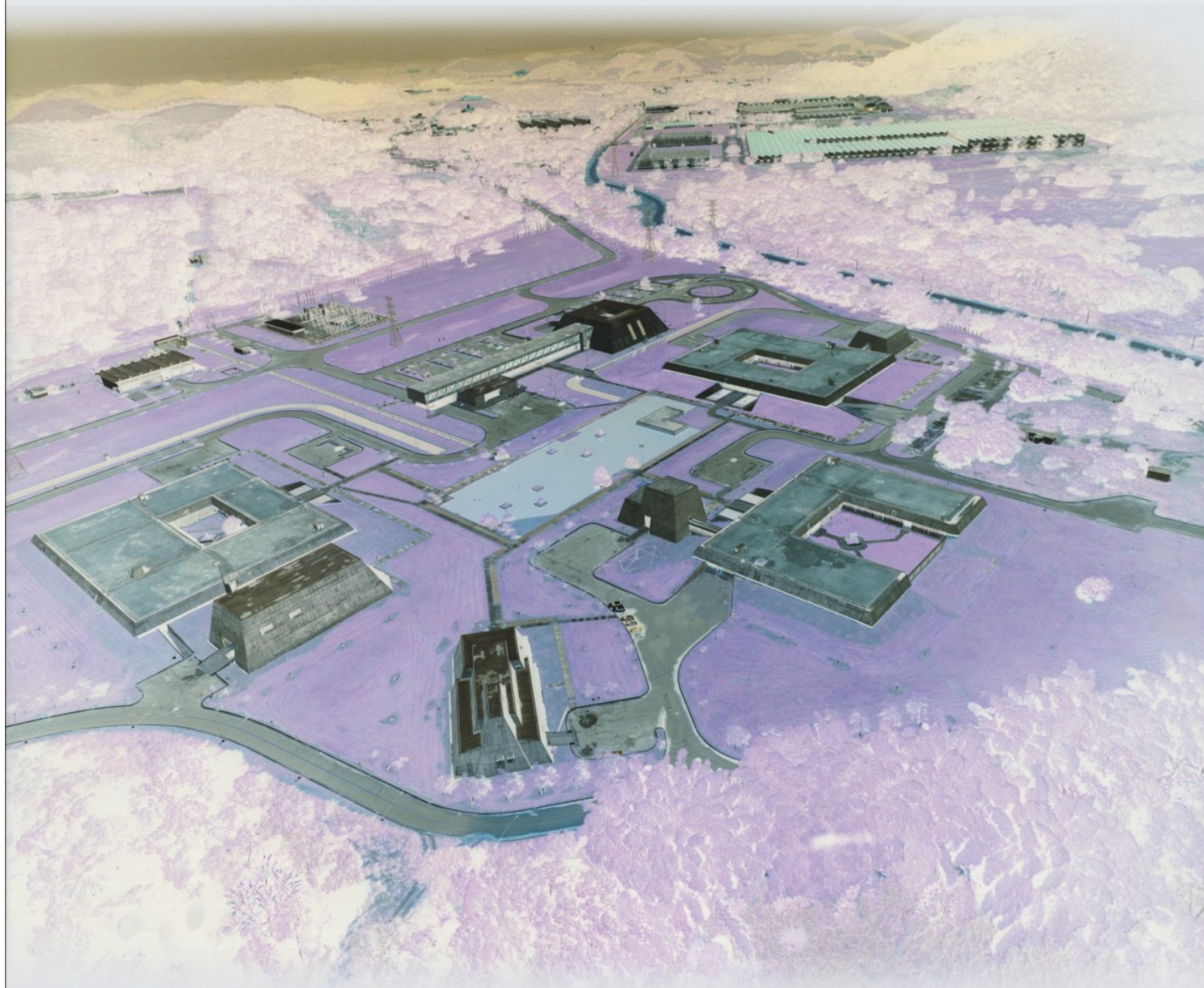


Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Medição de pH
2ª Rodada – pH 4,00 a 25 °C



Inmetro

Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM MEDIÇÃO DE pH – 2ª RODADA – pH 4,00 a 25 °C

RELATÓRIO FINAL - Nº 002/2009

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - 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-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Dameres da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim/Label)

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim/Label)

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Júlio Cesar Dias (Inmetro/Dimci/Dquim/Label)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dquim/Label)

Sidney Pereira Sobral (Inmetro/Dimci/Dquim/Label)

SUMÁRIO

1. Introdução	2
2. Objetivos	3
3. Preparação do Item de Ensaio	3
4. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	3
4.1. Caracterização	3
4.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização	4
4.3. Homogeneidade	5
4.4. Incerteza da Homogeneidade	6
4.5. Estabilidade	6
4.5.1. Curta Duração	6
4.5.2. Longa Duração	7
4.6. Incerteza da Estabilidade	8
4.7. Estimativa da Incerteza do Item de Ensaio	8
5. Análise Estatística	9
5.1. Teste de Grubbs	9
5.2. Índice z	9
5.3. Erro Normalizado	10
5.4. Desvio Padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade	10
6. Resultados e Avaliação do Desempenho	11
6.1. Resultados dos Laboratórios	11
6.2. Observações sobre as Medições dos Laboratórios	14
6.3. Repetitividade e Reprodutibilidade	17
6.4. Índice z	17
6.5. Erro Normalizado	19
7. Conclusões	22
8. Laboratórios Participantes	24
9. Referências Bibliográficas	26
Anexo 1 - Participação em Comparação Internacional	27

1. Introdução

A medição de pH consiste em determinar o potencial do íon hidrogênio em uma solução, o qual indicará se a solução é ácida ou alcalina. O pH é uma das medições mais realizadas nos laboratórios de análises clínicas, centros de pesquisas, universidades, indústrias, entre outros. Sua medição é de fundamental importância em diferentes áreas, tais como, saúde, ambiental, biotecnológica e em inúmeros processos industriais. As medições de pH devem ser realizadas corretamente, com qualidade e confiabilidade, senão podem afetar negativamente a saúde e a qualidade de vida dos cidadãos.

Tendo em vista a importância da medição de pH para o País, o Inmetro em 2003, implantou o Sistema Primário de Medição de pH [1], no Laboratório de Eletroquímica (Label) da Divisão de Metrologia Química (Dquim), levando em consideração as recomendações estabelecidas pelo Grupo de Trabalho em pH da IUPAC [2]. Esse sistema primário tem por objetivo caracterizar material de referência (MR) para medição de pH e dessa forma, prover rastreabilidade e confiabilidade às medições de pH aos laboratórios do País, bem como aos dos países vizinhos, pois, atualmente, ele é o único sistema primário da América do Sul.

Para a garantia da comparabilidade, confiabilidade e qualidade dos resultados das medições, o Inmetro realiza Ensaio de Proficiência (EP) através do Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial. 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 [3]. 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 contínua da competência técnica dos laboratórios participantes através dos resultados gerados por diversas comparações interlaboratoriais, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [4]. Cabe destacar que os laboratórios têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que os laboratórios atuam, caso seja necessário. Além da finalidade citada anteriormente, um EP compreende outros aspectos como demonstração de controle e capacidade de realizar medições, validação do método de medição, avaliação da incerteza de medição, demonstração de concordância com as necessidades de desempenho e, ainda, de educação e treinamento [5].

O Inmetro, através da Dquim e do Label, participa periodicamente de comparações internacionais como meio de garantir a comparabilidade e confiabilidade de suas medições. No Anexo 1, são

mostrados os resultados das duas comparações internacionais [6] em medições primárias de pH nas quais o Label participou.

No presente relatório, certos equipamentos comerciais e materiais são identificados para especificar adequadamente o procedimento experimental. Em nenhum caso tal identificação implica recomendação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), nem que o equipamento ou material é necessariamente o melhor para o propósito.

2. Objetivos

Os objetivos deste Ensaio de proficiência são:

- Avaliar o desempenho de laboratórios para os ensaios propostos.
- Monitorar o desempenho contínuo dos laboratórios em medições de pH.
- Identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza.

