

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 A Revista de Qualidade em Laboratórios, **Ensaio e Processos de medição, epse**, São Paulo, ano 5, . 40, p. 34 – 39, fevereiro / março 2006.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR ISO/IEC 17025** - “Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração”, Rio de Janeiro, 31p, 2005.
- 3 An American National Standard. **ASTM D 1293-99 Standard Test Methods for pH of Water**. 2005.
- 4 Vocabulário Internacional de Metrologia, 2008, Primeira edição brasileira Inmetro – INMETRO, Rio de Janeiro, 2009.
- 5 MARANHÃO, Mauriti. **ISO Série 9000: Manual de Implantação: versão ISO 2000**. 6 ed. Rio de Janeiro: Qualymark, 2001.
- 6 FIDÉLIS, G. C. **Aspectos Metrológicos Importantes na Medição de pH, Metrologia e Qualidade** – ano 01, n.04/março de 2006.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT, NBR ISO 9001-** Sistema de gestão da qualidade – Requisitos, 2008.
- 8 JURAN, J.MA, **A Qualidade Desde o Projeto Thomson** Pioneira,1992.
- 9 O-que-é-qualidade, disponível em:<http://www.efetividade.net>. Acesso em 28 maio 2009.
- 10 MARQUES, L. **Acreditação de laboratórios: um desafio na Brasil**. Revista Metrologia & Instrumentação. Ano 5, número 40, p.34-39, 2006.
- 11 BOTELHO, R. M, **Implantação e Implementação da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025**. Rio de Janeiro:RDETEC, novembro 2008, Apostila de Treinamento.

- 12 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17000** – “Avaliação de conformidade – Vocabulário e princípios gerais.
- 13 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO, disponível em: <http://www.Inmetro.gov.br>. Acesso: em 12 out 2009.
- 14 Desafio da Implementação do Sistema de Gestão da Qualidade. Rio de Janeiro: Fundação CERTI, 2008, Apostila de Treinamento.
- 15 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Guia 43-1**: ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais Parte 1: desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência. 1999.
- 16 MILAN, M., FERNANDES, R. A. T. **Qualidade das Operações de Preparo de Solo por Controle Estatístico de Processo**. Scientia Agricola, v.59, n.2, p.261-266, abr./jun. 2002.
- 17 FERNANDES A., FONSECA M. V. de A, ALONSO P. S. R., Natural gas in Brazil's energy matrix: demand from 1995-2010 and usage factors. **Energy Policy**, [s.l.], n.33, p. 365-386, 2005.
- 18 SILVA, V. M. L. P. A. **Demanda e tendências em metrologia química no Brasil**. In: INTERAMERICAN WORKSHOP ON METROLOGY CHEMISTRY, p. 207-222, Rio de Janeiro, 1997.
- 19 OLIVIERI, J. C. Programa Interlaboratorial. **Proposta de modelo para interpretação de resultados de análises químicas**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 133 p.
- 20 GILLESPIE, A., UPTON, S. Marketing valid analytical measurement. **Accred Qual.Assur.** [s.l.], n. 4, p. 45-49, 1999.
- 21 JURAN, J.M.; Gryna, F.M. **Juran-Controle da qualidade** handbook. São Paulo, McGraw Hill, 1988.
- 22 Deming, **Japanese Methods for Productivity and Quality**, George Washington University, 1981.

