

Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Medição de pH
1ª rodada - pH 4,00 e pH 6,86



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

1ª RODADA - pH 4,00 e pH 6,86

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

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

Dameres da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Bianca de Souza Rossini Marques (Inmetro/Dimci/Dquim)

Cléber Nogueira Borges (Inmetro/Dimci/Dquim)

Isabel Cristina Serta Fraga (Inmetro/Dimci/Dquim)

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Júlio Cesar Dias (Inmetro/Dimci/Dquim)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dquim)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

	Pág.
1. Introdução.....	2
2. Preparação dos Itens de Ensaio	3
2.1. Solução de valor nominal de pH 4,00	3
2.2. Solução de valor nominal de pH 6,86	3
3. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade das Soluções de pH 4,00 e pH 6,86	4
3.1. Caracterização	4
3.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização.....	4
3.3. Homogeneidade	6
3.3.1. Solução de valor nominal de pH 4,00	6
3.3.2. Solução de valor nominal de pH 6,86	7
3.4. Incerteza da Homogeneidade.....	7
3.5. Estabilidade - Estudo de Estabilidade de Longa Duração.....	8
3.6. Incerteza da Estabilidade	9
3.7 Estimativa da Incerteza	10
4. Análise Estatística dos Resultados	10
4.1. Teste de Grubbs.....	10
4.2. Cálculo do Índice z	11
4.3. Desvio Padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade	11
5. Avaliação do Desempenho	12
5.1. Solução de valor nominal de pH 4,00	12
5.2. Solução de valor nominal de pH 6,86	14
5.3. Repetitividade e Reprodutibilidade	16
5.4. Índice z (z-score).....	17
6. Conclusões	20
7. Laboratórios Participantes	22
8. Referências Bibliográficas.....	24
Anexo 1 - Comparações Internacional	25

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, 7] em medições primárias de pH nas quais o Label participou.

Este relatório visa apresentar os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência em Medição de pH – 1ª rodada, o qual teve por objetivo realizar medições de pH em duas soluções, uma de valor nominal de pH 4,00 e outra de pH 6,86, ambas na temperatura de 25,0 °C.

2. Preparação dos Itens de Ensaio

Neste EP, 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.

2.1 Solução de valor nominal de pH 4,00

1. Os frascos de polietileno para armazenamento das soluções tampão de pH 4,00 foram descontaminados com detergente específico, Extran® 2%, durante 48 h e lavados abundantemente com água deionizada, foram secos durante 2 dias em temperatura ambiente e armazenados apropriadamente.
2. O sal hidrogenofteralato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), Merck, lote: A714674621 foi seco em estufa a 110 °C, durante 1 h; foi pesado 202,2510 g em uma balança (Sartorius, modelo ME2355, resolução de 0,01 mg), transferido para um recipiente de vidro de 25 L, ao qual foi adicionado água gravimetricamente, com o uso de uma balança (Sartorius, modelo LA640015, resolução de 0,1 g).
3. A solução foi homogeneizada por um agitador magnético, contendo um misturador de teflon, durante 4 dias e envasada, com o auxílio de uma proveta de 250 mL, em recipientes de polietileno de 250 mL, os quais foram identificados.
4. No Laboratório de Eletroquímica (Label), os recipientes foram estocados nas condições de climatização do laboratório ($20,0 \pm 2,0$ °C).
5. Para os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foram selecionados recipientes, aleatoriamente, seguindo o critério da ASTM E 826 [8].

2.2 Solução de valor nominal de pH 6,86

1. Os frascos de polietileno para armazenamento das soluções tampão de pH 6,86 foram descontaminados conforme descrito no item 1.
2. Os sais hidrogenofosfato dissódico anidro (Na_2HPO_4), Merck, lote: F1453986704 e dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), lote: A837073707 foram secos em estufa a 120,0 °C, durante 1 h. Foram pesados 67,6181 g de KH_2PO_4 e 70,5178 g de Na_2HPO_4 , em uma

balança (Sartorius, modelo ME2355, resolução de 0,01 mg), transferidos para um recipiente de vidro de 25 L, ao qual foi adicionado água gravimetricamente ao recipiente, com o uso de uma balança (Sartorius, modelo LA640015, resolução de 0,1 g).