3. Preparação do Item de Ensaio

Os frascos de polietileno para armazenamento da solução tampão de pH 4,00 foram descontaminados com detergente específico, Extran® 2%, durante 48 h e lavados abundantemente com água desionizada. Logo após, os frascos foram secos em estufa a 60 °C, fechados e armazenados apropriadamente.

O sal hidrogenoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), Merck, lote A803574646, foi seco em estufa, a 110 °C, durante 1 h. Foram pesados aproximadamente 303 g do sal (balança Mettler Toledo, modelo PR1203, resolução de 0,001 g), e transferidos para um recipiente de vidro de 50 L. Em seguida, foram adicionados aproximadamente 30 L de água desionizada ao recipiente, gravimetricamente, utilizando uma balança apropriada (Sartorius, modelo LA640015, resolução de 0,1 g).

A solução foi homogeneizada durante 4 dias, utilizando um agitador magnético, e envasada, com o auxílio de uma proveta de 250 mL, nos frascos de polietileno de alta densidade. Os frascos foram então devidamente identificados.

4. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Para os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração, foram selecionados recipientes, aleatoriamente, seguindo o critério da ASTM E 826 [7].

4.1. Caracterização

A caracterização é o processo que determina os valores de um MR como parte do processo de certificação. O processo de caracterização provê valores das propriedades a serem quantificadas e em certificação de lotes, a caracterização se refere aos valores de propriedade do lote [8].

Na caracterização da solução de valor nominal de pH 4,00, foi utilizado o Sistema Primário de Medição de pH do Label/Dquim/Inmetro, cuja metodologia de medição já foi publicada [1], e empregando as denominadas células Harned [2]. Foram selecionadas, aleatoriamente, 3 amostras de 250 mL do lote, necessárias para realizar a caracterização.

A Tabela 1 apresenta o resultado da caracterização, e sua respectiva incerteza, para a solução tampão de pH 4,00 utilizada neste EP.

Tabela 1. Resultados da caracterização da solução de valor nominal de pH 4,00.

pH (caracterização)	Incerteza da caracterização (u_c)
4,001	0,0015

4.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização

A Tabela 2 apresenta a planilha referente à estimativa da incerteza da caracterização (u_c) da solução de valor nominal de pH 4,00.

Para pH 4,00:

$$E = (0,22219 \pm 0,000031) \text{ V} \quad \text{NC} = 95\% \quad k = 2$$

$$\text{pH} = (4,001 \pm 0,003) \quad \text{NC} = 95\% \quad k = 2$$

Onde: NC é nível de confiança aproximado e k é o fator de abrangência para um grau de liberdade infinito.

Tabela 2. Estimativa de incerteza da caracterização da solução de valor nominal de pH 4,00.

	Grandezas	Unidade	Valores	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição das Incertezas	%
Potencial Padrão	Voltagem	V	0,46400	0,000001	1,0	0,000001	0%
	Temperatura	K	298,15	0,007	-0,00081	-0,000006	3%
	Molalidade	mol.kg ⁻¹	0,009999	0,0000003	5,14	0,000001	0%
	Pressão Atmosférica	kPa	101,2	0,0025	-0,00000013	0,000000	0%
	Coeficiente de Atividade	1	0,9042	0,00017	0,057	0,000010	9%
	Repetitividade	V	0,22219	0,000029	1,0	0,000029	87%
pH	Potencial Padrão	V	0,22219	0,000031	-16,9	-0,0005	10%
	Voltagem	V	0,583407	0,000001	16,9	0,0000	0%
	Temperatura	K	298,15	0,007	-0,020	-0,0001	1%
	Molalidade KCl	mol.kg ⁻¹	0,01090	0,0000058	87,5	0,0005	10%
	Pressão Atmosférica	kPa	101,2	0,0025	-0,0000022	0,0000	0%
	Intercepto	1	4,0010	0,0014	1,0	0,0014	78%
	Coef. de Debye Hückel	[kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}]	0,5108	0,00029	-0,172	0,0000	0%
	Força Iônica	mol.kg ⁻¹	0,0535	0,00029	-0,609	-0,0002	1%

4.3. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do lote do material estudado. Os testes foram realizados de acordo com a *ISO Guide 35* [9], que recomenda a utilização da análise da variância (ANOVA) com fator único para estimar a homogeneidade de uma amostragem.

Para este estudo, foram selecionadas aleatoriamente algumas garrafas do lote e foram realizadas repetições das medições em cada garrafa (alíquotas diferentes). Foram utilizados um medidor de pH (Metrohm, modelo 713), um eletrodo combinado de pH com KCl 3 mol·L⁻¹ (Metrohm, modelo 6.0901.040) e um termômetro de resistência tipo Pt 100 (Metrohm, modelo 6.1103.000). Todas as medições foram realizadas a 25,0 °C, em um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água proveniente de um banho termostatizado (Marconi). Foram utilizados os MRC de 6,865 e 4,005, ambos da Radiometer, com incerteza expandida de 0,010, para a verificação intermediária do medidor de pH.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados das medições e do tratamento estatístico ANOVA empregado, respectivamente. Ressalta-se que na Tabela 4, o valor encontrado de $F_{calculado}$, igual a 0,7653, é menor que o $F_{tabelado}$, 2,1240, para 95% de confiança, indicando que os resultados das medições não apresentam variação significativa entre si e que a solução tampão pode ser considerada homogênea.

Tabela 3. Resultados das medições do estudo de homogeneidade do pH 4,00.

Código da garrafa	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
11	4,006	4,007	4,006	4,009	4,009	4,007	0,002
59	4,008	4,008	4,007	4,009	4,006	4,008	0,001
107	4,008	4,008	4,008	4,007	4,007	4,008	0,001
47	4,009	4,007	4,007	4,008	4,006	4,007	0,001
4	4,008	4,008	4,008	4,007	4,008	4,008	0,000
21	4,011	4,009	4,008	4,008	4,008	4,009	0,001
53	4,007	4,008	4,008	4,008	4,006	4,007	0,001
68	4,009	4,009	4,006	4,008	4,007	4,008	0,001
86	4,009	4,008	4,007	4,007	4,008	4,008	0,001
99	4,008	4,009	4,007	4,008	4,006	4,008	0,001

Tabela 4. Análise de variância para verificação da homogeneidade do pH 4,00.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{calculado}$	Valor de p	$F_{tabelado}$
Entre grupos	$7,68 \times 10^{-6}$	9	$8,53 \times 10^{-7}$	0,7356	0,6741	2,1240
Dentro dos grupos	$4,64 \times 10^{-5}$	40	$1,16 \times 10^{-6}$			
Total	$5,41 \times 10^{-5}$	49				

4.4. Incerteza da Homogeneidade

A incerteza da homogeneidade (u_h) é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas (MQ_{entre}) e dentro das garrafas (MQ_{dentro}), que é fornecido pelo teste de análise de variância. Quando MQ entre as garrafas (amostras) for maior que MQ dentro das garrafas (amostras), incerteza (u_{entre}), neste caso é equivalente ao desvio padrão entre as garrafas (s_{entre}), que é calculado pela Equação 1:

$$u_{entre} = s_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (1)$$

Onde: n representa o número de replicatas das garrafas (amostras).

Para os casos em que MQ entre as garrafas (amostras) for menor que MQ dentro das garrafas (amostras), a Equação 2 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza inerente à homogeneidade:

$$u_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{df_{dentro}}} \quad (2)$$

Onde: df_{dentro} representa o número de graus de liberdade de MQ_{dentro} .

A Tabela 5 apresenta o resultado da incerteza da homogeneidade para a solução tampão de pH 4,00 utilizada neste EP.

Tabela 5. Incerteza referente aos estudos de homogeneidade.

Valor nominal de pH	Incerteza da homogeneidade (u_h)
4,00	0,00023

4.5. Estabilidade

A estabilidade está definida segundo a ISO Guia 30 [10] como sendo a capacidade do MR em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado nas condições especificadas e visando identificar se há uma repetitividade em medições da amostra ao longo do tempo.

