

**Relatório Final do Ensaio de Proficiência  
em Medição Potenciométrica com  
Eletrodo Íon-Seletivo  
1ª Rodada – Íon Cloreto**



**PEP-Inmetro**

PROGRAMA DE ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA DO INMETRO



# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM MEDIÇÃO POTENCIOMÉTRICA COM ELETRODO ÍON-SELETIVO – 1ª RODADA – ÍON CLORETO

Período de realização: 10/12/2021 a 07/06/2022

## RELATÓRIO FINAL Nº 002/2022

### ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro

Diretoria de Metrologia, Científica e Tecnologia - Dimci

Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias - RJ,

Brasil – CEP: 25250-020

E-mail para contato: [pep-inmetro@inmetro.gov.br](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br)

### COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP)

Diego Soares Siqueira (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Janaína Marques Rodrigues Caixeiro (Inmetro/Dimci/Dimqt)

José Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP) - Coordenador PEP-Inmetro

Lucas Dias Barros (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP)

### COMITÊ TÉCNICO

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Kleiton da Cruz Cunha (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Sidney Pereira Sobral (Inmetro/Dimci/Dimqt)

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	3
2. Materiais e Métodos .....	3
2.1. Preparação do Item de Ensaio .....	3
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio .....	4
2.2.1. Caracterização .....	4
2.2.2. Homogeneidade .....	4
2.2.3. Estabilidade .....	4
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes .....	5
3. Resultados e Discussão .....	5
3.1. Caracterização, Homogeneidade, Estabilidade do Item de Ensaio .....	5
3.2. Valor designado .....	6
3.3. Resultados dos Participantes .....	6
4. Confidencialidade .....	10
5. Conclusões .....	10
6. Participantes .....	11
7. Referências Bibliográficas .....	12

## **1. Introdução**

Denomina-se ensaio de proficiência (EP) a avaliação do desempenho de laboratórios participantes em comparações interlaboratoriais, com base em critérios de aceitação predeterminados. Os EP são utilizados principalmente por órgãos reguladores e organismos de acreditação para avaliação do desempenho de laboratórios, conforme preconizado na Norma ABNT NBR ISO/IEC 17011. É uma ferramenta fundamental para a manutenção da contínua confiança no desempenho de laboratórios [1-3].

A quantificação do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), importante parâmetro de medição em diversas áreas, tais como análises clínicas, meio ambiente, construção civil e pecuária [4-7], pode ser realizada de várias maneiras, dentre outras, destaca-se a medição potenciométrica usando eletrodos íon-seletivos (ISEs). É o método mais frequente para medição direta da atividade de íons, e por sua vez, da concentração iônica, devido à simplicidade da técnica, portabilidade dos equipamentos e baixo custo quando comparada a outras técnicas [8]. Portanto, a determinação da concentração iônica do íon cloreto e sua incerteza é um pré-requisito para o desenvolvimento de um método de calibração metrologicamente válido e rastreável.

Dessa forma, justifica-se a realização de um EP em medição potenciométrica com ISE para determinação do íon cloreto.

Este EP teve como objetivo:

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

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Preparação do Item de Ensaio**

A solução de íon cloreto foi preparada gravimetricamente, misturando-se água desionizada (condutividade inicial abaixo de  $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) e uma determinada quantidade de material de referência certificado (MRC) de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). A solução foi homogeneizada por 72 h utilizando-se uma barra magnética de teflon e um agitador magnético. O item de ensaio foi envasado em frascos de 250 mL de polietileno de alta densidade.

## **2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio**

Os estudos de homogeneidade e estabilidade de transporte e armazenamento foram realizados pela medição do íon cloreto com uso de eletrodo íon-seletivo (ISE) de acordo com a norma ABNT NBR ISO 17034 [9].

