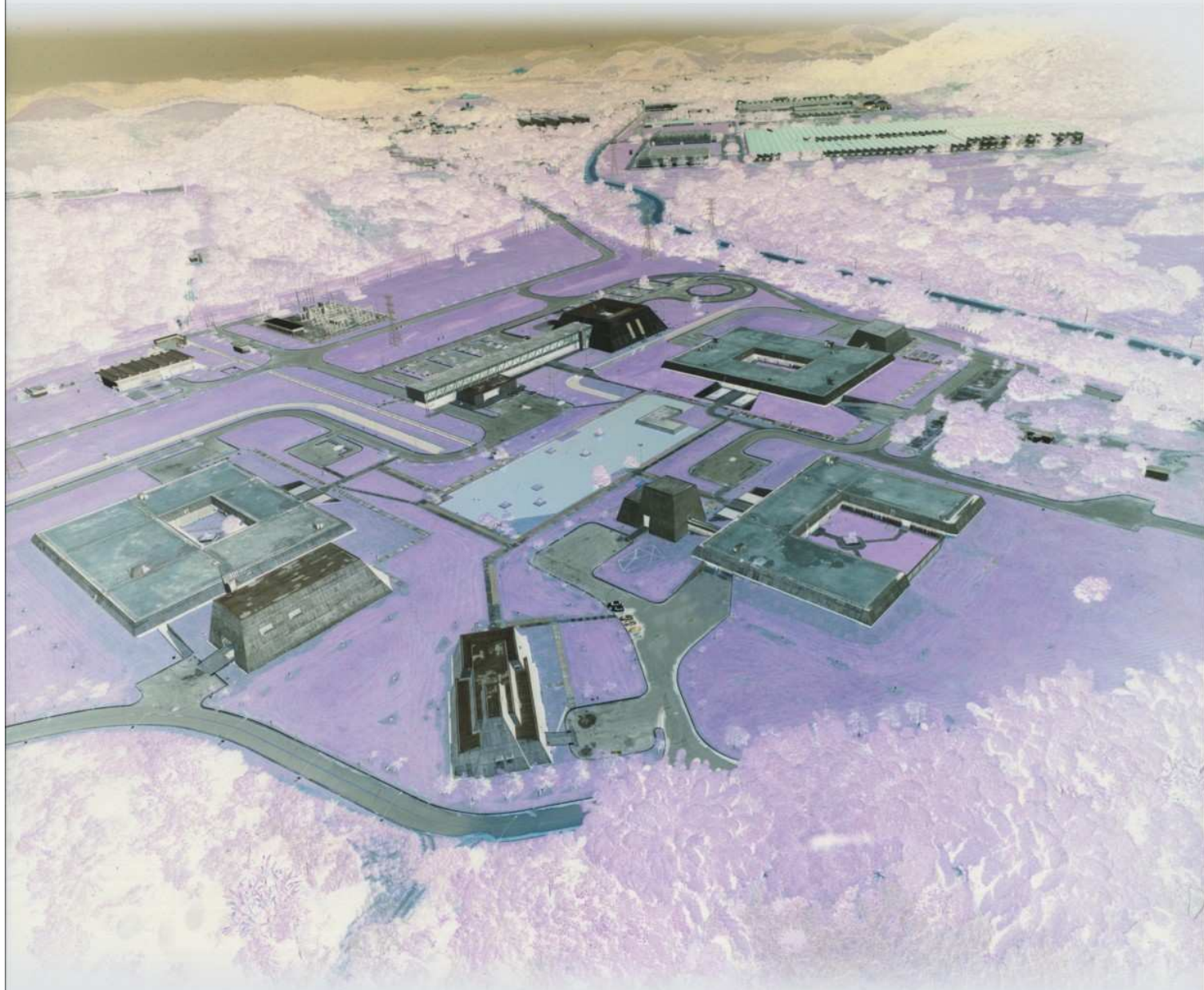


Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Medição de pH
3^a Rodada – pH 6,86 a 25 °C



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 – 3ª RODADA – pH 6,86 a 25 °C

RELATÓRIO FINAL

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. Materiais e Métodos.....	3
2.1. Preparação do Item de Ensaio	3
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	3
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios.....	4
2.3.1. Índice z.....	4
2.3.2. Erro Normalizado.....	4
3. Resultados e Discussão.....	5
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio	5
3.2. Resultados dos Laboratórios	6
3.2.1. Índice z.....	9
3.2.2. Erro Normalizado.....	10
3.2.3. Observações	12
4. Conclusões	15
5. Laboratórios Participantes.....	16
6. Referências Bibliográficas.....	20

1. Introdução

A medição de pH consiste em determinar o potencial do íon hidrogênio em uma solução, a qual indica seu nível de acidez ou alcalinidade. O conhecimento do valor de pH é importante em diferentes áreas, sendo a medição de pH uma das mais realizadas em laboratórios de análises clínicas, centros de pesquisas, universidades, indústrias, entre outros. Devido ao impacto direto na vida dos cidadãos, é de suma importância que as medições de pH sejam realizadas de forma correta, com qualidade e confiabilidade.

Nesse contexto, em 2003, o Inmetro implantou, no Laboratório de Eletroquímica (Label) da Divisão de Metrologia Química (Dquim), o Sistema Primário de Medição de pH [1], levando em consideração as recomendações estabelecidas pelo Grupo de Trabalho em pH da IUPAC [2]. Esse sistema tem a função de caracterizar materiais de referência (MR) para medição de pH e, dessa forma, prover rastreabilidade e confiabilidade aos resultados das medições de pH realizadas nos laboratórios do País e também de países vizinhos, tendo em vista ser o único sistema primário da América do Sul.