Para os estudos de estabilidade, foi utilizado o modelo clássico [9], no qual as garrafas selecionadas foram armazenadas numa temperatura específica (50,0 °C e 20,0 °C para os estudos de curta e longa duração, respectivamente), sendo retiradas do local de armazenamento em semanas diferentes para a realização das medições. As medidas de pH foram realizadas conforme o procedimento apresentado no item 4.3.

4.5.1. Curta Duração

A Tabela 6 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados das medições, bem como o número de medições realizadas com cada garrafa. Os resultados da regressão linear aplicada à média das leituras em função do tempo são mostrados na Tabela 7. Tendo em

vista que o valor de p calculado para o tempo, equivalente a 0,8460, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os resultados das medições e que, desta forma, a solução tampão pode ser considerada estável à temperatura de 50,0 °C durante o tempo de estudo.

Tabela 6. Resultados das medições de pH do estudo de estabilidade a 50,0 °C da solução de pH 4,00.

Tempo (semana)	Código da garrafa	Número de leituras	Média	Desvio padrão
0	7	5	4,005	0,001
1	17	5	4,003	0,002
2	52	5	4,004	0,001
3	69	5	4,005	0,001
4	85	5	4,004	0,002

Tabela 7. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 50,0 °C da solução de pH 4,00.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de p
Interseção	4,0042	$4,6 \times 10^{-4}$	8647,6685	$3,4 \times 10^{-12}$
Tempo	$-4,0 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	-0,2116	0,8460

4.5.2. Longa Duração

A Tabela 8 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados das medições, bem como o número de medições realizadas com cada garrafa. Os resultados da regressão linear aplicada à média das leituras em função do tempo são mostrados na Tabela 9. Tendo em vista que o valor de p calculado para o tempo, equivalente a 0,3022, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os resultados das medições e que, desta forma, a solução tampão pode ser considerada estável à temperatura de 20,0 °C durante o tempo de estudo.

Tabela 8. Resultados das medições de pH do estudo de estabilidade a 20,0 °C da solução de pH 4,00.

Tempo (semana)	Código da garrafa	Número de leituras	Média	Desvio padrão
8	63	5	4,013	0,002
18	42	5	4,011	0,001
47	1	5	3,990	0,003
50	113	5	4,007	0,001

Tabela 9. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C da solução de pH 4,00.

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de p
Interseção	4,0162	$9,1 \times 10^{-3}$	440,4822	$5,2 \times 10^{-6}$
Tempo	$-3,5 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	-1,3775	0,3022

4.6. Incerteza da Estabilidade

A partir das Tabelas 7 e 9, utilizando os dados das regressões lineares, calcula-se as incertezas inerentes às estabilidades de curta (u_{ec}) e longa duração (u_{el}), respectivamente. Estes valores são calculados através da Equação 3, multiplicando-se o erro padrão referente ao tempo (e_{tempo}) pelo tempo de estudo (t_{estudo}) do material, portanto:

$$u_{ec} \text{ ou } u_{el} = e_{tempo} \cdot t_{estudo} \quad (3)$$

A Tabela 10 apresenta os resultados referentes às incertezas das estabilidades de curta e longa duração para a solução tampão de pH 4,00 utilizada neste EP.

Tabela 10. Incertezas referentes aos estudos de estabilidade.

Valor nominal pH	Incerteza da estabilidade de curta duração (u_{ec})	Incerteza da estabilidade de longa duração (u_{el})
4,00	0,00076	0,013

4.7. Estimativa da Incerteza do Item de Ensaio

A incerteza padrão combinada ($u_{combinada}$) é a raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas individuais obtidas nos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade (curta e longa), calculada através da Equação 4:

$$u_{combinada} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2} \quad (4)$$

A incerteza expandida (U) é expressa como o produto entre a incerteza combinada e o fator de abrangência (k), considerado igual a 2, para um nível de confiança de 95%. Dessa forma, a incerteza expandida é expressa conforme a Equação 5.

$$U = u_{combinada} \cdot k \quad (5)$$

A Tabela 11 apresenta o valor de pH de referência (caracterização) e sua respectiva incerteza expandida [11], para $k=2$ e nível de confiança de 95%, na temperatura de 25,0 °C, para a solução tampão utilizada neste EP.

Tabela 11. Valor de pH de referência e sua respectiva incerteza expandida.

pH de referência	Incerteza expandida
4,001	0,026

5. Análise Estatística

5.1. Teste de Grubbs

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers*, tanto para os resultados obtidos nos estudos de homogeneidade e estabilidade, quanto para os resultados enviados pelos laboratórios, foi utilizado o Teste de Grubbs [8]. Os resultados foram ordenados em ordem crescente e foi considerada como hipótese nula o fato de o menor valor, x_1 , ou o maior valor, x_n , serem valores dispersos ou *outliers*. Os valores da estatística de Grubbs (G) foram calculados usando-se as Equações 6 ou 7; com risco de falsa rejeição de 5%, e os valores obtidos foram comparados com os valores tabelados a fim de se aceitar ou rejeitar a hipótese nula.

$$G = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (6)$$

$$G = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad (7)$$

Onde:

s é o desvio padrão

\bar{x} é a média das medições.

5.2. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi utilizado o índice z (*z-score*) [4,8,12]. Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório 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 de referência. O índice z é calculado conforme a Equação 8.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (8)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de pH de referência, designado pelo Label/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio da medição de pH de um laboratório específico i;

s é o valor de incerteza padrão combinada de referência, designado pelo Label/Dquim/Inmetro.

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

5.3. Erro Normalizado

Para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza de medição do seu resultado e o fator de abrangência (k), os quais eram opcionais, também foi utilizado o erro normalizado. Similar ao índice z, tal parâmetro também serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência, mas levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas [13]. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 9.

$$En_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (9)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de pH de referência, designado pelo Label/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio da medição de pH de um laboratório específico i;

U_{ref} é o valor de incerteza expandida de referência, designado pelo Label/Dquim/Inmetro;

U_i é o valor de incerteza expandida informado por um laboratório específico i.

A interpretação do erro normalizado é apresentada a seguir:

$|En| \leq 1$ Resultado Satisfatório

$|En| > 1$ Resultado Insatisfatório

5.4. Desvio Padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade

O desvio padrão referente à repetitividade e reprodutibilidade [11,14] das medições dos laboratórios foi calculado segundo as Equações 10 e 11, e com o auxílio das Equações 12 a 14.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (10)$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad (11)$$

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad (12)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{y})^2 \quad (13)$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (14)$$

Onde:

n_i é o número de repetições de cada laboratório;

p é o número total de laboratórios;

\bar{y} é a média total;

y_i é a média de cada laboratório;

s_i é o desvio padrão de cada laboratório;

s_r é o desvio padrão referente à repetitividade;

s_L é o desvio padrão entre laboratórios;

s_R é o desvio padrão referente à reprodutibilidade.

6. Resultados e Avaliação do Desempenho

6.1. Resultados dos Laboratórios

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão, são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados dos laboratórios para o EP em medição de pH de valor nominal 4,00.