### **2.2.1. Caracterização**

A caracterização do item de ensaio foi obtida por meio do preparo gravimétrico da solução de cloreto utilizando-se a pureza (em fração mássica, %) do MRC de cloreto de sódio [10] caracterizado no Sistema Primário de Coulometria do Inmetro [11]. A diluição gravimétrica é considerada um método primário ou um procedimento único de referência em que estão envolvidas as massas dos componentes do material [9]. Assim, a partir da massa do MRC pesada em balança analítica com resolução de 0,01 mg e da massa de água desionizada pesada em balança digital contendo a resolução de 0,1 g, utilizadas na preparação da solução de cloreto, considerando as respectivas correções das massas pelo empuxo, foi caracterizado o item de ensaio para o EP.

### **2.2.2. Homogeneidade**

A avaliação da homogeneidade do item de ensaio é requerida para confirmar que a variabilidade dentro de uma unidade e entre unidades do mesmo lote não impactam significativamente os resultados obtidos. Dessa forma, a avaliação da homogeneidade foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA-Fator único) dos resultados em triplicata de medições da concentração do íon cloreto com eletrodo íon-seletivo de cloreto (ISE Cl<sup>-</sup>) a 25 °C obtidos a partir de 8 unidades do item de ensaio, selecionadas aleatoriamente, de acordo com a ABNT ISO Guia 35 [12].

### **2.2.3. Estabilidade**

A estabilidade é definida como sendo a capacidade do material em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo pré-estabelecido. Por sua vez, a estabilidade de curta duração simula o material exposto em condições de transporte em diferentes temperaturas, já a estabilidade de longa duração simula o período de armazenamento do material em uma dada temperatura, visando identificar se ocorre uma repetibilidade da propriedade medida ao longo do tempo.

Para este EP, as estabilidades de curta (4 e 50 °C) e de longa duração em unidades do item de ensaio mantidas na temperatura ambiente do laboratório (22,5 ± 2,5) °C foram estudadas pelas medidas de concentração do íon cloreto com eletrodo íon-seletivo (ISE Cl<sup>-</sup>) realizadas em triplicata em unidades do item de ensaio escolhidas aleatoriamente. A estabilidade de um material é determinada através da análise

de tendência dos valores de propriedade obtidos ao longo do tempo. Esta tendência foi estudada por meio de regressão linear, na qual a incerteza do material foi avaliada [12].

### 2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes

Conforme definido do protocolo, foi selecionado o índice zeta [1,13] para a avaliação de desempenho dos participantes deste EP. O índice zeta avalia a consistência entre o resultado de medição reportado por um participante e o valor de referência do item de ensaio, levando-se em conta a incerteza do resultado reportado e o desvio padrão do EP. O índice zeta é calculado conforme a Equação 1.

$$\zeta_i = \frac{(x_i - X)}{\sqrt{u_{x_i}^2 + u_X^2}} \quad (1)$$

Onde,

$x_i$ : é o resultado médio das medições do i-ésimo participante;

$X$ : é o valor designado pelo Laboratório de Referência (Inmetro/Dimci/Dimqt/Label);

$u_{x_i}$ : é o valor de incerteza padrão combinada relatada pelo i-ésimo participante;

$u_x$ : é o desvio padrão para o ensaio de proficiência, que, neste EP, foi considerado o valor da incerteza padrão combinada do item de ensaio.

A interpretação do índice zeta é a seguinte:

$|\zeta| \leq 2,0$  - indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

$2,0 < |\zeta| < 3,0$  - indica desempenho “questionável” e gera um sinal de alerta;

$|\zeta| \geq 3,0$  - indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização, Homogeneidade, Estabilidade do Item de Ensaio

A Tabela 1 apresenta o resultado da caracterização do item de ensaio e a incerteza padrão resultante obtido por meio de diluição gravimétrica para este EP.

Tabela 1 – Resultados da caracterização do item de ensaio.

Concentração de $Cl^-$ (mg/kg)	Incerteza padrão da caracterização, $u_c$ (mg/kg)
231,35	0,07

Fonte: Núcleo de Laboratório de Eletroquímica

A Tabela 2 apresenta a avaliação da incerteza padrão referente à homogeneidade e aos estudos de estabilidade, considerando a raiz da soma quadrática das incertezas padrão tanto da estabilidade de curta como de longa duração para o item de ensaio deste EP.