Para a garantia da comparabilidade, confiabilidade e qualidade dos resultados das medições, o Inmetro realiza Ensaios de Proficiência (EP) através do Programa de Ensaios 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 da competência técnica dos laboratórios participantes, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [4]. Os laboratórios, por sua vez, têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que atuem, caso seja necessário. Além disso, um EP também pode ser utilizado como forma de demonstração de controle e capacidade de realizar medições, validação de métodos de medição, avaliação da incerteza de medição, demonstração de concordância com as necessidades de desempenho e, ainda, de educação e treinamento [5].

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.

Este EP teve como objetivo:

- 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.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação do Item de Ensaio

O item de ensaio foi preparado através da dissolução, em água desionizada, de aproximadamente 135 e 141 g (pesados em uma balança analítica Mettler Toledo PR1203, resolução de 0,001 g) dos sais dihidrogenofosfato de potássio e hidrogenofosfato de sódio, respectivamente, ambos da Merck e previamente secos em estufa a 110 °C, para um volume total de solução de aproximadamente 40 kg (pesado em balança Sartorius LA64001S, resolução de 0,1 kg), que corresponde ao lote produzido.

A solução foi homogeneizada durante 2 dias, utilizando um agitador magnético, e envasada em frascos de 250 mL de polietileno de alta densidade, previamente lavados e secos em estufa. Após cada envase, os frascos foram etiquetados, fechados com tampa de rosca e lacrados com uma tira de plástico Parafilm®.

2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Os frascos do item de ensaio utilizados nos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foram selecionados aleatoriamente. Todas as medições foram realizadas a 25 °C.

Para a caracterização do item de ensaio, foi utilizado o Sistema Primário de Medição de pH do Label/Dquim/Inmetro, cuja metodologia de medição encontra-se publicada [1,2]. Foram utilizados 3 frascos do item de ensaio para este estudo.

Para os estudos de homogeneidade e estabilidade, foram utilizados um medidor de pH (Metrohm, modelo 713), um eletrodo combinado de pH com eletrólito interno de KCl 3 mol·L⁻¹ (Metrohm, modelo 6.0901.040), um termômetro de resistência Pt 100 (Metrohm, modelo 6.1103.000) e um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água proveniente de um banho termostatizado (Marconi). Foram utilizados os materiais de referência certificados (MRC) de pH com valores nominais de 6,865 e 4,005, ambos do Inmetro, para a verificação intermediária do conjunto medidor/eletrodo de pH. Para a identificação de valores dispersos ou *outliers* entre os resultados obtidos, foi utilizado o Teste de Grubbs [6]. Ambos os estudos foram realizados de acordo com a *ISO Guide 35* [7].

Para o estudo de homogeneidade, foram utilizados 10 frascos do lote e foram realizadas 5 replicatas de medições em cada frasco (alíquotas diferentes). Os resultados das medições foram avaliados por meio de análise da variância (ANOVA) com fator único.

Para os estudos de estabilidade, foram utilizados 11 frascos do lote, os quais foram armazenados a 4,0 °C ou 50,0 °C para o estudo de curta duração e a 20,0 °C para o estudo de longa duração. As amostras foram analisadas após intervalos de tempo de armazenagem distintos (0 a 5 semanas para os estudos de curta duração e 0 a 27 semanas para o estudo de longa duração) e foram realizadas, no mínimo, 3 replicatas de medições em cada frasco (alíquotas diferentes). Para cada

estudo (curta e longa duração), os resultados das medições de pH foram avaliados através da regressão linear da média das replicatas em função do tempo de armazenagem.

Mais informações sobre os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade podem ser encontradas em relatórios de EP realizados anteriormente pelo Inmetro [8,9].

2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios

2.3.1. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi utilizado o índice z (z-score) [4,6,10]. 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 para este EP foi calculado conforme a Equação 1.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (1)$$

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 do valor de pH de referência.

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório;

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

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório.

2.3.2. Erro Normalizado

O erro normalizado foi utilizado para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza expandida de medição do seu resultado, e seu respectivo fator de abrangência (k), os quais eram opcionais. Similar ao índice z, tal parâmetro 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 [11]. O erro normalizado foi calculado neste EP com o uso da Equação 2.

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

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 do valor de pH de referência;

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.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

A Tabela 1 apresenta os resultados da ANOVA decorrente das medições de pH do estudo de homogeneidade. Como pode ser observado, o valor de $F_{\text{calculado}}$ é menor que o de F_{tabelado} para 95% de confiança, indicando que os resultados das medições não apresentaram variação significativa entre si e que, portanto, o lote do item de ensaio é homogêneo.

Tabela 1. Resultados da ANOVA para a avaliação da homogeneidade do item de ensaio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	p -valor	F_{tabelado}
Entre grupos	$3,10 \times 10^{-6}$	9	$3,44 \times 10^{-7}$	0,1766	0,9951	2,2107
Dentro dos grupos	$5,85 \times 10^{-5}$	30	$1,95 \times 10^{-6}$			
Total	$6,16 \times 10^{-5}$	39				

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes dos estudos de estabilidade de curta duração a 4,0 °C e 50,0 °C, são mostrados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Já os resultados da regressão linear decorrentes do estudo de estabilidade de longa duração estão apresentados na Tabela 4. Como pode ser observado, para os dois estudos de estabilidade, o p -valor calculado para o fator tempo foi maior do que 0,05, demonstrando que não houve diferença significativa entre os resultados das medições de pH realizados e que, desta forma, o lote do item de ensaio é estável nas temperaturas avaliadas e ao longo do tempo de estudo.

Tabela 2. Resultados da regressão linear para a avaliação da estabilidade de curta duração a 4 °C.

	Coefficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	p -valor
Interseção	6,8491	$8,23 \times 10^{-4}$	8324,4645	$3,82 \times 10^{-12}$
Tempo	$1,71 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	0,6837	0,5432

Tabela 3. Resultados da regressão linear para a avaliação da estabilidade de curta duração a 50 °C.

	Coefficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	p -valor
Interseção	6,8626	$8,70 \times 10^{-4}$	7891,8505	$8,07 \times 10^{-5}$
Tempo	$-2,5 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-4}$	-0,7423	0,5935

Tabela 4. Resultados da regressão linear para a avaliação da estabilidade de longa duração do item de ensaio (20 °C).

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	p -valor
Interseção	6,8365	$7,95 \times 10^{-3}$	859,9843	$7,40 \times 10^{-4}$
Tempo	$1,02 \times 10^{-3}$	$4,46 \times 10^{-4}$	2,2788	0,2633

A Tabela 5 apresenta o valor de pH de referência (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e incerteza expandida [12] (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), na temperatura de 25,0 °C, para o item de ensaio desse EP. Mais informações sobre o cálculo da estimativa da incerteza do item de ensaio podem ser encontradas em relatórios de EP realizados anteriormente pelo Inmetro [8,9].

Tabela 5. Estudos de certificação, valor de pH de referência, incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	pH	Incerteza Combinada
Caracterização	6,853	0,0017
Homogeneidade		0,00057
Estabilidade Curta (4 °C)		0,0013
Estabilidade Curta (50 °C)		0,0017
Estabilidade Longa (20 °C)		0,013

	pH (Ref)	Incerteza Combinada (u_{comb})	Incerteza Expandida ($k=2$)
Valor de Referência	6,853	0,013	0,026

3.2. Resultados dos Laboratórios

Os resultados das medições de pH reportados pelos laboratórios participantes desse EP são mostrados na Tabela 6. **Cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação.**

Tabela 6. Resultados das medições de pH reportados pelos laboratórios.

Cód. do lab.	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Cód. do lab.	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5
01	6,863	6,863	6,862	6,863	6,862	53	7,02	7,03	7,03	7,04	7,03
02	6,870	6,870	6,870	6,860	6,860	54	6,86	6,87	6,86	6,86	6,86
04	6,80	6,79	6,79	6,79	6,80	56	6,92	6,94	6,94	6,93	6,93
08	6,88	6,88	6,88	6,88	6,87	57	6,88	6,86	6,86	6,86	6,85
09	6,89	6,91	6,89	6,89	6,89	58	6,87	6,85	6,82	6,82	6,82
10	6,90	6,90	6,89	6,87	6,88	59	6,89	6,87	6,87	6,87	6,87
12	6,86	6,81	6,88	6,85	6,86	61	6,88	6,89	6,89	6,89	6,88
13	6,86	6,85	6,85	6,87	6,85	63	6,87	6,88	6,88	6,87	6,87
15	6,866	6,865	6,863	6,863	6,864	64	6,85	6,86	6,85	6,84	6,85
17	6,85	6,85	6,86	6,86	6,86	65	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95
18	6,85	6,86	6,86	6,86	6,86	66	6,864	6,864	6,864	6,867	6,867
19	6,85	6,88	6,87	6,85	6,89	67	6,87	6,86	6,86	6,86	6,86
21	6,85	6,85	6,85	6,85	6,85	69	6,91	6,84	6,94	6,84	6,91
23	6,868	6,867	6,866	6,867	6,866	71	6,90	6,89	6,88	6,89	6,88
25	6,85	6,86	6,86	6,87	6,86	73	6,84	6,85	6,85	6,84	6,87
27	6,87	6,88	6,86	6,86	6,88	74	6,85	6,84	6,84	6,84	6,84
28	6,84	6,86	6,86	6,85	6,86	76	6,86	6,86	6,85	6,86	6,85
29	6,84	6,84	6,83	6,83	6,82	77	6,864	6,864	6,863	6,864	6,863
30	6,756	6,758	6,759	6,754	6,757	78	6,864	6,865	6,863	6,866	6,873
31	6,92	6,91	6,9	6,9	6,9	79	6,869	6,864	6,865	6,861	6,867
32	6,840	6,830	6,830	6,840	6,840	85	6,87	6,86	6,85	6,85	6,85
33	6,85	6,85	6,85	6,84	6,85	86	6,73	6,79	6,80	6,81	6,82
34	6,873	6,874	6,873	6,871	6,873	87	6,87	6,87	6,87	6,87	6,87
36	6,86	6,87	6,87	6,87	6,87	88	6,871	6,87	6,871	6,869	6,872
38	6,87	6,86	6,87	6,86	6,86	89	6,83	6,84	6,84	6,84	6,83
40	6,84	6,84	6,85	6,84	6,84	90	6,862	6,863	6,862	6,863	6,868
41	6,86	6,86	6,86	6,88	6,86	91	6,89	6,89	6,88	6,88	6,88
44	6,9	6,89	6,89	6,88	6,88	93	6,85	6,85	6,86	6,85	6,87
45	6,85	6,86	6,86	6,86	6,86	94	6,82	6,82	6,81	6,81	6,80
46	6,862	6,864	6,862	6,862	6,864	95	6,86	6,85	6,85	6,85	6,85
47	6,852	6,893	6,880	6,853	6,859	96	6,807	6,805	6,804	6,803	6,797
49	6,83	6,84	6,84	6,83	6,84	97	6,866	6,862	6,862	6,867	6,864
52	6,82	6,84	6,84	6,84	6,84	99	6,85	6,86	6,85	6,85	6,86

As Figuras 1 e 2 apresentam graficamente as médias (representada por um ponto) e os desvios padrão (representada por um segmento de reta) dos resultados reportados pelos laboratórios (Tabela 6). O valor de referência do pH é representado por uma linha contínua de cor preta e cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação. A linha contínua de cor cinza representa a dispersão do valor de referência com relação a 1 vez a incerteza combinada ($Ref \pm 1u_{comb}$), a linha contínua de cor azul representa a dispersão do valor de referência com a relação a 2 vezes a incerteza combinada ($Ref \pm 2u_{comb}$) e a linha contínua de cor vermelha, a dispersão do valor de referência com a relação a 3 vezes a incerteza combinada ($Ref \pm 3u_{comb}$).