3. A solução foi homogeneizada por um agitador mecânico, contendo um misturador de teflon, durante 4 dias e envasada, com o auxílio de uma proveta de 250 mL, em recipientes de polietileno de 250 mL, os quais foram identificados.
4. Os recipientes foram estocados conforme descrito no item 4 acima.
5. Para os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foram selecionados recipientes, aleatoriamente, seguindo o critério da ASTM E 826 [8].

3. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade das Soluções de pH 4,00 e pH 6,86

3.1. 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 [9].

Na caracterização das soluções de pH de valores nominais de pH 4,00 e pH 6,86, foi utilizado o Sistema Primário de Medição de pH do Label/Dquim/Inmetro [1]. Foram selecionadas, aleatoriamente, 2 amostras de 250 mL de cada lote necessárias para realizar a caracterização individual das soluções de pH utilizadas neste EP.

Tabela 1. Valores de caracterização para pH 4,00 e pH 6,86

pH (caracterização)	Incerteza da caracterização (u_c) $k = 1$
4,006	0,0012
6,883	0,0017

3.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização

As Tabelas 2 e 3 apresentam as planilhas referente à estimativa da incerteza da caracterização da solução de valor nominal de pH 4,00 e da solução de valor nominal de pH 6,86. As soluções foram caracterizadas pelo Sistema Primário de Medição de pH, também denominado de células Harned [2], cuja metodologia similar se encontra publicada [1].

Para pH 4,00:

$$E = (0,22249 \pm 0,00007) \text{ V}, \quad \text{NC} = 95\%, k = 2,000$$

$$\text{pH} = (4,006 \pm 0,0026), \quad \text{NC} = 95\%, k = 2,093$$

Para pH 6,86:

$$E^\circ = (0,22266 \pm 0,00007) \text{ V}, \quad \text{NC} = 95\%, k = 2,000$$

$$\text{pH} = (6,883 \pm 0,0035), \quad \text{NC} = 95\%, k = 2,056$$

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

Cálculo da incerteza do potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl (E°)

Grandeza	Unidade	Valor estimado \bar{x}	Incerteza padrão $u(\bar{x})$	Coef. de sensibilidade $ c E^\circ(\bar{x})$	Comp. de incerteza $uE^\circ(\bar{x})$
E _{TP0 A - Cel 1}	[V]	0.4638420414	5.74742E-07	1	5.74742E-07
E _{TP0 A - Cel 2}	[V]	--	--	--	--
E _{TP0 A - Cel 3}	[V]	0.4641090222	7.77157E-07	1	7.77157E-07
E _{TP0 A - Cel 10}	[V]	0.4640325826	1.80885E-06	1	1.80885E-06
E _{TP0 A - Cel 11}	[V]	0.4642845471	5.32078E-07	1	5.32078E-07
E _{TP0 A - Cel 12}	[V]	0.4640111924	6.1816E-07	1	6.1816E-07
E _{TP05}	[V]	--	0.0000001	1	0.0000001
R	[J/mol.K]	8.314472	0.000005	0.028998755	1.44994E-07
T _{ambiente}	[K]	298.1498	0.009418335	0.000808885	7.81485E-06
F	[C/mol]	96485.3383	0.0083	2.49882E-06	2.07411E-08
mHCl	[mol/kg]	0.010043837	0.0000021	5.116090895	1.07438E-05
ρ_E	[M]	0	2.88675E-05	1	2.88675E-05
ρ_{\pm}	--	0.90425	0.00029	0.05682606	1.64796E-05
ρ_{H_2}	[Pa]	97646.2	11.31235985	1.3156E-07	1.48825E-06
Incerteza combinada $u(E^\circ)$ =					3.58531E-05 V
Coefficiente de abrangência (k) =					2.000
Incerteza expandida $U(E^\circ)$ =					7.17061E-05 V