Tabela 2 – Avaliação de incerteza padrão da homogeneidade e da estabilidade para o item de ensaio.

Parâmetro	Concentração de Cl <sup>-</sup> (mg/kg)
Incerteza padrão da homogeneidade, $u_h$	0,65
Incerteza padrão da estabilidade, $u_e$	2,2

Fonte: Núcleo de Laboratório de Eletroquímica

### 3.2. Valor designado

A Tabela 3 reporta o valor designado do item de ensaio para este EP, com sua respectiva incerteza padrão combinada, calculada pela raiz da soma quadrática das incertezas referentes aos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade, em que foi considerado o fator de abrangência ( $k=1$ ), baseada no “Guia para a Expressão da Incerteza de Medição” [14].

Tabela 3 – Valor designado do item de ensaio.

Parâmetro	Concentração de Cl <sup>-</sup> (mg/kg)
Valor designado	231,4
Incerteza padrão combinada	2,3

Fonte: Núcleo de Laboratório de Eletroquímica

### 3.3. Resultados dos Participantes

Os participantes de código 31 e 82 desistiram de sua participação; um devido a reformas que ocorreriam em seu laboratório no momento da realização das medições e o outro, por ter detectado que não possuía os requisitos necessários para realização da medição pelo método de íon seletivo após ter se inscrito, respectivamente. Os participantes de código 20 e 78 não enviaram os resultados até a data limite estabelecida em protocolo, mesmo tendo sido realizadas tentativas de contato por diferentes meios. O participante 36 não informou as incertezas expandidas e seus respectivos fatores de abrangência referentes ao MRC e ao medidor/sensor de temperatura e, portanto, não teve seu desempenho avaliado. Sendo assim, todos os participantes citados acima foram excluídos deste EP.

Os resultados das medições potenciométricas com eletrodo íon-seletivo (ISE) reportados pelos laboratórios participantes são mostrados na Tabela 4. Dessa forma, os resultados do índice zeta obtidos pelos participantes estão apresentados na Tabela 5. Assim, a interpretação do índice zeta com relação ao desempenho dos laboratórios participantes para este EP são mostrados graficamente na Figura 1.

Os participantes são identificados nas figuras, tabelas e textos deste relatório pelos dois últimos caracteres do seu código de identificação.

Tabela 4 – Resultados das medições potenciométricas com ISE reportados pelos participantes (em mg/kg).

Código do Participante	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	Média	Incerteza Expandida (U)	Fator de Abrangência (k)
19	230	235	245	238	242	238	12	2
21	221,05	222,35	222,35	219,76	226,29	222,36	0,51	2
24	242,7	238,5	240,1	242,2	247,7	242,2	8,7	2
50	238	239	240	241	242	240	8,1	2
68	234	234	235	234	234	234,2	2,5	2

Fonte: Núcleo de Laboratório de Eletroquímica

Tabela 5 – Resultados do índice zeta referente à medição potenciométrica com ISE do item de ensaio.