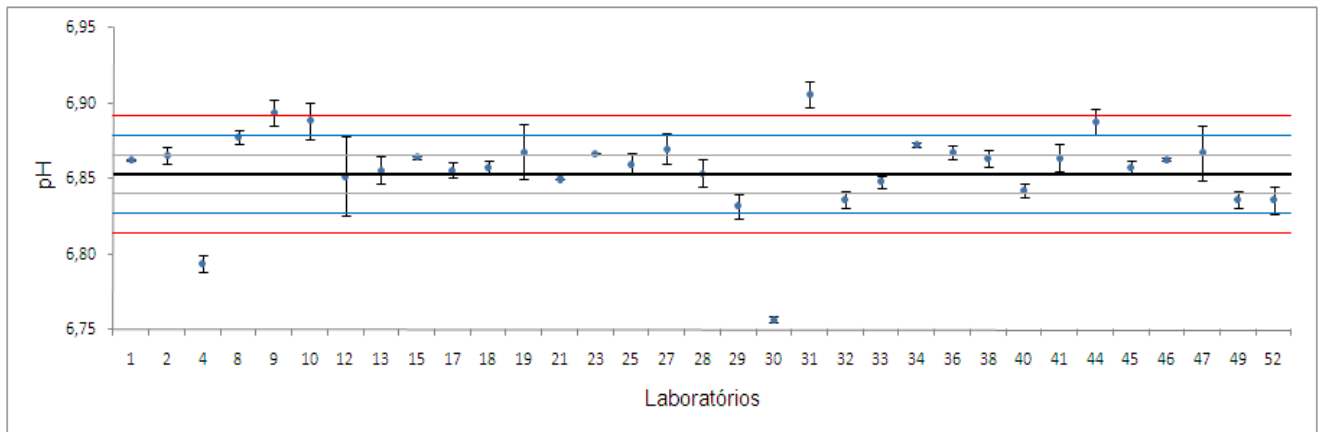


Figura 1. Resultados da medição de pH dos laboratórios participantes (1 a 52).

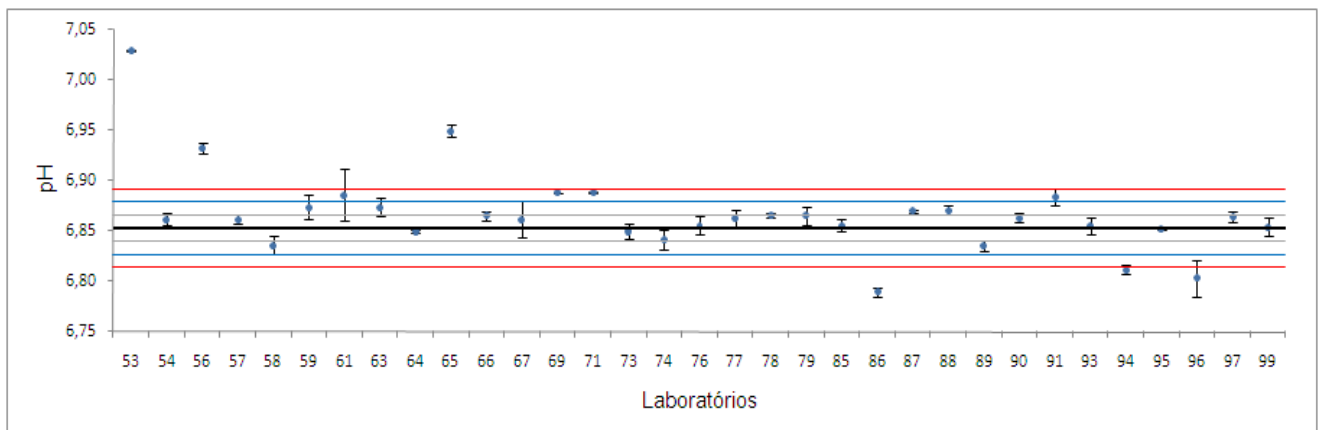


Figura 2. Resultados da medição de pH dos laboratórios participantes (53 a 99).

Através dos gráficos, pode-se observar que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos;
- 32 (trinta e dois) laboratórios apresentaram resultados médios no intervalo entre 6,840 e 6,866 unidades de pH, isto é, $Ref \pm 1u_{comb}$, delimitada pelas linhas cinzas do gráfico;
- 18 (dezoito) laboratórios apresentaram resultados médios no intervalo entre 6,827 e 6,879 unidades de pH, isto é, $Ref \pm 2u_{comb}$, delimitada pelas linhas azuis do gráfico (excluindo-se a faixa delimitada pelas linhas cinzas);

- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados médios no intervalo entre 6,814 e 6,892 unidades de pH, isto é, $Ref \pm 3u_{comb}$, delimitada pelas linhas vermelhas do gráfico (excluindo-se a faixa delimitada pelas linhas azuis); e
- 10 (dez) laboratórios apresentaram valores médios fora do intervalo delimitado pelas linhas vermelhas.

3.2.1. Índice z

Como forma de avaliação do desempenho dos laboratórios, foram calculados os valores de índice z, os quais são mostrados na Tabela 7 e, graficamente, nas Figuras 3 e 4.

Tabela 7. Resultados do índice z referente à medição de pH do item de ensaio.