Cálculo de incerteza da função ácida (pa) para mNaCl = 0.005 mol/kg

Grandeza	Unidade	Valor estimado \bar{x}	Incerteza padrão $u(\bar{x})$	Coef. de sensibilidade $ c pa(\bar{x})$	Comp. de incerteza $upa(\bar{x})$
E _{TP0 A - Cel 1}	[V]	0.5626953070	5.0663E-06	16.90349833	8.54692E-05
E _{TP0 A - Cel 2}	[V]	0.5688119829	1.88128E-06	16.90349833	3.14619E-05
E _{TP0 A - Cel 3}	[V]	--	--	--	--
E _{TP0 A - Cel 10}	[V]	0.5806787522	7.23093E-06	16.90349833	0.000122228
E _{TP0 A - Cel 11}	[V]	0.5897877196	4.22717E-06	16.90349833	7.14539E-05
E _{TP0 A - Cel 12}	[V]	0.6002048472	1.37723E-05	16.90349833	0.0002328
E _{TP05}	[V]	--	0.0000001	16.90349833	1.69035E-06
E°	[V]	0.222491455	3.58531E-05	16.90349833	0.000606042
R	[J/mol.K]	8.314472	0.000005	0.787899355	3.8395E-06
T	[K]	298.1498921	0.009418335	0.021414336	0.000201645
F	[C/mol]	96485.3383	0.0083	6.61725E-05	5.49232E-07
mNaCl	[mol/kg]	--	3.04055E-07	85.56609289	2.60168E-05
ρ_E	[M]	0	2.88675E-05	16.90349833	0.000487962
ρ_{H_2}	[Pa]	97646.2	11.31235985	2.22382E-06	2.51568E-05
$\rho_{a^{\pm}}$	--	4.093193298	0.000977236	1	0.000977236
Incerteza combinada $u(pa)$ =					0.001224255
Coefficiente de abrangência (k) =					2.093
Incerteza expandida $U(pa)$ =					0.00256296

Tabela 3. Estimativa de incerteza da caracterização da solução de valor nominal de pH 6,86

Cálculo da incerteza do potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl (E°)

Grandeza	Unidade	Valor estimado \bar{x}	Incerteza padrão $u(\bar{x})$	Coef. de sensibilidade $ c E^\circ(\bar{x})$	Comp. de incerteza $uE^\circ(\bar{x})$
E _{TP05 A - Cel 1}	[V]	0.4644657796	1.71919E-06	1	1.71919E-06
E _{TP05 A - Cel 2}	[V]	--	--	--	--
E _{TP05}	[V]	--	0.0000001	1	0.0000001
R	[J/mol.K]	8.314472	0.000005	0.029038471	1.45192E-07
T _{ambiente}	[K]	298.1545	0.009415113	0.00080978	7.62488E-06
F	[C/mol]	96485.3383	0.0083	2.50734E-06	2.07695E-08
mHCl	[mol/kg]	0.0100005	0.0000021	5.138342605	1.07905E-05
ρ_E	[M]	0	2.88675E-05	1	2.88675E-05
ρ_{\pm}	--	0.90425	0.00029	0.056826958	1.64798E-05
ρ_{H_2}	[Pa]	98441.6	11.31237445	1.30499E-07	1.47625E-06
Incerteza combinada $u(E^\circ)$ =					3.58422E-05 V
Coefficiente de abrangência (k) =					2.000
Incerteza expandida $U(E^\circ)$ =					7.16843E-05 V

Cálculo de incerteza da função ácida (pa) para mNaCl = 0.005 mol/kg

Grandeza	Unidade	Valor estimado \bar{x}	Incerteza padrão $u(\bar{x})$	Coef. de sensibilidade $ c pa(\bar{x})$	Comp. de incerteza $upa(\bar{x})$
E _{TP05 A - Cel 1}	[V]	0.7386482583	5.32078E-06	15.9033021	8.99387E-05
E _{TP05 A - Cel 2}	[V]	0.7398939835	2.59026E-05	15.9033021	0.00043784
E _{TP05 A - Cel 3}	[V]	0.7428635409	1.98399E-05	15.9033021	0.000335369
E _{TP05 A - Cel 4}	[V]	0.7530687244	3.31355E-05	15.9033021	0.000560099
E _{TP05 A - Cel 5}	[V]	0.7621994369	1.72896E-05	15.9033021	0.000292261
E _{TP05 A - Cel 6}	[V]	0.7714953458	2.66778E-05	15.9033021	0.000450943
E _{TP05}	[V]	--	0.0000001	15.9033021	1.69033E-06
C°	[M]	0.222655044	0.00422E-05	15.9000021	0.000605051
R	[J/mol.K]	8.314472	0.000005	1.115790437	5.57895E-06
T	[K]	298.1531532	0.009415113	0.0311558	0.000292988
F	[C/mol]	96405.0003	0.0003	9.61515E-05	7.90057E-07
mNaCl	[mol/kg]	--	3.14088E-07	85.13684581	2.67405E-05
ρ_E	[M]	0	2.88675E-05	15.9033021	0.000467956
ρ_{H_2}	[Pa]	98441.6	11.31237445	2.20588E-06	2.49534E-05
$\rho_{a^{\pm}}$	--	6.992168603	0.001114573	1	0.001114573
Incerteza combinada $u(pa)$ =					0.001688008
Coefficiente de abrangência (k) =					2.058
Incerteza expandida $U(pa)$ =					0.003469751

3.3. 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* [10] 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 garrafas do lote e foram realizadas repetições em cada garrafa.