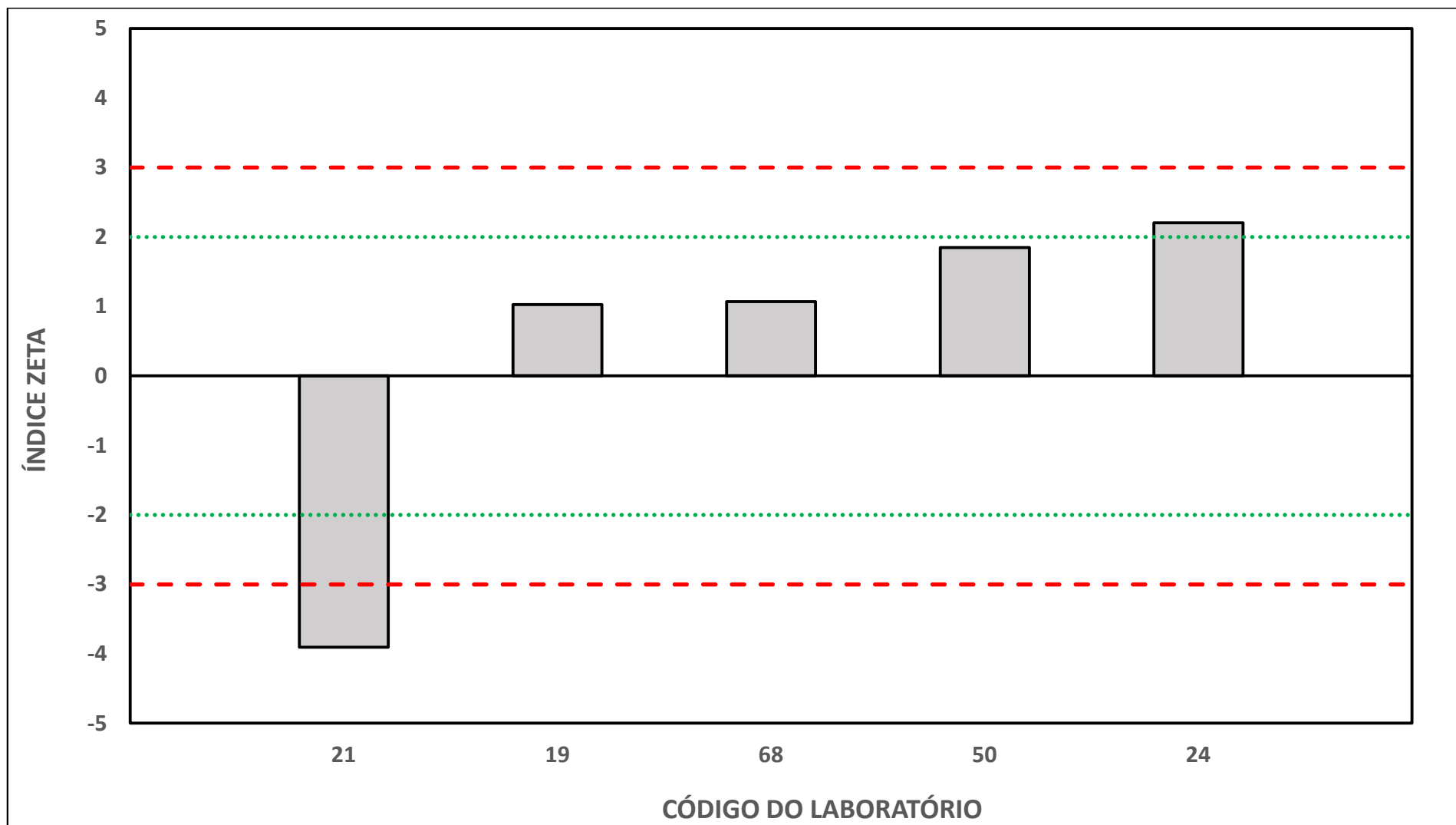
Código do Participante	Índice zeta
19	1,03
21	-3,91
24	2,20
50	1,85
68	1,07

Fonte: Núcleo de Laboratório de Eletroquímica

- \* Resultado satisfatório
- \* Resultado questionável
- \* Resultado insatisfatório



Figura 1 - Gráfico do índice zeta referente ao desempenho dos laboratórios na medição potenciométrica com ISE do item de ensaio.



Fonte: Núcleo de Laboratório de Eletroquímica

Os laboratórios de código 21 e 68 possivelmente forneceram valores de incerteza expandida de medição considerados subestimados, com base nos resultados de medição e nas demais informações constantes nos seus formulários de registros de resultados. Esse fator pode ter contribuído para uma falsa avaliação insatisfatória do desempenho do laboratório de código 21. Por outro lado, apesar da possível subestimação da incerteza, o laboratório de código 68 teve desempenho satisfatório.

Com relação à avaliação de incerteza de medição da concentração do íon cloreto com ISE, os laboratórios participantes devem atentar para as principais fontes de incerteza a serem consideradas, porém não somente limitadas a: soluções padrão (derivadas do MRC), curva de calibração, medidor/sensor de temperatura e a repetibilidade das medições.