Código do laboratório	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
02	4,010	4,020	4,020	4,010	4,020	4,016	0,005
05	4,024	4,023	4,025	4,021	4,022	4,023	0,002
08	4,038	4,010	4,022	4,032	4,031	4,027	0,011
10	4,020	4,000	3,990	3,990	3,990	3,998	0,013
13	4,020	4,020	4,020	4,010	4,020	4,018	0,004
15	4,01	4,02	4,02	4,08	4,04	4,03	0,03
17	4,010	4,010	4,020	4,020	4,010	4,014	0,005
22	3,99	3,99	3,98	3,98	3,97	3,98	0,01
24	4,010	4,010	4,010	4,000	4,010	4,008	0,004
26	4,001	4,003	4,002	4,003	4,001	4,002	0,001
30	3,990	3,950	3,990	3,990	4,000	3,984	0,019
32	3,990	3,990	3,990	3,980	3,980	3,986	0,005
34	4,011	4,009	4,008	4,011	4,013	4,010	0,002
37	3,988	3,993	3,987	3,988	3,988	3,989	0,002
39	4,040	4,040	4,040	4,030	4,040	4,038	0,004
41	4,00	4,01	4,00	4,00	4,01	4,00	0,01
43	4,000	4,001	3,999	3,996	3,997	3,999	0,002
45	4,001	4,011	4,001	4,001	4,011	4,005	0,005
49	4,030	4,010	4,020	4,000	4,010	4,014	0,011
50	4,030	4,040	4,040	4,040	4,030	4,036	0,005
54	4,0087	4,0083	4,0081	4,0081	4,0086	4,0084	0,0003
55	4,030	4,030	4,040	4,030	4,030	4,032	0,004
58	4,123	4,121	4,126	4,127	4,122	4,124	0,003
60	4,01	4,02	4,01	4,00	4,00	4,01	0,01
62	4,040	4,000	4,010	4,010	4,030	4,018	0,016
65	3,99	4,02	4,02	4,00	4,00	4,01	0,01
69	4,000	4,010	4,000	4,000	4,010	4,004	0,005
71	3,980	3,980	3,980	3,980	3,980	3,980	0,000
73	3,995	3,996	3,997	3,995	3,994	3,995	0,001
75	4,030	4,030	4,030	4,030	4,030	4,030	0,000
79	4,00	3,99	4,00	4,01	3,99	4,00	0,01
81	3,985	3,989	3,989	3,989	3,988	3,988	0,002
87	4,006	3,999	4,005	4,005	4,001	4,003	0,003
89	4,020	4,020	4,010	4,010	4,010	4,014	0,005
91	3,98	4,00	3,99	3,99	3,98	3,99	0,01
94	3,99	4,00	3,99	4,00	4,00	4,00	0,01
96	3,99	4,00	4,00	3,99	4,00	4,00	0,01
99	4,000	4,010	4,000	3,990	3,990	3,998	0,008

As Figuras 1 e 2 apresentam graficamente os resultados mostrados na Tabela 12. O valor de referência (Ref) estabelecido para o pH foi 4,001 (representado linha preta contínua), com uma incerteza combinada, $u_{\text{combinada}}$, de 0,013. Nos gráficos, cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do código.

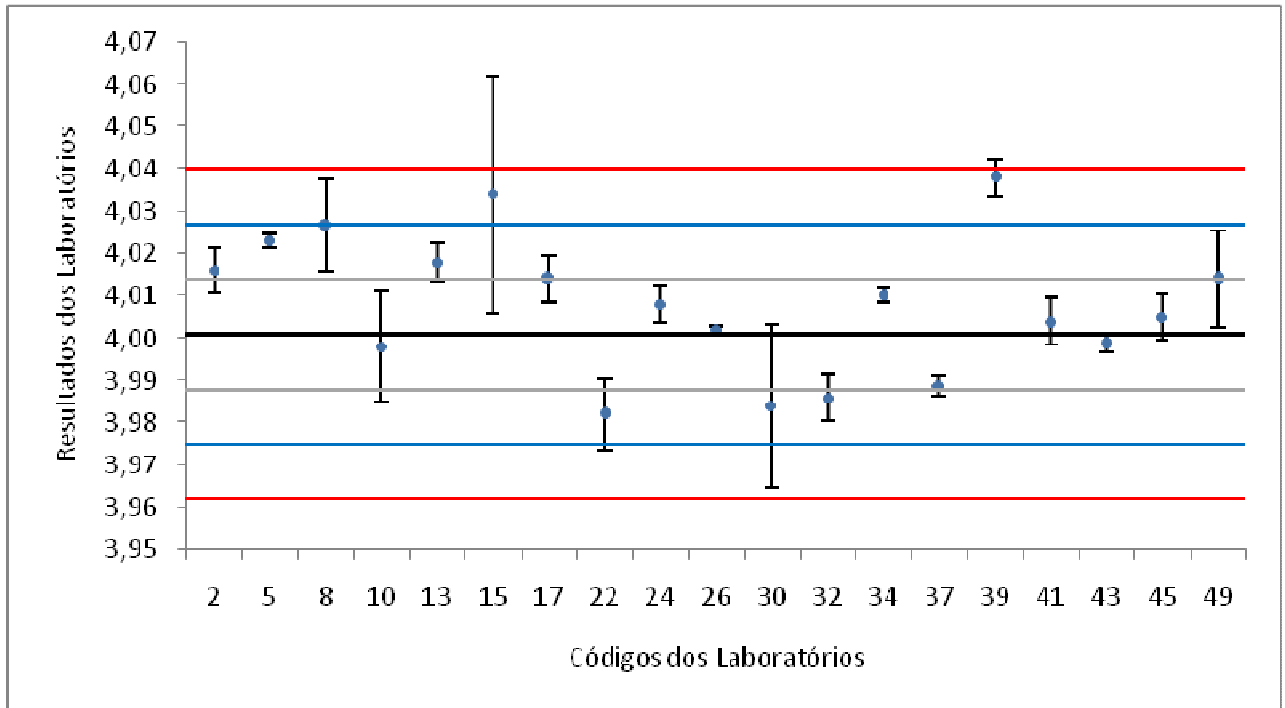


Figura 1. Resultados, com dispersão, da medição de pH 4,00 dos laboratórios participantes (2 a 49).

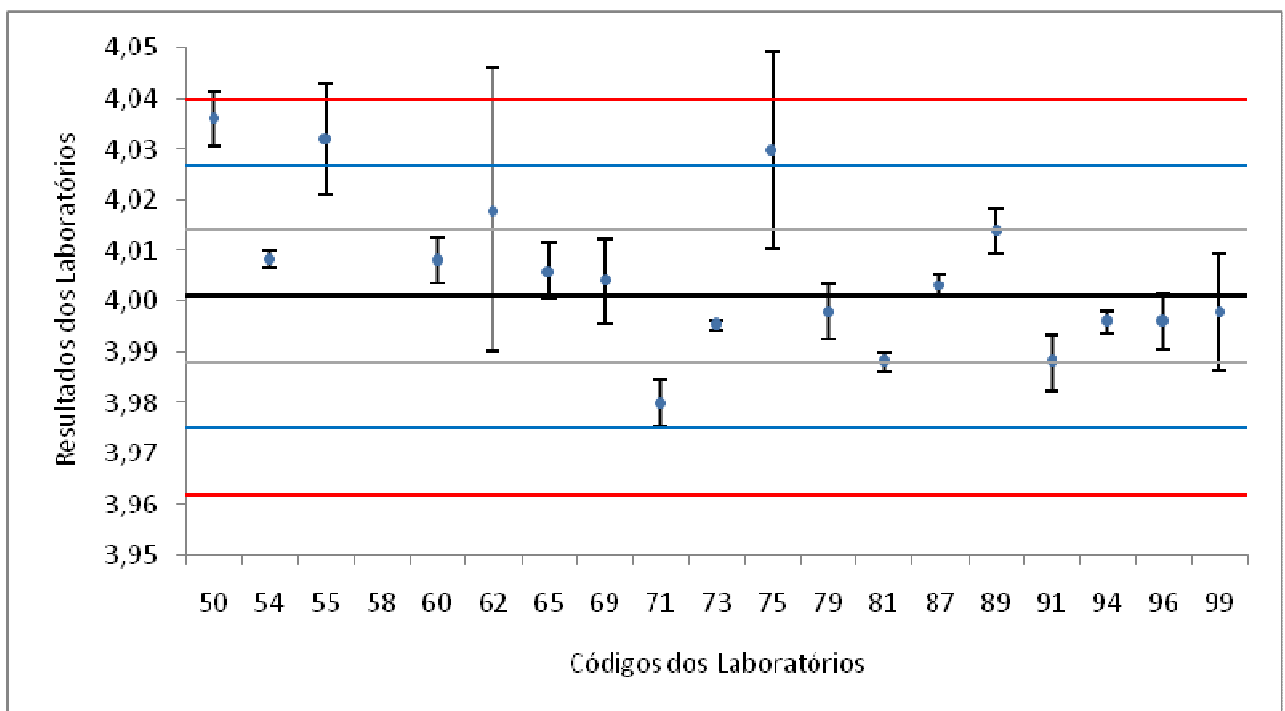


Figura 2. Resultados, com dispersão, da medição de pH 4,00 dos laboratórios participantes (50 a 99).

