efetivos

Para o cálculo de um fator de abrangência **k**, é necessário estimar graus de liberdade efetivos **veff**, da incerteza padrão combinada **uc**, associada à estimativa da saída **y** a partir da fórmula de Welch-Satterhwaite;

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i(y)^4}{v_i}}$$

Onde:

uc- Incerteza combinada;

ui - Incerteza do Tipo A;

n- Resultados considerados;

vi - graus de liberdade.

Onde os $u_i(y)$ ($i=1,2,\dots,N$) são contribuições para a incerteza associada à estimativa de saída **y**, resultante da incerteza padrão associada à estimativa de entrada **xi**.

Em seguida, obter o valor de abrangência **k** na tabela abaixo. Esta tabela é baseada na distribuição-t avaliada para uma probabilidade de abrangência de 95,45 %.

Nota: Se **veff** não for inteiro, arredondar o valor para o próximo menor inteiro.

Fator de abrangência **k** para diferentes graus de liberdade **veff**:

veff	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

ANEXO C – TABELA DE CONVERSÃO DE UNIDADES

1 ppm = 1 $\mu\text{mol/mol}$

1 %vol = 1 %mol/mol

1 %vol = 10.000 ppm

1 ppm = 1000 ppb

1 %mol/mol = 1×10^{-2} mol/mol

1 $\mu\text{mol/mol}$ = 1×10^{-6} mol/mol

ANEXO D: EXEMPLO DE ESCOPO PARA CALIBRAÇÃO DE DETECTORES DE GÁS

DESCRIÇÃO DO SERVIÇO	FAIXA	CMC
DETECTORES DE GÁS		
Detector de gás com indicação direta	CO – 25 a 300µmol/mol CH ₄ – 8% a 50% LIE O ₂ – 10 a 25%mol/mol H ₂ S – 8 a 50µmol/mol OU (PONTO) CO – 25µmol/mol CH ₄ – 50% LIE O ₂ – 10%mol/mol H ₂ S – 50µmol/mol	8% do valor em µmol/mol 4% do valor em µmol/mol 2% do valor em µmol/mol 3% do valor em µmol/mol 8% do valor em µmol/mol 4% do valor em µmol/mol 2% do valor em µmol/mol 3% do valor em µmol/mol
Detector de gás com indicação indireta – com saída em sinal elétrico	CO – 25 a 300µmol/mol CH ₄ – 8% a 100% LIE O ₂ – 10 a 25%mol/mol H ₂ S – 8 a 50µmol/mol OU (PONTO) CO – 25µmol/mol CH ₄ – 50% LIE O ₂ – 10%mol/mol H ₂ S – 50µmol/mol	8% do valor em µmol/mol 4% do valor em µmol/mol 2% do valor em µmol/mol 3% do valor em µmol/mol 8% do valor em µmol/mol 4% do valor em µmol/mol 2% do valor em µmol/mol 3% do valor em µmol/mol