- 23 MOURA, S. S.; Costa, S. R. R. **Estudo da utilização de materiais de referência nas análises de água por laboratórios envolvidos no sistema de acreditação. Produção**, v. 19, n. 2, p. 304-316, 2009.
- 24 Requisitos sobre a participação dos laboratórios de ensaios e de calibração em atividades de ensaios de proficiência. **NIT-DICLA-026**. Revisão 03, dezembro de 2005. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 18 fev. 2009.
- 25 Orientações para seleção e uso de materiais de referência. **DOQ-CGCRE-016**. Revisão 01. Abril de 2008. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 20 nov. 2009.
- 26 HIRATA, Y. S. **Estatística para Laboratório**. Rio de Janeiro: REDETEC, outubro 2009, Apostila de Treinamento.
- 27 SANTOS, C.A. Definição do tamanho amostral usando simulação monte carlo para os testes de normalidade univariado e multivariado baseado em assimetria e curtose. 2000.
- 28 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD. **ISO 8258**: Shewhart control charts.1991.
- 29 SHAPIRO, S.S., WILK.M.B. **An analysis of variance test for normality (complete samples)**. *Biometrika*, London, v.52, p.591-609, 1965.
- 30 ALMEIDA, L. C. R. **Gráficos e Cartas de Controle e Estatística Aplicada para Laboratórios - Métodos não paramétricos**. Rio de Janeiro: REDETEC, maio 2010, Apostila de Treinamento.
- 31 Silva, V. F. **Melhoria Continua & Tratamento de Não-Conformidades**, REDETEC, Rio de Janeiro, dezembro 2009, Apostila de Treinamento.
- 32 ISHIKAWA, K. **TQC - Total Quality Control: Estratégia e Administração da Qualidade**. IMC - Internacional Sistemas Educativos, 1986.
- 33 Deming, **Japanese Methods for Productivity and Quality**, George Washington University, 1981.

- 34 Programa de Gestão Integrada da Rede de Análises da PETROBRAS/CENPES, REDETEC, Rio de Janeiro, 2009.
- 35 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20th edition, Washington, 1998.
- 36 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, Bookman Companhia Editora, 5a edição, 2002.
- 37 LEITE, F. **Validação em Análise Química**, Editora Átomo, Campinas (SP), 5ª edição (2008).
- 38 Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. **DOQ-CGCRE-008** Revisão 02. Jun. 2007. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 20 nov. 2009
- 39 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 78-2:1999**: Chemistry-Layout for Standards-Part 2: Método of chemical analysis.
- 40 RIBANI, M.; BOTTOLI, C.; COLLINS, C.; JARDIM, I.; MELO, L. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química Nova, v. 27, n.5, p.771-780, 2004.
- 41 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5725-2**: acurácia (exatidão e precisão) dos métodos e resultados de mediação. Parte 2, 1994.
- 42 LANÇAS, F. M.; **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.
- 43 Miler, J.C. e Miler, J.N. (1988), **Statistics for Analytical Chemistry** – second edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto.
- 44 BORGES, R. M. H: **Estatística: uma ferramenta para Validação de ensaios**. Rio de Janeiro: Inmetro, 2004. Apostila de treinamento.
- 45 Neto, B.B.; Scarmino, I.S.; Bruns, R.E. **“Como Fazer Experimentos”**, Editora Unicamp, Campinas, 2001.

- 46 COUTO, P. R.,G, Valente, J. C. **Estimativa de incerteza na análise química**. Rio de Janeiro: Inmetro, maio 2001. p. 13-14,Apostila de Treinamento.
- 47 Eurachem,2003, "Quantifying Uncertainty In Analytical Measurement.
- 48 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 9251-** "Água- Determinação do pH-Método eletrométrico", Rio de Janeiro, 1986
- 49 Ente Costarricense de Acreditación – ECA, disponível em <http://www.eca.or.cr/>. Acesso: em 12 out 2009
- 50 Entidad mexicana de acreditación a.c. (ema), disponível em: <http://www.ema.org.mx>. Acesso: em 12 out 2009.
- 51 Organismo Argentino de Acreditacion (OAA), disponível em: <http://www.oaa.org.ar>. Acesso: em 12 out 2009.
- 52 Organização de Acreditação do Equador - OAE, disponível em <http://www.oae.gov.ec/>. Acesso: em 13 out 2009.
- 53 Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC) disponible em <http://www.icontec.org.co>. Acesso: em 13 out 2009.
- 54 Consejo Nacional de Acreditación de Panamá. - CNA, disponível em <http://www.cna.gob.pa>. Acesso: em 13 out 2009.
- 55 Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia del Salvador– CONACYT, disponível em <http://www.conacyt.gob.sv>. Acesso: em 13 out 2009.