Através da análise dos resultados do índice zeta, pode-se observar que:

- 3 participantes (60 %) apresentaram resultado satisfatório, ou seja,  $|\zeta| \leq 2,0$ ;
- 1 participante (20 %) apresentou resultado questionável, ou seja,  $2,0 < |\zeta| < 3,0$ ; e
- 1 participante (20 %) apresentou resultado insatisfatório, ou seja,  $|\zeta| \geq 3$ .

Os ISEs respondem linearmente ao logaritmo da atividade de íons do analito, de acordo com a equação de Nernst, desde que não haja influência de íons interferentes. Para responderem à concentração, adiciona-se um sal inerte para que todos os padrões e as amostras tenham uma força iônica alta e constante. Assim, permanecendo constante a força iônica do meio, a concentração é proporcional à atividade e o potencial do eletrodo pode ser correlacionado diretamente à concentração.

Por meio de uma curva de calibração, a diferença de potencial entre um ISE e um eletrodo de referência apropriado, ambos imersos na solução contendo o analito, pode ser convertida no valor da concentração do analito presente na solução.

Um ISE tem uma resposta Nernstiana (equilíbrio de Nernst) quando a inclinação da reta (“slope”) da parte linear da curva de calibração da diferença de potencial *versus* logaritmo da atividade de um dado íon com carga  $n$  é aproximadamente igual a  $2,303(RT/nF)$ , isto é,  $59,16/n$  mV por unidade de logaritmo da atividade a 25 °C.

Um erro de 1 mV na diferença de potencial corresponde a um erro de 4 % na atividade de um íon monovalente; um erro de 5 mV corresponde a um erro de 22 %. O erro relativo dobra de valor para íons divalentes e triplica para íons trivalentes [15]. Portanto, tendo em vista que a medição com ISE depende da temperatura, conforme a equação de Nernst, deve-se realizar o controle da temperatura ao longo de

todo o processo de medição, ou seja, a mesma temperatura deve ser utilizada tanto para a leitura dos padrões como para a leitura da amostra.

É válido ressaltar a importância do valor designado fornecido pelo Núcleo de Laboratório de Eletroquímica (Label) do Inmetro para este EP. Segundo a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17043 [1], quando o valor designado do item de ensaio para um EP é fornecido, isto significa que tal valor foi calculado por meio de um procedimento que garante confiabilidade, rastreabilidade metrológica e incerteza de medição. No caso deste EP, o valor designado para o item de ensaio (a solução aquosa de cloreto) foi caracterizado por diluição gravimétrica, considerada um método primário de medição [16] ou procedimento único de referência em que estão envolvidas as massas dos componentes do material [9]. Assim, os resultados de medição fornecidos pelos participantes são comparados diretamente com o valor designado, o qual possui intrinsecamente elevada confiabilidade metrológica.

#### **4. Confidencialidade**

Cada participante foi identificado por código individual que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação no EP. Este código foi utilizado como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido na norma ISO 17043 [1], em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

#### **5. Conclusões**

Esta primeira rodada de EP em medição potenciométrica com ISE teve a participação de 5 (cinco) laboratórios com resultados considerados válidos; a medição foi realizada em item de ensaio correspondendo a uma solução aquosa de cloreto preparada por diluição gravimétrica, cujo valor designado ( $X$ ) e sua incerteza padrão ( $u_X$ ) para a concentração de íon cloreto foi  $(231,4 \pm 2,3)$  mg/kg, os quais foram utilizados na análise estatística dos resultados dos participantes.

Os laboratórios participantes deste EP, cujos resultados foram considerados válidos, tiveram seu desempenho avaliado por meio do teste estatístico índice zeta. Desses, 60 % apresentaram desempenho

satisfatório (3 laboratórios), 20 % apresentaram desempenho questionável (1 laboratório) e 20 % apresentaram desempenho insatisfatório (1 laboratório).

Recomenda-se que os participantes que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente sua metodologia de medição e/ou revejam a avaliação da incerteza de medição. O principal problema observado através dos resultados reportados foi a avaliação de incerteza de medição, levando a valores subestimados (risco de falsa avaliação insatisfatória de desempenho).