Através do gráfico, pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos;
- As linhas cinzas definem o intervalo de 3,988 a 4,014 unidades de pH, isto é, $Ref \pm 1u_{combinada}$. 25 (vinte e cinco) laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo;
- As linhas azuis definem o intervalo de 3,975 a 4,027 unidades de pH, isto é, $Ref \pm 2u_{combinada}$. 9 (nove) laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo;
- As linhas vermelhas definem o intervalo de 3,962 a 4,040 unidades de pH, isto é, $Ref \pm 3u_{combinada}$. 5 (cinco) laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo;
- Além disso, 1 (um) laboratório, o laboratório 58, apresentou um valor médio fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas.

6.2. Observações sobre as Medições dos Laboratórios

- **Problema observado:** Medições realizadas com medidores com resolução de 0,01 e resultados expressos com três casas decimais.

Laboratórios: PEP10.2/02, PEP10.2/10, PEP10.2/13, PEP10.2/17, PEP10.2/30, PEP10.2/32, PEP10.2/39, PEP10.2/45, PEP10.2/49, PEP10.2/50, PEP10.2/62, PEP10.2/69, PEP10.2/71, PEP10.2/75, PEP10.2/89 e PEP10.2/99.

Comentários Preliminares: O número de casas decimais deve seguir o da resolução do medidor de pH, se a resolução foi mencionada com duas casas decimais implica que a medição deve ser fornecida com 2 casas decimais.

Comentários Finais: Foi relatado pelos laboratórios PEP10.2/17, PEP10.2/32 e PEP10.2/89 que as células da planilha destinadas à digitação dos resultados das medições (formulário de registro de resultados) estavam previamente formatadas para 3 casas decimais. Porém esse número não estava fixo e poderia ser alterado pelo usuário para adequar o número de casas decimais à resolução do instrumento. Os laboratórios receberam a planilha sem qualquer proteção de modo que ela poderia ser formatada pelo usuário. Esta informação será acrescentada nas instruções para os próximos EPs.

- **Problema observado:** Falta de informação ou informação incorreta ou incompleta do eletrólito do eletrodo.

Laboratórios: PEP10.2/02 (Ag/AgCl), PEP10.2/08 (KCl), PEP10.2/15 (KCl), PEP10.2/30 (KCl/AgCl), PEP10.2/32 (KCl), PEP10.2/34 (KCl), PEP10.2/39 (não informado), PEP10.2/43 (não informado), PEP10.2/54 (Ag/AgCl), PEP10.2/60 (KCl), PEP10.2/62 (Ag/AgCl), PEP10.2/69 (KCl), PEP10.2/71 (KCl), PEP10.2/89 (KCl-água) e PEP10.2/91 (KCl).

Comentários Preliminares: Eletrólito é a solução de preenchimento do eletrodo. É importante informar a concentração da solução e o sal utilizado (por exemplo, KCl 3 mol·L⁻¹). Ag/AgCl seria um tipo de eletrodo de referência.

Comentários Finais: O laboratório PEP10.2/54 completou a informação, em resposta ao relatório preliminar do presente EP.

- **Problema observado:** Falta de informação ou informação incorreta ou incompleta do tipo de eletrodo utilizado.

Laboratórios: PEP10.2/08 (standard), PEP10.2/10, (Sentix 41), PEP10.2/17 (escoamento), PEP10.2/22 (dupla função), PEP10.2/24 (NTC), PEP10.2/32 (QA338 - EPG Ag/AgCl), PEP10.2/39 (SC22-SI51OI), PEP10.2/45 (não informado), PEP10.2/55 (Referência Ag/AgCl), PEP10.2/73 (calomelano), PEP10.2/75 (eletrodo de plástico), PEP10.2/87 (CV 1) e PEP10.2/99 (Junção Cerâmica Pontual).

Comentários Preliminares: O tipo mais comum seria o eletrodo de vidro, que pode ser o combinado (integra o eletrodo de referência no mesmo corpo do eletrodo de pH) ou separados (um de referência Ag/AgCl e o outro de pH).

Comentários Finais: O laboratório PEP10.2/17 completou a informação, em resposta ao relatório preliminar do presente EP.

- **Problema observado:** Informação incorreta da pressão atmosférica.

Laboratórios: PEP10.2/99 (932 hPa), PEP10.2/08 (1006 Pa), PEP10.2/26 (709 mmHg), PEP10.2/34 (955 Pa), PEP10.2/49 (1019 hPa), PEP10.2/58 (1017,199 hPa), PEP10.2/69 (952 Pa) e PEP10.2/75 (946 Pa)

Comentários Preliminares: Pediu-se para informar a pressão em Pascal (Pa) que é uma unidade derivada recomendada pelo Sistema Internacional de Unidades (SI).

Comentários Finais: Nenhum.

- **Problema observado:** Falta de informação ou informação incorreta ou incompleta da inclinação da reta (*slope*).

Laboratórios: PEP10.2/15 (não informada), PEP10.2/17 (não informada), PEP10.2/30 (não informada.), PEP10.2/32 (8,97), PEP10.2/34 (não informada), PEP10.2/37 (96,40%), PEP10.2/43 (não informada), PEP10.2/49 (não informada), PEP10.2/55 (não informada), PEP10.2/58 ($y = -58,05x + 419,0$ $R^2=1$), PEP10.2/73 (não informada), PEP10.2/75 (não informada), PEP10.2/79 (não informada), PEP10.2/87 (-58,65 mV/pH), PEP10.2/89 (-53) e PEP10.2/99 (-58,7319).

Comentários Preliminares: A inclinação da reta é o coeficiente angular (*slope*) da curva de calibração do medidor de pH. Aconselha-se que este valor seja informado em porcentagem

(quando comparado ao valor teórico de -59,16 mV/pH a 25 °C). É aconselhável que esse valor esteja na faixa entre 98% e 102%.

Comentários Finais: Os laboratórios PEP10.2/17 e PEP10.2/89 corrigiram as informações, em resposta ao relatório preliminar do presente EP. Porém, o valor informado pelo laboratório PEP10.2/89 foi de 90,2%.

- **Problema observado:** Falta de informação, informação incorreta da umidade relativa do ambiente ou umidade informada não recomendada para a medição.

Laboratórios: PEP10.2/13 (63,1%), PEP10.2/26 (65%), PEP10.2/37 (61%), PEP10.2/54 (67%), PEP10.2/55 (78%), PEP10.2/58 (77,8%), PEP10.2/60 (60%), PEP10.2/69 (60%), PEP10.2/71 (62%), PEP10.2/73 (75%), PEP10.2/75 (85%), PEP10.2/79 (Umidade: não informada), PEP10.2/87 (Umidade: não informada) e PEP10.2/89 (73%).

Comentários Preliminares: Aconselha-se que a umidade relativa do ambiente do laboratório seja mantida entre 35% e 55%, para evitar que o excesso de umidade danifique os equipamentos de medição, o que pode levar a problemas de medição ou medições incorretas.

Comentários Finais: Em resposta ao laboratório PEP10.2/54, uma possível evaporação das soluções durante as medições, devido à umidade relativa do laboratório ser mantida entre 35% e 55%, é desprezível. Além disso, pelo fato do item de ensaio ser uma solução tampão, seu valor de pH praticamente não varia em decorrência de pequenas diluições (ou pequenas evaporações do solvente) [15].

- **Problema observado:** Falta de informação ou informação incorreta, incompleta ou confusa das soluções tampão de pH (MRC) que foram utilizadas na calibração do medidor.