Cód. do Laboratório	Índice z	Cód. do Laboratório	Índice z	Cód. do Laboratório	Índice z
1	0,7	34	1,5	67	0,7
2	1,0	36	1,2	69	2,7
4	-4,5	38	0,8	71	2,7
8	1,9	40	-0,8	73	-0,2
9	3,2	41	0,8	74	-0,8
10	2,7	44	2,7	76	0,2
12	-0,1	45	0,4	77	0,8
13	0,2	46	0,8	78	1,0
15	0,9	47	1,1	79	0,9
17	0,2	49	-1,3	85	0,2
18	0,4	52	-1,3	86	-4,8
19	1,2	53	13,6	87	1,3
21	-0,2	54	0,7	88	1,4
23	1,1	56	6,1	89	-1,3
25	0,5	57	0,7	90	0,8
27	1,3	58	-1,3	91	2,4
28	0,1	59	1,6	93	0,2
29	-1,6	61	2,5	94	-3,2
30	-7,4	63	1,6	95	-0,1
31	4,1	64	-0,2	96	-3,8
32	-1,3	65	7,5	97	0,9
33	-0,4	66	0,9	99	0,1

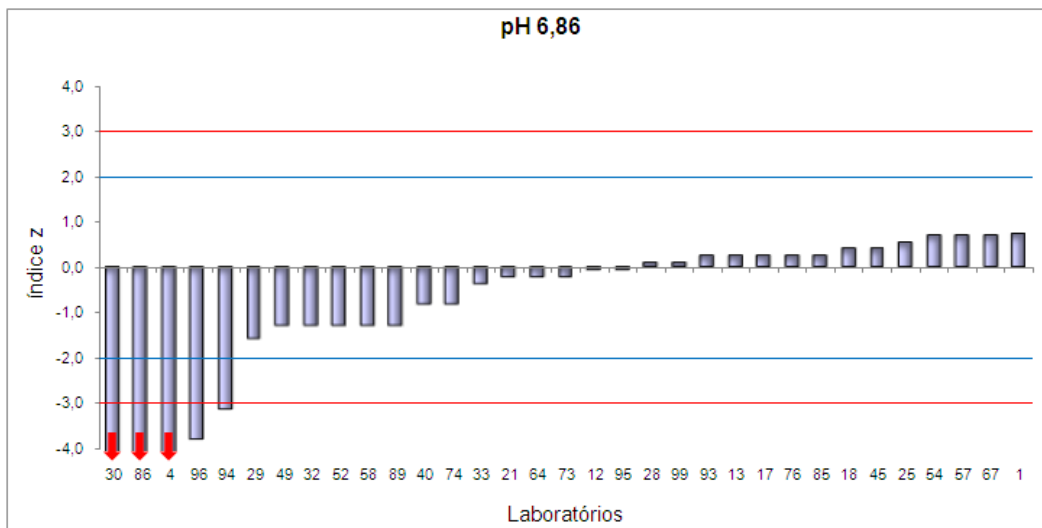


Figura 3. Gráfico do índice z referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 1).

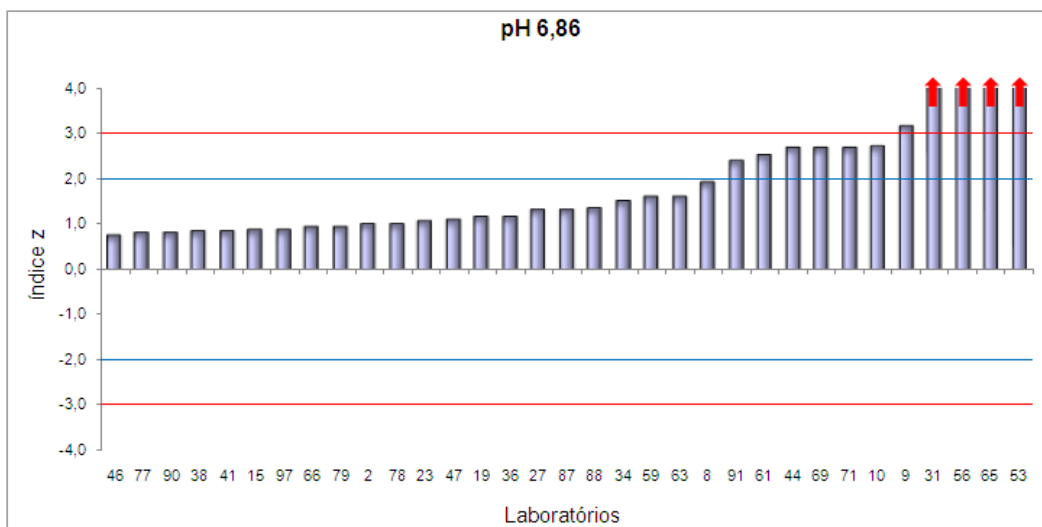


Figura 4. Gráfico do índice z referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 2).

Através da análise dos gráficos do índice z, pode-se observar que:

- 50 (cinquenta) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados questionáveis, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 10 (dez) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

3.2.2. Erro Normalizado

Para os laboratórios que informaram suas incertezas de medição e fatores de abrangência, seus desempenhos também foram avaliados através do cálculo de seus erros normalizados. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 8 e, graficamente, nas Figuras 5 e 6.

Tabela 8. Resultados do erro normalizado referente à medição de pH do item de ensaio.

Cód. do Laboratório	Erro Normalizado	Cód. do Laboratório	Erro Normalizado	Cód. do Laboratório	Erro Normalizado
1	0,3	38	0,2	71	0,3
8	0,6	40	-0,3	73	-0,1
9	0,1	41	0,1	74	-0,1
10	1,3	44	0,5	76	0,1
15	0,4	45	0,1	77	0,3
17	0,0	46	0,3	78	0,4
18	0,1	47	0,4	79	0,4
19	0,5	49	-0,5	85	0,0
21	-0,1	52	-0,1	86	-0,1
23	0,4	53	3,1	87	0,2
25	0,1	56	0,3	88	0,4
27	0,4	57	0,3	89	-0,1
28	0,0	58	-0,2	91	0,8
29	-0,1	59	0,4	94	-1,2
30	-1,1	61	1,2	95	0,0
31	1,6	63	0,5	97	0,4
33	-0,2	66	0,1	99	0,0
34	0,6	67	0,3	—	—
36	0,3	69	0,5	—	—