## 6. Participantes

Dez (10) laboratórios se inscreveram na 1ª rodada do Ensaio de Proficiência em Medição Potenciométrica com Eletrodo Íon-Seletoivo – Íon Cloreto. Porém, como cinco (5) laboratórios foram excluídos desse EP, por motivos apresentados na seção 3.3, somente 5 laboratórios tiveram seu desempenho avaliado.

A lista dos laboratórios que tiveram resultados válidos neste EP é apresentada na Tabela 7. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 7 - Participantes.

Instituição	
1.	CEIMIC- NÚCLEO TÉCNICO OPERACIONAL DE SERVIÇOS ANALÍTICOS LTDA. CEIMIC NTO
2.	Elus Serviços de Instrumentação Eireli Elus Instrumentação
3.	Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda-ME Evagon Gestão Analítica
4.	Hexis Científica Ltda.
5.	Silcon Ambiental Laboratório Silcon PTR Pirapora do bom Jesus

Fonte: Dimci/Colab/GT-PEP

Total de participantes: 5.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR ISO/IEC 17043, Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência, ABNT, Rio de Janeiro, 2011.
- [2] ABNT NBR ISO/IEC 17011, Avaliação da conformidade – Requisitos para os organismos de acreditação que acreditam organismos de avaliação da conformidade, Rio de Janeiro, 2019.
- [3] ABNT NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, ABNT, Rio de Janeiro, 2017.
- [4] BASTKOWSKI, F. et al., *Pitzer ion activities in mixed electrolytes for calibration of ion-selective electrodes used in clinical chemistry*, *Accred. Qual. Assur.*, v.18, p.469-479, 2013.
- [5] ANDRADE, E. M. et al., Impacto da lixiviação de nitrato e cloreto no lençol freático sob condições de cultivo irrigado, *Ciência Rural*, Santa Maria, v.39, n.1, p.88-95, jan-fev, 2009.
- [6] LIMA, J. O. G., FRANÇA, A. M. M., LOIOLA, H. G., Implicações Hidroquímicas da Condutividade Elétrica e do Íon Cloreto na Qualidade das Águas Subterrâneas do Semiárido Cearense, *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 2, p.279-292, dez, 2014.
- [7] FREITAS, M. D. et al., Equilíbrio eletrolítico e ácido-base em bovinos, *Ciência Rural*, Santa Maria, v.40, n.12, p.2608-2615, dez, 2010.
- [8] PICCIN, E., FATIBELLO-FILHO, O., RAMOS, L. A., Eletrodo íon-seletivo para determinação potenciométrica de alumínio (III) em meio de fluoreto, *Química Nova*, v. 27, n. 6, p.901-904, 2004.
- [9] ABNT NBR ISO 17034, Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência, 2017.
- [10] Certificado de Material de Referência de Cloreto de Sódio, DIMCI 1352/2019a, MRC 8476.0002, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro. In: <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc-descricao/mrc-8476-certificado.pdf>.
- [11] BORGES P. P., FRAGA I. C. S., MARQUES B. S. R., DIAS J. C., O sistema primário de coulometria e o seu uso na certificação de materiais de referência, ENQUALAB-2007 – Congresso da Qualidade em Metrologia, Rede Metrológica do Estado de São Paulo, 2007, São Paulo, Brasil.
- [12] ABNT ISO Guia 35:2020, Materiais de referência – Guia para caracterização e avaliação da homogeneidade e estabilidade.
- [13] ISO 13528, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*, ISO, Geneva, 2015.
- [14] Guia para a Expressão de Incerteza de Medição. Avaliação de dados de medição 2012 - GUM 2008. Rio de Janeiro: Inmetro.
- [15] HARRIS, D. C., *Análise Química Quantitativa*, trad. Jairo Bordinhão et al., Rio de Janeiro: LTC, 2008.

- [16] MILTON, M. J. T., *The mole, amount of substance and primary methods*, Metrologia, 50, p. 158-163, 2013.
-