Laboratórios: PEP10.2/13 (NIST 189b, 188, 185h,186lg, 186llg, 187, Merck), PEP10.2/30 (Radiometer 4,005 ± 0,004), PEP10.2/37 (Radiometer 6,9997 ± 0,0042 e 4,0060 ± 0,0028), PEP10.2/54 (Radiometer 4,0051 ± 0,004 e 6,9994 ± 0,0042), PEP10.2/55 (incerteza expandida não informada), PEP10.2/58 (incerteza expandida não informada), PEP10.2/60 (incerteza expandida não informada), PEP10.2/62 (Merck, incerteza expandida de 0,003), PEP10.2/65 (RADIOMETER ANALYTICAL SAS 4,0041 ± 0,004 e 6,9994 ± 0,0042), PEP10.2/69 (Radiometer 7 ± 0,0042 e 4 ± 0,004), PEP10.2/81 (incerteza expandida não informada), PEP10.2/89 (incerteza expandida não informada), PEP10.2/9 (Radiometer analytical sas 4,0041 ± 0,004 e 6,9994 ± 0,0042) e PEP10.2/99 (Analion 4,01, incerteza expandida não informada).

Comentários Preliminares: É importante informar as soluções tampão de pH (MRC) que foram efetivamente utilizadas na verificação intermediária do medidor antes da medição de pH. Os dados de pH e incerteza expandida dos MRC da Radiometer são: 4,005 ± 0,010, 6,865 ± 0,010 e 7,000 ± 0,010 (k=2; para um nível de confiança de aproximadamente 95%). A incerteza expandida está informada no certificado do MRC, não devendo ser calculada.

Comentários Finais: Os valores de pH e incerteza expandida informados pelo laboratório PEP10.2/54, para as soluções tampão da Radiometer, são referentes apenas aos resultados da caracterização dessas soluções. Nesse caso, deve-se utilizar o valor informado na primeira página do certificado da Radiometer (*certified value*), os quais abrangem os resultados dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade. Presume-se que os laboratórios PEP10.2/30, PEP10.2/37, PEP10.2/65, PEP10.2/69 e PEP10.2/9 também reportaram os valores de pH e incerteza da mesma forma que o laboratório PEP10.2/54.

Para uma correta medição de pH, é primordial que o medidor seja calibrado periodicamente (a incerteza é informada no certificado de calibração). A resolução do medidor irá determinar o número máximo de casas decimais a ser utilizada na informação do resultado da medição. Deve-se utilizar um sensor de temperatura (devidamente calibrado), pois o valor de pH varia com a variação da temperatura.

Uma consideração importante na medição de potenciais em células eletroquímicas é que a impedância de entrada do medidor a ser utilizado deve ser muito grande em relação à resistência da célula, de forma a minimizar a corrente elétrica e a queda de potencial associadas à medição. Esse fator é ainda mais crítico quando se utiliza eletrodos íon-seletivos, como os eletrodos de pH, devido às altas resistências internas de tais eletrodos (pode ser da ordem de 10^8 ohm ou maior). Para que o erro relativo instrumental decorrente da medição do potencial de uma célula eletroquímica seja inferior a 1%, a impedância de entrada do medidor deve ser no mínimo 100 vezes maior do que a resistência da célula [16]. Assim, aconselha-se que a medição de pH seja realizada com o uso de um medidor de pH, que possui um “voltímetro especial”, com elevada impedância de entrada (da ordem de 10^{12} ohm ou maior) sendo a medição realizada com corrente elétrica e queda de potencial desprezíveis. Um voltímetro pode até ser empregado diretamente para a medição de pH, mas desde que se assegure, e se prove, que sua impedância de entrada seja suficientemente elevada (da ordem de 10^{12} ohm ou maior). A utilização de um “voltímetro comum” (impedância de entrada da ordem de 10^6 ohm) para a medição de pH levaria a erros de medição significativos.

6.3. Repetitividade e Reprodutibilidade

Os valores obtidos para a repetitividade e a reprodutibilidade [11] dos resultados dos laboratórios foram de 0,22% e 0,44%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância entre os resultados dos laboratórios foi de 0,38%.

6.4. Índice z

Os valores obtidos para o índice z para cada laboratório participante são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de índice z referentes aos resultados dos laboratórios participantes.

Código do laboratório	Índice z*
02	1,2
05	1,7
08	2,0
10	-0,2
13	1,3
15	2,5
17	1,0
22	-1,5
24	0,5
26	0,1
30	-1,3
32	-1,2
34	0,7
37	-0,9
39	2,8
41	0,2
43	-0,2
45	0,3
49	1,0
50	2,7
54	0,6
55	2,4
58	9,4
60	0,5
62	1,3
65	0,4
69	0,2
71	-1,6
73	-0,4
75	2,2
79	-0,2
81	-1,0
87	0,2
89	1,0
91	-1,0
94	-0,4
96	-0,4
99	-0,2

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

Pode-se observar pelo gráfico do índice z, mostrado na Figura 3, obtido a partir dos valores mostrados na Tabela 14, que 1 (um) laboratório apresentou resultados insatisfatórios para a medição de pH, 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados questionáveis e 32 (trinta e dois) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

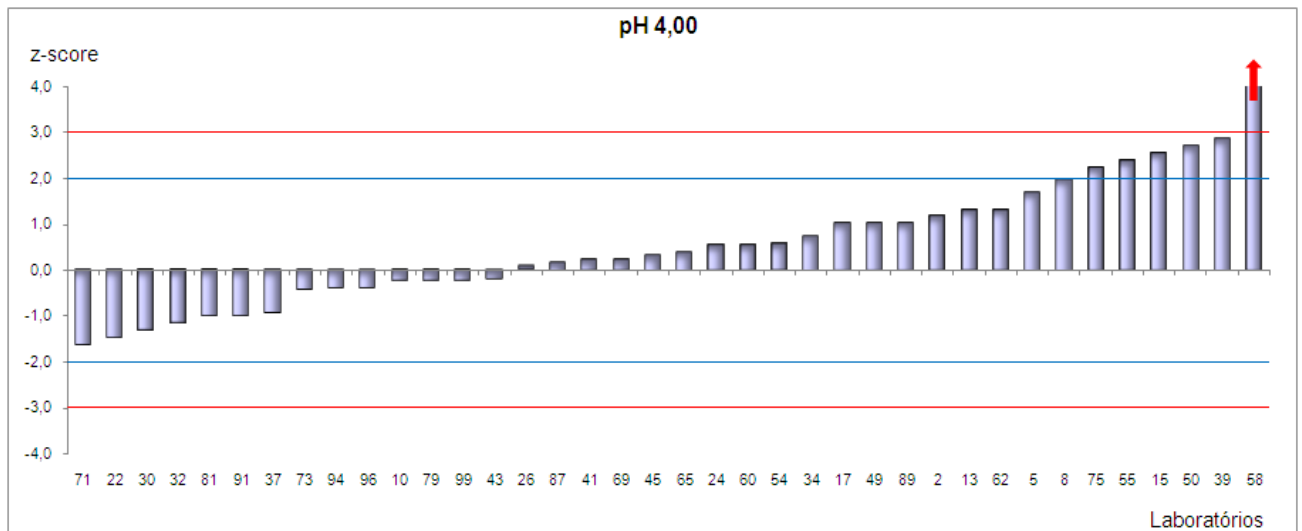


Figura 3. Gráfico do índice z referente à medição de pH 4,00.

6.5. Erro Normalizado

Os valores obtidos para o erro normalizado são apresentados na Tabela 14, referentes aos laboratórios que informaram o valor de incerteza de medição do seu resultado.

Tabela 14. Valores de erro normalizado referentes aos resultados dos laboratórios participantes.