Para os estudos de homogeneidade, durante a medição de pH foi utilizado 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, 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, para a verificação intermediária do medidor de pH.

3.3.1. Solução de valor nominal de pH 4,00

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico ANOVA para pH, respectivamente. Ressalta-se que na Tabela 5, o valor encontrado de $F_{calculado}$ igual a 0,1481 é menor que o $F_{tabelado}$, 2,3928 para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das garrafas analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

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

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Média	Desvio padrão
31	4,008	4,008	4,010	4,009	0,001
79	4,008	4,009	4,008	4,008	0,001
16	4,008	4,008	4,010	4,009	0,001
50	4,007	4,009	4,010	4,009	0,002
36	4,008	4,009	4,010	4,009	0,001
23	4,007	4,009	4,010	4,009	0,002
45	4,007	4,009	4,010	4,009	0,002
80	4,007	4,009	4,010	4,009	0,002
14	4,008	4,009	4,009	4,009	0,001
74	4,009	4,009	4,010	4,009	0,001

Tabela 5. 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	$1,8667 \times 10^{-6}$	9	$2,0741 \times 10^{-7}$	0,1481	0,9971	2,3928
Dentro dos grupos	$2,8 \times 10^{-5}$	20	$1,4 \times 10^{-6}$			
Total	$2,9867 \times 10^{-5}$	29				

3.3.2. Solução de valor nominal de pH 6,86

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico ANOVA para pH, respectivamente. Ressalta-se que na Tabela 7, o valor encontrado de $F_{calculado}$ igual a 0,4831 é menor que o $F_{tabelado}$, 2,3928 para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das garrafas analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 6. Resultados das garrafas do estudo de homogeneidade do pH 6,86

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Média	Desvio padrão
29	6,863	6,865	6,865	6,864	0,001
46	6,863	6,864	6,866	6,864	0,002
37	6,864	6,865	6,866	6,865	0,001
22	6,864	6,865	6,866	6,865	0,001
16	6,864	6,865	6,865	6,865	0,001
1	6,864	6,865	6,865	6,865	0,001
15	6,864	6,865	6,865	6,865	0,001
80	6,863	6,864	6,865	6,864	0,001
75	6,865	6,865	6,865	6,865	0,000
56	6,865	6,865	6,865	6,865	0,000

Tabela 7. Análise de variância para verificação da homogeneidade do pH 6,86

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{calculado}$	Valor de p	$F_{tabelado}$
Entre grupos	$3,3333 \times 10^{-6}$	9	$3,7037 \times 10^{-7}$	0,4831	0,8689	2,3928
Dentro dos grupos	$1,5333 \times 10^{-5}$	20	$7,6667 \times 10^{-7}$			
Total	$1,8667 \times 10^{-5}$	29				

3.4. Incerteza da Homogeneidade

A incerteza da homogeneidade 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), o desvio padrão entre as garrafas (s_{entre}) é calculado pela Equação 1:

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

Onde:

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

A incerteza (u_{entre}), neste caso é equivalente a este desvio padrão Equação 2:

$$u_{entre} = s_{entre} \quad (2)$$

Para os casos em que MQ entre as garrafas (amostras) for menor que MQ dentro das garrafas (amostras), a Equação 3 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza inerente à homogeneidade:

$$u_{\text{entre}} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{dentro}}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{df_{\text{dentro}}}} \quad (3)$$

A Tabela 8 apresenta os resultados referentes à incerteza da homogeneidade para as soluções tampão de pH 4,00 e pH 6,86 utilizadas neste EP.