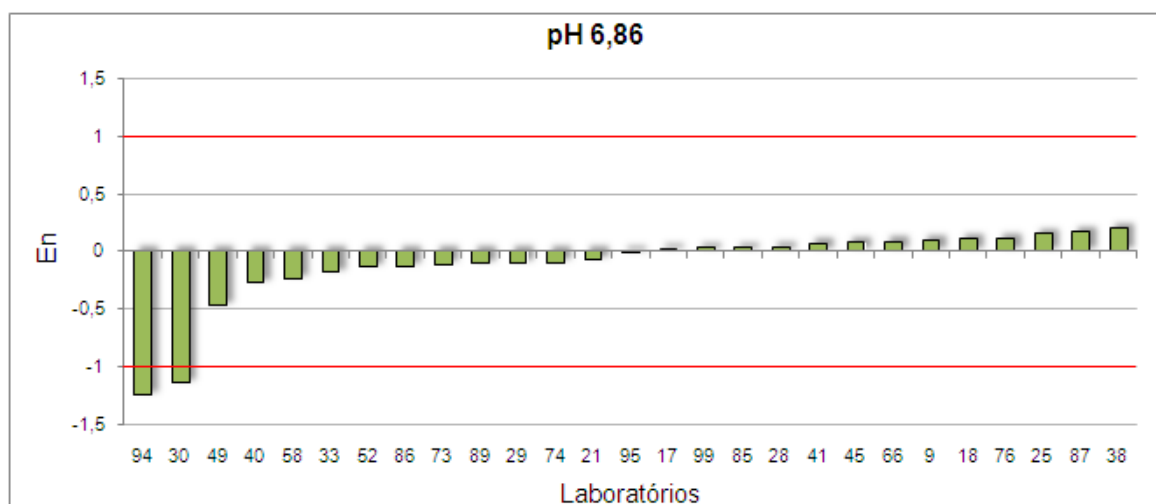


Figura 5. Gráfico do erro normalizado referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 1).

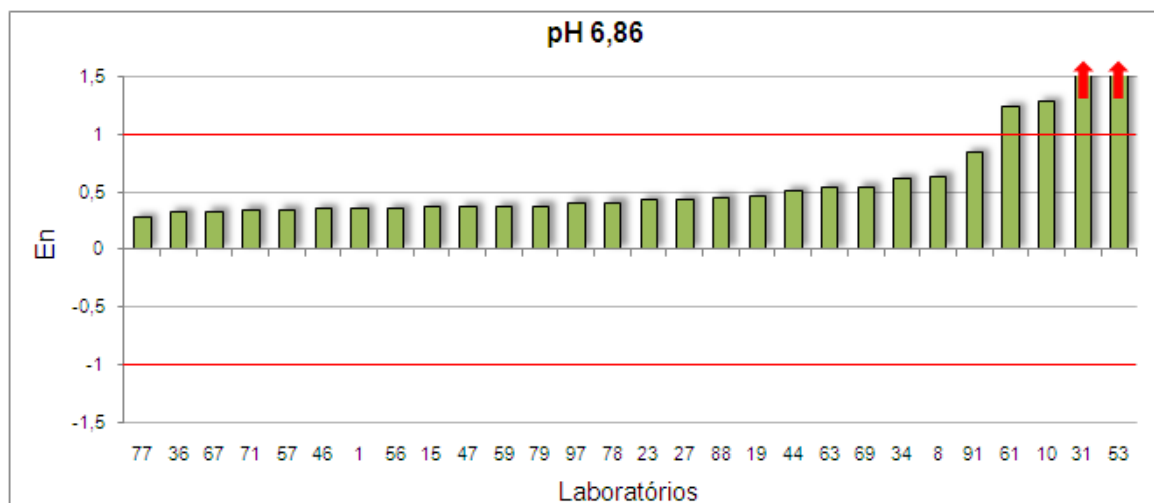


Figura 6. Gráfico do erro normalizado referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 2).

Através da análise dos gráficos de erro normalizado, pode-se observar que:

- 50 (cinquenta) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|En| \leq 1$; e
- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|En| > 1$.

3.2.3. Observações

Embora a introdução de textos explicativos sobre o preenchimento de todos os campos do formulário de registro de resultados tivesse como princípio o de auxiliar os laboratórios, foram observadas informações incorretas/inadequadas registradas pelos laboratórios participantes em seus formulários, bem como a falta de algumas informações, conforme detalhado a seguir:

Problema observado: falta de registro de informações solicitadas.

Detalhamento: informações sobre o banho termostático, medidor de pH e/ou sensor de temperatura (fabricante, resolução e/ou incerteza); sobre o eletrólito interno do eletrodo; sobre a pressão atmosférica e/ou umidade ambiente; sobre a incerteza dos MRC, temperatura e/ou inclinação da reta referentes à verificação intermediária do medidor de pH.

Comentários: O laboratório deveria preencher o formulário de resultados com todas as informações nele requisitadas, pois além do laboratório ter acordado em atender aos requisitos do provedor ao se inscrever neste EP, tais informações são importantes para o provedor avaliar o processo de medição do laboratório. Aconselha-se utilizar um banho termostático nas medições de pH, bem como um sensor de temperatura imerso na célula de medição, de forma a monitorar a temperatura e mantê-la constante durante as medições. Os medidores de pH e sensores de temperatura devem estar devidamente calibrados, sendo os valores de incerteza informados nos certificados de calibração. Deve-se ter conhecimento da incerteza do valor de pH de um MRC empregado na verificação intermediária do medidor de pH. Tal valor é comumente informado no certificado que acompanha o MRC. O conhecimento de todas as fontes de incerteza permite uma melhor avaliação da incerteza de medição. Deve-se sempre registrar o valor de inclinação da reta

resultante da verificação intermediária de um medidor de pH e o valor da temperatura em que foi realizada. O conhecimento do valor de inclinação permite avaliar o correto funcionamento do conjunto medidor/eletrodo de pH. Aconselha-se a monitoração contínua da temperatura, pressão atmosférica e umidade do laboratório, uma vez que tais parâmetros podem influenciar os resultados das medições de pH.