Código do laboratório	Erro Normalizado*
2	0,5
5	0,8
13	0,6
22	-0,1
26	0,0
30	0,0
32	-0,5
34	0,3
37	-0,4
39	0,8
41	0,1
45	0,1
49	0,5
50	1,1
54	0,3
60	0,1
62	0,4
65	0,1
69	0,1
71	-0,8
75	0,5
87	0,1
89	0,5
91	-0,5
94	-0,1

* resultado insatisfatório

Pode-se observar pelo gráfico do erro normalizado, mostrado na Figura 4, obtido a partir dos valores mostrados na Tabela 14, que 1 (um) laboratório apresentou resultados insatisfatórios para a medição de pH e 24 (vinte e quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

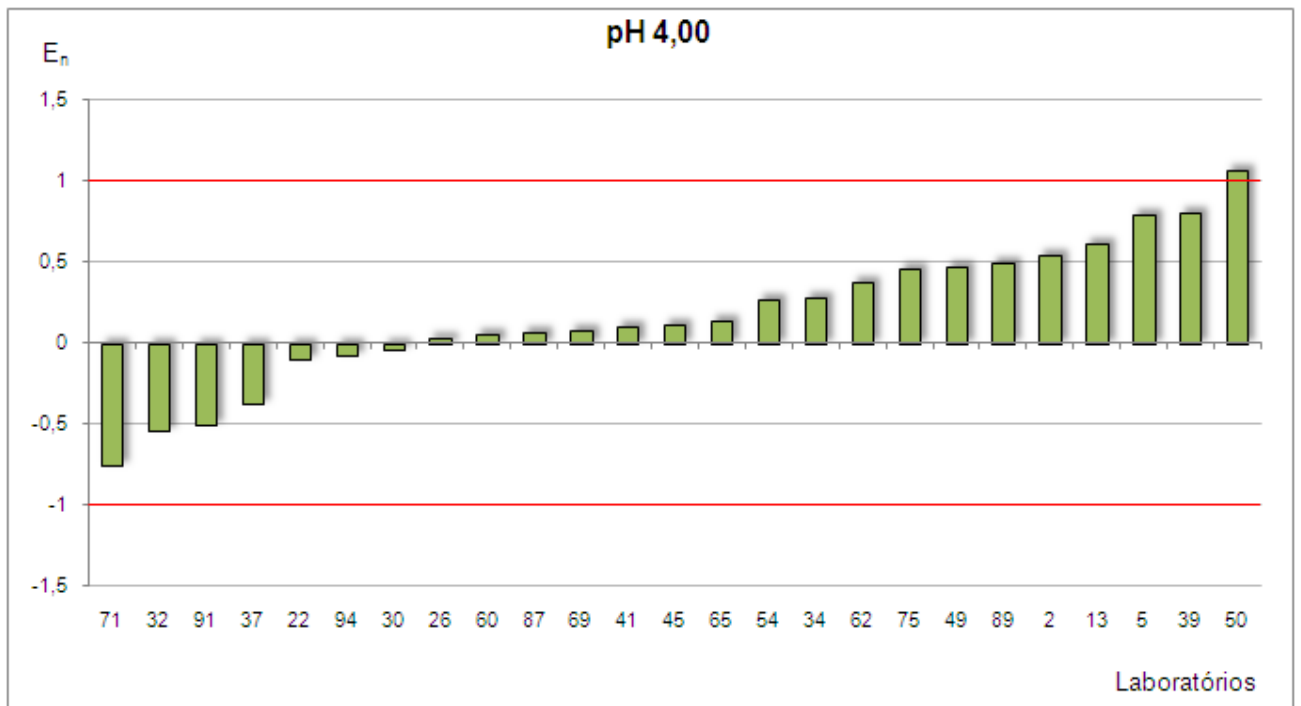


Figura 4. Gráfico do erro normalizado referente à medição de pH 4,00.

7. Conclusões

A segunda rodada do EP para medição da solução de pH de valor nominal 4,00 foi realizada com a participação de 38 laboratórios. De uma forma geral, a análise realizada através do gráfico de dispersão (Figuras 1 e 2) demonstrou que as médias dos valores reportados pelos laboratórios para a medição da solução de pH 4,00 estão dispersas em relação ao valor de referência.

Para a medição do item de ensaio, a maioria dos laboratórios (32) apresentou desempenho satisfatório; 5 laboratórios apresentaram desempenho questionável (PEP10.2/15, PEP10.2/39, PEP10.2/50, PEP10.2/55 e PEP10.2/75) e somente 1 laboratório, PEP10.2/58, apresentou desempenho insatisfatório. Recomenda-se que os 6 laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente o seu método de medição de pH.

Com relação ao erro normalizado, para os laboratórios que enviaram a incerteza expandida de medição, com um fator de abrangência de $k = 2$ e um nível de confiança de aproximadamente 95%, todos os laboratórios, com exceção do laboratório PEP10.2/50, apresentaram erro normalizado, em módulo, menor do que 1, o que demonstra que os laboratórios apresentaram resultados de medição compatíveis com o valor de referência designado para este EP. Portanto, o laboratório PEP10.2/50 deve rever o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição.

Geralmente, a medição de pH é iniciada com a verificação intermediária do equipamento com soluções tampão de pH, seguida de suas leituras e tratamento estatístico dos dados. Entretanto, para se obter maior exatidão, esta medição deve ser realizada considerando certos cuidados metrológicos, tais como: calibrar e fazer verificações intermediárias do medidor de pH utilizando materiais de referência certificados (MRC), isto é, soluções tampão de pH certificadas; garantir o controle das condições ambientais do laboratório; avaliar a repetitividade e reprodutibilidade das medições; realizar as medições na temperatura adequada com o auxílio de um banho termostaticado; utilizar um sensor de temperatura calibrado imerso na solução; e, finalmente, executar o cálculo da estimativa da incerteza das medições, considerando todas as fontes de incerteza que influenciam a medição. Através da estimativa de incerteza, poderão ser detectadas as principais fontes de incerteza que influenciam os resultados das medições de pH e, a partir daí, ações corretivas poderão ser tomadas, visando à melhoria da qualidade das medições desempenhadas pelo laboratório.

Além das considerações descritas acima, cada laboratório deve dar atenção especial às observações mencionadas no item 6.2 deste Relatório, relativas aos dados informados pelos laboratórios. Uma importante questão está relacionada com a estimativa de incerteza de medição. Neste EP, somente 25 dos 38 laboratórios declararam a sua incerteza de medição. Para isso, todo laboratório de ensaio e/ou calibração deve começar a ter o hábito de estimar a sua incerteza de medição (de acordo com o

Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição), contemplando todas as fontes de incertezas conhecidas pelo analista e que possam influenciar diretamente na sua medição, já que é um requisito necessário para demonstrar conformidade com a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Esse procedimento tornará o laboratório apto a fazer correções no seu procedimento de medição, alcançando melhorias constantes, o que irá refletir na qualidade das suas medições.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP.

Um EP constitui uma ferramenta útil para monitorar os procedimentos de análises usados na rotina e avaliar os resultados das medições dos laboratórios, tornando-os capazes de desempenhar medições com maior confiabilidade. Desta forma, os laboratórios devem se conscientizar da importância de se continuar participando de exercícios de EP, a fim de garantir a melhoria de seus resultados e a confiabilidade de suas medições.

8. Laboratórios Participantes

Quarenta laboratórios se inscreveram na 2ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Medição de pH, sendo que trinta e oito enviaram os resultados e dois apresentaram problemas técnicos e devolveram o item de ensaio ao Inmetro.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15: Laboratórios participantes.

Instituição	
1.	Acqualab Laboratório e Consultoria Ambiental S/S Ltda Acqualab
2.	Aferitec Comprovações Metrológicas e Comércio Ltda Aferitec
3.	Araxá Ambiental Ltda
4.	Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
5.	Centro Tecnológico do Mobiliário – SENAI/RS Laboratório de Controle de Qualidade
6.	CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
7.	Companhia Estadual de Águas e Esgotos - CEDAE Laboratório de Controle de Qualidade de Esgotos de Sarapuí
8.	COPPE – Coord. dos Programas de Pós Graduação de Engenharia COPPEComb – Centro de Pesquisas e Caracterização de Petróleo e Combustíveis
9.	CTC- Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises – CTC
10.	CTQ Análises Químicas e Ambientais S/S Ltda CTQ Análises Químicas
11.	DIGICROM Analítica Ltda – EPP / DIGIMED DIGICROM DIGIMED
12.	Dinardo Miranda Laboratórios de Análises Ltda DMLab
13.	Dow AgroSciences Industrial Ltda Laboratório de Formulações
14.	Embrapa Solos LASP
15.	Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda Evagon Gestão Analítica
16.	Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Combustíveis
17.	Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Águas – PUC-Rio
18.	Fazenda Soledade Ltda

Tabela 15: (continuação).