Tabela 8. Incerteza referente aos estudos de homogeneidade

Valor nominal pH	Incerteza da homogeneidade (u_n)
4,00	0,0004
6,86	0,0003

3.5. Estabilidade - Estudo de Estabilidade de Longa Duração

A estabilidade está definida segundo a ISO Guia 30 [12] 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 este estudo foi utilizado o modelo clássico [10], no qual as garrafas selecionadas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C. Ao longo do estudo, uma das garrafas de cada solução de pH é retirada do local de armazenamento e as medições são realizadas. Para os estudos de estabilidade, os valores de pH medidos foram realizados conforme o procedimento apresentado no item 3.3.

A Tabela 9 apresenta os valores dos resultados das medições de pH 4,00, com seus respectivos valores de média e desvio padrão. As garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. Os resultados de regressão linear aplicada aos valores de pH 4,00 são mostrados na Tabela 10. Tendo em vista que o valor de p calculado, equivalente a 0,9601, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 9. Resultados das medições de pH do estudo de estabilidade a 20,0 °C da solução de pH 4,00

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	31	5	4,008	0,001
34	8	5	4,015	0,001
50	15	5	4,011	0,000
60	26	5	4,007	0,001

Tabela 10. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C da solução de pH 4,00

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	4,0108	0,0039	1021,2159	$9,589 \times 10^{-7}$
Semana	$5,2 \times 10^{-6}$	$9,22 \times 10^{-5}$	-0,0565	0,9601

A Tabela 11 apresenta os valores dos resultados das medições de pH, com seus respectivos valores de média e desvio padrão. As garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. Os resultados de regressão linear aplicados aos valores de pH estão mostrados na Tabela 12. Tendo em vista que o valor de *p* calculado, cujo valor é 0,3723, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução de pH é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 11. Resultados das medições do estudo de estabilidade a 20,0 °C do pH 6,86

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	37	3	6,865	0,001
34	62	5	6,878	0,001
50	35	5	6,870	0,001
59	42	5	6,874	0,001

Tabela 12. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C do pH 6,86

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	8,8670	0,0049	1401,8128	$5,09 \times 10^{-7}$
Semana	0,0001	0,0001	1,1403	0,3723

3.6. Incerteza da Estabilidade

A partir das Tabelas 10 e 12 com os dados da regressão linear, calcula-se a incerteza inerente à estabilidade. Esta incerteza é calculada através da Equação 4, multiplicando-se o coeficiente angular (erro padrão) pelo tempo de estudo do material, portanto:

$$u_e = \text{coeficiente angular} \cdot \text{tempo de estudo} \quad (4)$$

Assim, obtiveram-se as incertezas da estabilidade das soluções de valor nominal de pH 4,00 e 6,86, conforme mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Incerteza referente aos estudos de estabilidade

Valor nominal pH	Incerteza da estabilidade (u_e)
4,00	0,006
6,86	0,007

3.7 Estimativa da Incerteza

A incerteza padrão combinada é a raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas individuais obtidas nos estudos de caracterização, de homogeneidade e de estabilidade, calculada através da Equação 5:

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_e^2} \quad (5)$$

Onde:

$u_{\text{combinada}}$ incerteza combinada referente a certificação;

u_c incerteza referente a caracterização;

u_h incerteza referente a homogeneidade;

u_e incerteza referente à estabilidade de longa duração.

A incerteza expandida (U) é expressa como o produto entre a incerteza combinada ($u_{\text{combinada}}$) 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 6.

$$U = u_{\text{combinada}} \cdot k \quad (6)$$

A Tabela 14 apresenta os valores de referência e suas respectivas incertezas expandidas [13], para $k=2$ e nível de confiança de 95%, na temperatura de 25,0 °C, que foram utilizados para este EP.

Tabela 14. Valores de referência e suas respectivas incertezas expandidas deste EP

pH	Incerteza expandida
4,006	0,012
6,883	0,014

4. Análise Estatística

4.1. 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 [9]. Os resultados foram ordenados em ordem crescente e foi considerada a hipótese de que o menor valor, x_1 , ou o maior valor, x_n , fossem valores dispersos ou *outliers*. Os valores da estatística de Grubbs (G) foram calculados usando-se as Equações 7 ou 8; o risco de falsa rejeição foi considerado como 5% e os valores comparados com os valores tabelados.

$$G_1 = \frac{\bar{X} - x_1}{s} \quad (7)$$

$$G_n = \frac{x_n - \bar{X}}{s} \quad (8)$$

Onde

s é o desvio padrão

\bar{x} é a média.