Problema observado: informações incorretas sobre o medidor de pH.

Detalhamento: informação do modelo ao invés do nome do fabricante; valor de incerteza 100 vezes menor do que o valor da resolução; conceito incorreto de resolução; resolução com 3 casas decimais e resultados de medição com 2 casas decimais.

Comentários: O valor de incerteza decorrente da calibração de um medidor de pH (informado no certificado de calibração) dificilmente será 100 vezes menor do que a resolução do medidor. Um medidor de pH com resolução de 3 casas decimais permitiria a medição de pH também com 3 casas decimais. Para dúvidas referentes a vocabulário e conceitos metrológicos, deve-se consultar o vocabulário internacional de metrologia [13].

Problema observado: informações incorretas/incompletas sobre o tipo e/ou eletrólito do eletrodo.

Detalhamento: informação do modelo do eletrodo, do tipo de junção líquida ou do tipo do eletrodo de referência para o item referente ao tipo do eletrodo; informação do tipo de eletrodo de referência; informação do sal sem informação sobre a sua concentração para o item referente ao eletrólito.

Comentários: Na grande maioria dos casos, o tipo de eletrodo utilizado na medição de pH é o eletrodo de vidro, o qual pode conter um eletrodo de referência integrado ao corpo do eletrodo. Nesse caso, tal eletrodo é denominado eletrodo de vidro combinado. O tipo de junção líquida (dupla junção, cerâmica porosa, encapsulado, etc.) está relacionado ao eletrodo de referência integrado ao eletrodo de vidro. A informação sobre o eletrólito interno do eletrodo (sendo, na realidade, o do eletrodo de referência) normalmente se refere a um sal e sua concentração (por exemplo, KCl 3 mol/L, LiCl 2 mol/L, KCl 3,5 mol/L, KCl saturado, KCl 3 mol/L saturado com AgCl, etc.).

Problema observado: informações incorretas sobre a pressão atmosférica.

Detalhamento: valores não expressos em Pascal (unidade do Sistema Internacional de Unidades).

Comentários: Foi solicitado o registro da pressão atmosférica em Pascal, cujo valor é de aproximadamente 101.325 Pa em nível do mar.

Problema observado: informações incorretas sobre os MRC, temperatura e/ou inclinação da reta referentes à verificação intermediária do medidor de pH.

Detalhamento: valores de incerteza dos MRC incorretos; utilização de apenas 1 MRC; temperatura de calibração diferente de 25 °C; valor de inclinação da reta fora da faixa de 98 a 102% ou valor não expresso em mV/pH ou porcentagem.

Comentários: Os valores de incerteza inferiores a 0,01 para os MRC provavelmente estão relacionados apenas ao estudo de caracterização dos mesmos. Deve-se utilizar os valores que contemplam também os estudos de homogeneidade e estabilidade. A verificação intermediária do medidor de pH deve ser realizada a 25 °C, tanto pelo fato de que os valores dos MRC são geralmente certificados a 25 °C, quanto porque a correção automática do resultado da medição para 25 °C, feita pelo medidor de pH, pode acarretar erros no resultado da medição. É aconselhável que o valor de inclinação da reta resultante da verificação do medidor esteja na faixa entre 98 a 102%, conforme orientação do próprio formulário de registro dos resultados. O valor da inclinação da reta deveria ser reportado em mV/pH ou em porcentagem (em comparação com o valor teórico de -59,16 mV/pH).

Problema observado: informações incorretas sobre a incerteza de medição.

Detalhamento: valores de incerteza subestimados, provavelmente não contemplando as principais fontes de incerteza.

Comentários: Os valores de incerteza de medição inferiores a 0,01 parecem estar subestimados. Alguns desses valores são inferiores aos valores de incerteza informados pelos próprios laboratórios para o medidor de pH e/ou para os MRC empregados na verificação intermediária do medidor, indicando que o cálculo de incerteza provavelmente não contemplou todas as fontes de incerteza. Os laboratórios devem estimar a sua incerteza de medição contemplando todas as fontes de incertezas conhecidas e que possam influenciar o resultado de sua medição [12].

4. Conclusões

A terceira rodada do EP para medição da solução de pH de valor nominal 6,86 foi realizada com a participação de 66 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 6,86 estão dispersas em relação ao valor de referência designado pelo Inmetro.

Para a medição do item de ensaio, a maioria dos laboratórios (50) apresentou desempenho satisfatório; 6 laboratórios apresentaram desempenho questionável e 10 laboratórios apresentaram desempenho insatisfatório, avaliados através do índice z. Com relação ao erro normalizado, 50 laboratórios apresentaram resultados compatíveis com o valor de referência designado para esse EP, enquanto que 6 laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios. Recomenda-se que os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente o seu método de medição de pH e/ou revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição.

Geralmente, uma medição de pH é realizada após a verificação intermediária do equipamento utilizando soluções tampão de pH, e seguida do 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 MRC, isto é, soluções tampão de pH certificadas; monitorar e garantir o controle das condições ambientais do laboratório; avaliar a repetitividade e reprodutibilidade das medições; realizar as medições em temperatura adequada e constante, com o auxílio de um banho termostático e um sensor de temperatura calibrado e imerso na solução; e, finalmente, executar o cálculo da estimativa da incerteza das medições, considerando as principais 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 3.2.3 desse Relatório, relativas aos dados informados pelos laboratórios. Uma importante questão está relacionada com a estimativa de incerteza de medição. Todo laboratório de ensaio e/ou calibração deve estimar a sua incerteza de medição contemplando todas as fontes de incertezas que possam influenciar o resultado de sua medição [12], sendo este um requisito necessário para demonstrar conformidade com a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Alguns valores de incerteza informados pelos laboratórios parecem estar subestimados, provavelmente não contemplando todas as possíveis fontes de incerteza.

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, possibilitando a melhoria da qualidade dos resultados e garantindo maior confiabilidade às medições.