7 ANEXO A – Precisão Intermediária e Repetitividade

Outliers para Precisão Intermediária

Resultado das medições de pH realizadas pelos Técnicos

Data	6/9/2010	
Mesmo Dia	Técnico 1	Técnico 2
Medições		
1	6.996	7.006
2	7.000	7.007
3	7.005	7.006
4	7.005	7.002
5	7.004	7.003
6	7.005	7.006
7	7.005	7.004
8	7.002	7.003
9	7.003	7.003
10	7.004	7.006

Testando os Outliers - Grubbs		
α	0.05	
Média	7.0029	7.0046
DP	0.0029	0.0018
Maior	7.0050	7.0070
Menor	6.9960	7.0020
Gcal maior	0.718	1.351
Gcal menor	2.361	1.464
G critico 95%	2.290	2.290

Um aberrante para o Técnico 1 no nível de significância de 0,05 (o valor 6,996 será removido)

Mesmo Dia	Técnico 1	Técnico 2
Medições		
1		7.006
2	7.000	7.007
3	7.005	7.006
4	7.005	7.002
5	7.004	7.003
6	7.005	7.006
7	7.005	7.004
8	7.002	7.003
9	7.003	7.003
10	7.004	7.006

Testando os Outliers - Grubbs para 1 valor aberrante na extremidade

α	0.05	
Média	7.0037	7.0046
DP	0.0017	0.0018
Maior	7.0050	7.0070
Menor	7.0000	7.0020
Gcal maior	0.770	1.351
Gcal menor	2.117	1.464
G crítico 95%	2.290	2.290

Data	6/9/2010	
Mesmo Dia	Técnico 1	Técnico 2
Medições		
1		7.006
2	7.000	7.007
3	7.005	7.006
4	7.005	7.002
5	7.004	7.003
6	7.005	7.006
7	7.005	7.004
8	7.002	7.003
9	7.003	7.003
10	7.004	7.006

Testando os Outliers - Grubbs para 1 valor aberrante na extremidade

α	0.05	
Média	7.0037	7.0046
DP	0.0017	0.0018
Maior	7.0050	7.0070
Menor	7.0000	7.0020
Gcal maior	0.770	1.351
Gcal menor	2.117	1.464
G crítico 95%	2.290	2.290

Nenhum valor aberrante encontrado. (Aberrante: Gcal > Gcrítico)

Testando os Outliers - Grubbs para 2 valor aberrante na extremidade

Para o Técnico 1 em ordem crescente							
α	0.05						
Mesmo Dia	Técnico 1	Valor - Média	$(\text{Valor} - \text{Média})^2$	Valor - Média _{p-1,p}	$(\text{Valor} - \text{Média}_{p-1,p})^2$	Valor - Média _{1,2}	$(\text{Valor} - \text{Média}_{1,2})^2$
Medições							
1	7.000	-0.004	1.3E-05	-0.003	1.1E-05	-0.004	2.0E-05
2	7.002	-0.002	2.8E-06	-0.001	1.7E-06	-0.002	5.9E-06
3	7.003	-0.001	4.4E-07	0.000	8.2E-08	-0.001	2.0E-06
4	7.004	0.000	1.1E-07	0.001	5.1E-07	0.000	1.8E-07
5	7.004	0.000	1.1E-07	0.001	5.1E-07	0.000	1.8E-07
6	7.005	0.001	1.8E-06	0.002	2.9E-06	0.001	3.3E-07
7	7.005	0.001	1.8E-06	0.002	2.9E-06	0.001	3.3E-07
8	7.005	0.001	1.8E-06	0.002	2.9E-06	0.001	3.3E-07
9	7.005	0.001	1.8E-06	0.002	2.9E-06	0.001	3.3E-07
Média	7.004						
S^2_0			2.4E-05				
Média sem os dois maiores valores (Média _{p-1,p})	7.003						
Média sem os dois menores valores (Média _{1,2})	7.004						
$S^2_{p-1,p}$					2.5E-05		
$S^2_{1,2}$							2.9E-05
Gcal _{p-1,p}	1.054						
Gcal _{1,2}	1.218						
G crítico 95%	0.1492						

Nenhum valor aberrante encontrado. (Aberrante: Gcritico > Gcal)