Instituição	
19.	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC Laboratório de Água e Efluentes Líquidos
20.	Fundação de Ciência e Tecnologia Laboratório de Ensaio em Combustíveis
21.	Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa Departamento Laboratório de Ensaio de Combustíveis – UFMG
22.	Gero Comércio e Serviços Ltda GERO
23.	Gonçalves & Passerini Ltda Laboratório Centerlab Ambiental
24.	Grandis Assessoria e Análises Ambientais Ltda
25.	Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL Laboratório de Certificação de Carnes e Derivados do CTC
26.	KN Waagen Balanças Ltda Laboratório Metrológico
27.	Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico LADETEC Laboratório de Calibração – LAB CAL – LADETEC / IQ / UFRJ
28.	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Laboratório de Aplicação e Produto
29.	Operator Assessoria e Análises Ambientais Ltda Operator Lab
30.	Qualitylab Consultoria em Química Ltda
31.	SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Centro de Tecnologia SENAI-RJ AMBIENTAL
32.	SETTING Calibrações e Ensaio Ltda SETTING Calibration Laboratories
33.	SFDK Laboratório de Análises de Produtos Ltda
34.	TASQA Serviços Analíticos Ltda
35.	TITROLAB Instrumentos Científicos Ltda Laboratório de Calibração Titrolab
36.	UNESP Laboratório de Fotoquímica e Ensaio Gerais
37.	Universidade Federal do Ceará Laboratório de Biogeoquímica Costeira
38.	Visomes Comercial Metrológica Ltda VISOMES

Total de participantes: 38 laboratórios

O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

9. Referências Bibliográficas

- [1] Souza, V., Fraga, I. C. S., Getrouw, M. A., Borges, P. P., “Implantação do Sistema Primário de Medição de pH na Divisão de Metrologia Química do Inmetro”, III Congresso Brasileiro de Metrologia, SBM, Recife, 2003.
- [2] Buck, R. P., Rondinini, S., Covington, A. K., Baucke, F. G. K., Brett, C. M. A., Camões, M. F., Milton, M. J. T., Mussini, T., Naumann, R., Pratt, K. W., Spitzer, P. e Wilson, G.C., “Measurement of pH. Definition, Standards and Procedures”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, pp. 2169-2200, 2002.
- [3] NBR ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, ABNT, 2005.
- [4] Thompson, M., Ellison, S. L. e Wood, R., “The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories”, *Pure Appl. Chem.*, 78, pp. 145-196, 2006.
- [5] Van der Veen, A. M. H., “Measurement uncertainty in proficiency testing”, CD da Escola Avançada de Metrologia em Química, Inmetro, novembro 2003.
- [6] SIM.8.11P-1, “Subsequent comparison study on pH. pH measurement of potassium hydrogen phthalate buffer by glass electrode, differential-potentiometric cell and Harned cell”, Draft report, Queretaro, México, 2005.
- [7] ASTM E 826, “Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials”, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, Pa, 1996.
- [8] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [9] ISO/IEC GUIDE 35, “Reference materials, General and statistical principles for certification”, 2006.
- [10] NBR ISO Guia 30, “Termos e definições relacionados com materiais de referência”, ABNT, 2000.
- [11] “Guia para a Expressão da Incerteza de Medição”, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [12] NBR ISO Guia 43 Parte I, “Ensaaios de proficiência por comparações interlaboratoriais”, ABNT, 1999.
- [13] Czaske, M., “Usage of the uncertainty of measurement by accredited calibration laboratories when stating compliance”, *Accred. Qual. Assur.*, 13, pp. 645-651, 2008.
- [14] “Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM”, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.
- [15] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. e Crouch, S. R., “Fundamentos de Química Analítica”, 8ª edição, São Paulo, p. 236, 2006.
- [16] Skoog, D. A., Holler, F. J. e Nieman, T. A., “Princípios de Análise Instrumental”, 5ª edição, Porto Alegre, p. 543, 2002.

Anexo 1 - Participação em Comparação Internacional

A Dquim participou, em 2005, da comparação internacional no âmbito do SIM – Sistema Interamericano de Metrologia, denominada SIM 8.11P-1, para medição primária de pH em solução de hidrogenoftalato de potássio (pH aproximadamente 4,00, a 25,0 °C), cujo resultado está apresentado na Figuras 5. O Inmetro obteve resultado comparável aos demais Institutos de Metrologia que participaram da comparação, além de laboratórios convidados. O Inmetro na comparação SIM 8.11P-1 é o laboratório 02.

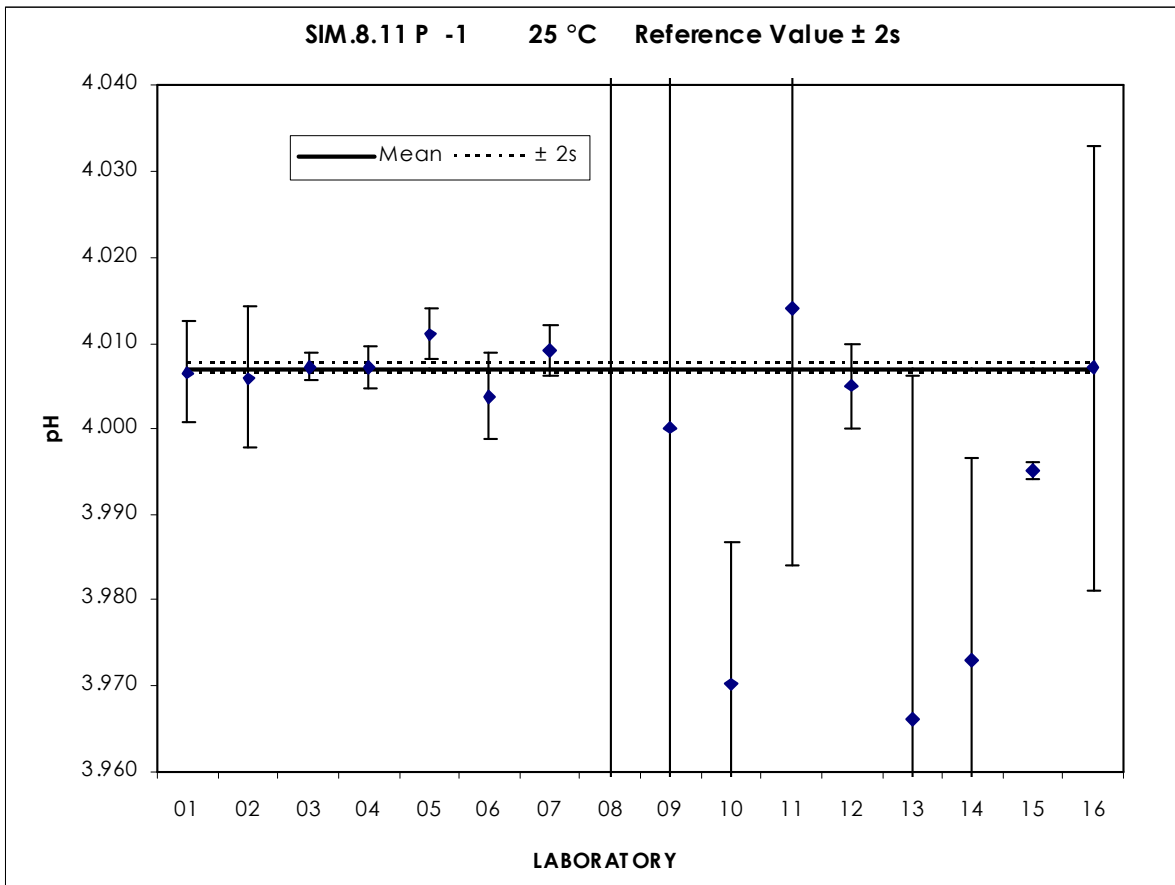


Figura 5. Resultados da comparação internacional SIM 8.11P-1.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br