5. Laboratórios Participantes

Setenta laboratórios se inscreveram na 3ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Medição de pH, sendo que sessenta e seis enviaram os resultados e quatro apresentaram problemas técnicos e devolveram o item de ensaio ao Inmetro.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação desse EP é apresentada na Tabela 9. 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 9. Laboratórios participantes.

Instituição	
1	Aferitec Comprovações Metrológicas e Comércio Ltda Aferitec Comprovações Metrológicas
2	Araxá Ambiental Ltda Araxá Ambiental
3	Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP/OS Laboratório de Qualidade de Água - LQA
4	Cascardi Saneamento Básico Ltda Cascardi Saneamento Básico Ltda
5	Centro de Qualidade Analítica Ltda Centro de Qualidade Analítica
6	Centro Integrado de Monitoramento Ambiental e Analítico CIMAA
7	CETEM - Centro de Tecnologia Mineral SCQ-Serviço de Caracterização Química
8	CETESB Departamento de Análises Ambientais
9	CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo Setor de Laboratório de Cubatão
10	Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Divisão de Operação e Manutenção ABC - MTTA
11	CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia Laboratório de Química de Alimentos
12	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Divisão de Controle Sanitário e Ambiental da Baixada Santista
13	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Lab. da Divisão de Controle Sanitário e Ambiental – RGOC
14	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP Laboratório de Controle Sanitário de Fernandópolis
15	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - Sabesp Laboratório de Controle Sanitário de Presidente Prudente
16	Companhia de Saneamento de Jundiaí LABCSJ
17	Companhia Espiritosantense de Saneamento - CESAN Laboratório Central de Cobi

Tabela 9. (continuação).

Instituição	
18	Companhia Estadual de Águas e Esgotos - CEDAE Laboratório de Controle de Qualidade de Esgotos de Sarapuí
19	Companhia Estadual de Águas e Esgotos - CEDAE Laboratório de Controle de Qualidade da Ilha do Governador
20	CTC- Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises
21	CTQ Análises Químicas e Ambientais S/S Ltda CTQ Análises Químicas
22	DIGICROM Analítica Ltda DIGIMED
23	Dinardo Miranda Laboratório de Analises Ltda DMLab
24	Eco System Preservação do Meio Ambiente Ltda Eco System
25	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa/CTAA Óleos Graxos
26	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa/CTAA Óleos Essenciais
27	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa/CTAA Físico-Química
28	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa/CTAA Fisiologia Pós-Colheita
29	Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda Evagon Gestão Analítica
30	Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Águas – PUC-RIO
31	Fazenda Soledade Ltda Fazenda Soledade
32	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC Setor de Medições Ambientais / Laboratório de Água e Efluentes Líquidos
33	Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC Laboratório de Águas
34	Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC Laboratório de Ensaio em Combustíveis
35	Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa Laboratório de Ensaio de Combustíveis – UFMG
36	Gero Comércio e Serviços Ltda GERO
37	Grandis Assessoria e Análises Ambientais Ltda Grandis Assessoria e Análises Ambientais
38	Hexis Científica S/A Laboratório de Calibração Hexis
39	Indústria e Comércio Eletro Eletrônica GEHAKA Laboratório de Calibração GEHAKA

Tabela 9. (continuação).

Instituição	
40	Instituto Adolfo Lutz Seção de Cosméticos e Produtos de Higiene
41	Instituto de Química da UFRJ LADETEC LAB DOP - LADETEC
42	Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL Laboratório de Certificação de Qualidade de Carnes - CTC
43	Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR Laboratório de Calibrações Eletroanalíticas e Volumétricas
44	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde Laboratório de Biológicos, Setor de Ensaio Físicos
45	KN Waagen Balanças Ltda Laboratório Metrológico
46	Labor Três Laboratórios e Consultoria Técnica Ltda Labor 3
47	Laboratório Brasileiro de Análises Agrícolas Ltda Labras
48	Laboratório de Fotoquímica e Ensaio Gerais
49	Laboratório São Lucas LTDA ASL - Análises Ambientais
50	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Ltda Laboratório de Aplicação e Produto
51	Mettler Toledo Ind. e Com. Ltda Mettler Toledo
52	Operator Assessoria e Análises Ambientais Ltda Operator Lab.
53	Resicontrol Soluções Ambientais-Unidade Sorocaba Laboratório Resicontrol Unidade Sorocaba
54	Saybolt – Concremat Inspeções Técnicas Ltda
55	SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem CTS Ambiental
56	SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial LABCOL
57	SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial LABQGI
58	Serviço Geológico do Brasil (CPRM) Laboratório de Análises Minerai (LAMIN)
59	SETTING Calibrações e Ensaio Ltda SETTING
60	SFDK Laboratório de Análises de Produtos Ltda
61	TASQA Serviços Analíticos Ltda

Tabela 9. (continuação).

Instituição	
62	TECMA-Tecnologia em Meio Ambiente Ltda
63	TITROLAB Instrumentos Científicos Ltda Titrolab
64	Universidade Federal de Pernambuco - UFPE Laboratório de Combustíveis da UFPE
65	Universidade Federal do Ceará Laboratório de Biogeoquímica Costeira
66	Visomes Comercial Metrológica Ltda Laboratório de Metrologia Visomes

Total de participantes: 66 laboratórios.

6. 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] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [7] ISO/IEC GUIDE 35, “Reference materials, General and statistical principles for certification”, 2006.
- [8] http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/relFinal_EPpH.pdf
- [9] http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/RelatorioFinalpH_2.pdf
- [10] NBR ISO Guia 43 Parte I, “Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais”, ABNT, 1999.
- [11] Czaske, M., “Usage of the uncertainty of measurement by accredited calibration laboratories when stating compliance”, *Accred. Qual. Assur.*, 13, pp. 645-651, 2008.
- [12] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [13] Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). 1ª Edição Brasileira. Inmetro, Rio de Janeiro, 2009.



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