Para o Técnico 2 em ordem crescente							
α	0.05						
Mesmo Dia	Técnico 2	Valor - Média	(Valor - Média) ²	Valor - Média _{p-1,p}	(Valor - Média _{p-1,p}) ²	Valor - Média _{1,2}	(Valor - Média _{1,2}) ²
Medições							
1	7.002	-0.002	2.8E-06	-0.001	1.7E-06	-0.002	5.9E-06
2	7.003	-0.001	4.4E-07	0.000	8.2E-08	-0.001	2.0E-06
3	7.003	-0.001	4.4E-07	0.000	8.2E-08	-0.001	2.0E-06
4	7.003	-0.001	4.4E-07	0.000	8.2E-08	-0.001	2.0E-06
5	7.004	0.000	1.1E-07	0.001	5.1E-07	0.000	1.8E-07
6	7.006	0.002	5.4E-06	0.003	7.4E-06	0.002	2.5E-06
7	7.006	0.002	5.4E-06	0.003	7.4E-06	0.002	2.5E-06
8	7.006	0.002	5.4E-06	0.003	7.4E-06	0.002	2.5E-06
9	7.006	0.002	5.4E-06	0.003	7.4E-06	0.002	2.5E-06
10	7.007	0.003	1.1E-05	0.004	1.4E-05	0.003	6.6E-06
Média	7.005						
S^2_0			3.7E-05				
Média sem os dois maiores valores (Média _{p-1,p})	7.004						
Média sem os dois menores valores (Média _{1,2})	7.005						
$S^2_{p-1,p}$					4.6E-05		
$S^2_{1,2}$							2.9E-05
Gcal _{p-1,p}	1.231						
Gcal _{1,2}	0.773						
G crítico 95%	0.1492						

Nenhum valor aberrante encontrado. (Aberrante: Gcrítico > Gcal)

Repetitividade e Precisão Intermediária

Teste-F: duas amostras para variâncias

	Técnico 1	Técnico 2
Média	7.003667	7.0046
Variância	3E-06	3.16E-06
Observações	9	10
gl	8	9
F	0.950704	
P(F<=f) uni-caudal	0.476986	
F crítico uni-caudal	0.295148	

F>=Fcrítico (Variâncias Diferentes)

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	<i>Técnico 1</i>	<i>Técnico 2</i>
Média	7.003667	7.0046
Variância	3E-06	3.16E-06
Observações	9	10
Hipótese da diferença de média	0	
gl	17	
Stat t	-1.15865	
P(T<=t) uni-caudal	0.131309	
t crítico uni-caudal	1.739607	
P(T<=t) bi-caudal	0.262617	
t crítico bi-caudal	2.109816	

t<=crítico bicaudal (Médias Equivalentes segundo o nível de confiança de 95%)

RESUMO				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Técnico 1</i>	9	63.033	7.003667	3E-06
<i>Técnico 2</i>	10	70.046	7.0046	3.15556E-06

ANOVA				
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Entre grupos	4.13E-06	1	4.13E-06	1.338690237
Dentro dos grupos	5.24E-05	17	3.08E-06	
Total	5.65E-05	18		

Repetitividade (ANOVA) 0.001756
 Precisão Intermediária (ANOVA) 0.001785 já é o desvio padrão

8 ANEXO B - Coeficiente de Sensibilidade

Baseada na TABLE 2 do documento ASTM D 1293 - 99 (2005)

Table 2: pHs of Reference Buffer Solution

Temperature, ° C	pH
15	6.90
20	6.88
25	6.86
30	6.85

RESUMO DOS RESULTADOS	
<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.989778267
R-Quadrado	0.979661017
R-quadrado ajustado	0.969491525
Erro padrão	0.003872983
Observações	4

ANOVA						
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>	
Regressão	1	0.001445	0.001445	96.33333333	0.010221733	
Resíduo	2	3E-05	1.5E-05			
Total	3	0.001475				

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	6.949	0.008031189	865.2516863	1.33572E-06	6.914444582	6.983555418	6.914444582	6.983555418
Temperature, °C	-0.0034	0.00034641	-9.814954576	0.010221733	-0.004890483	-0.001909517	-0.004890483	-0.001909517

Coefficiente de Sensibilidade de Temperatura

ci -0.0034