4.2. Cálculo do Índice z

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios o índice z (z-score) [9,14] foi calculado, representando uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação aos valores de referência do ensaio de proficiência. O z-score é definido conforme a Equação 9.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (9)$$

Onde:

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

y_i é o resultado de um laboratório específico i ;

s é a incerteza padrão combinada do respectivo item de ensaio designado pelo Inmetro/Dquim/Label.

A interpretação do z-score é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ Resultado Satisfatório

$2 < |z| < 3$ Resultado Questionável

$|z| \geq 3$ Resultado Insatisfatório

4.3. Desvio Padrão da Repetitividade e Reprodutibilidade

O desvio padrão referente à repetitividade e reprodutibilidade [7,15] das medições dos laboratórios foi calculado segundo as Equações 10 e 11 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.

5. Avaliação do Desempenho

Todos os resultados reportados pelos 25 laboratórios participantes são apresentados em tabelas. Em seqüência, os dados são apresentados de forma gráfica com objetivo de facilitar a interpretação dos mesmos. Para a interpretação dos gráficos, devem-se considerar as seguintes definições:

- A linha preta tracejada representa o valor de referência (Ref), O valor da incerteza combinada é dado por $u_{combinada}$;
- O intervalo entre $Ref \pm 1 \cdot u_{combinada}$, isto é, dois desvios do valor de referência, é definido entre as linhas cinza pontilhadas;
- O intervalo entre $Ref \pm 2 \cdot u_{combinada}$, ou seja, quatro desvios do valor de referência, é definido entre as linhas azuis;
- O intervalo entre $Ref \pm 3 \cdot u_{combinada}$, equivalente a seis desvios do valor de referência, é definido entre as linhas vermelhas.

A seqüência dos laboratórios, no eixo da abscissa, foi determinada de acordo com a ordem crescente dos desvios de suas respectivas médias em relação ao valor de referência.

5.1. Solução de valor nominal de pH 4,00

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão para a solução tampão de valor nominal de pH 4,00 deste EP estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados dos laboratórios para o EP em medição de pH de valor nominal 4,00

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
PEP10.1/01	3,99	3,98	3,99			3,99	0,01
PEP10.1/04	3,99	3,99	3,99	3,99	3,99	3,99	0,00
PEP10.1/08	4,00	3,97	4,00			3,99	0,02
PEP10.1/13	4,00	4,00	3,99	4,01	4,00	4,00	0,01
PEP10.1/15	4,06	4,04	4,04	4,03		4,04	0,01
PEP10.1/18	4,02	4,00	4,00			4,01	0,01
PEP10.1/22	4,005	4,005	4,007	4,005		4,006	0,001
PEP10.1/26	3,96	3,94	3,95	3,96	3,94	3,95	0,01
PEP10.1/29	3,57	3,62	3,54	3,45	3,40	3,52	0,09
PEP10.1/31	3,99	4,04	4,02	4,01	4,04	4,02	0,02
PEP10.1/36	4,041	4,039	4,037	4,073		4,048	0,017
PEP10.1/38	4,034	4,012	4,013	4,040	4,033	4,026	0,013
PEP10.1/40	4,02	4,03	4,02	4,03	4,03	4,03	0,01
PEP10.1/49	4,03	4,03	4,02	3,99	4,03	4,02	0,02
PEP10.1/50	3,96	3,95	3,95			3,95	0,01
PEP10.1/53	4,05	4,07	4,07	4,06	4,06	4,06	0,01
PEP10.1/57	3,98	3,96	3,96	3,97	3,97	3,97	0,01
PEP10.1/65	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	0,00
PEP10.1/67	4,001	4,002	4,002			4,002	0,001
PEP10.1/70	4,06	3,94	3,87	3,98	3,99	3,97	0,07
PEP10.1/75	4,037	4,037	4,036	4,034	4,032	4,035	0,002
PEP10.1/83	4,03	3,98	4,00			4,00	0,03
PEP10.1/88	4,04	4,05	4,05	4,04	4,05	4,05	0,01
PEP10.1/92	4,012	4,013	4,014	4,013	4,013	4,01	0,00
PEP10.1/96	4,009	4,006	4,007	4,006		4,007	0,001

A Figura 1 representa graficamente os resultados mostrados na Tabela 15. O valor de referência estabelecido para pH foi 4,006 e sua incerteza, $u_{\text{combinada}}$, de 0,006. Nos gráficos, cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do código.

Resultados dos Laboratórios

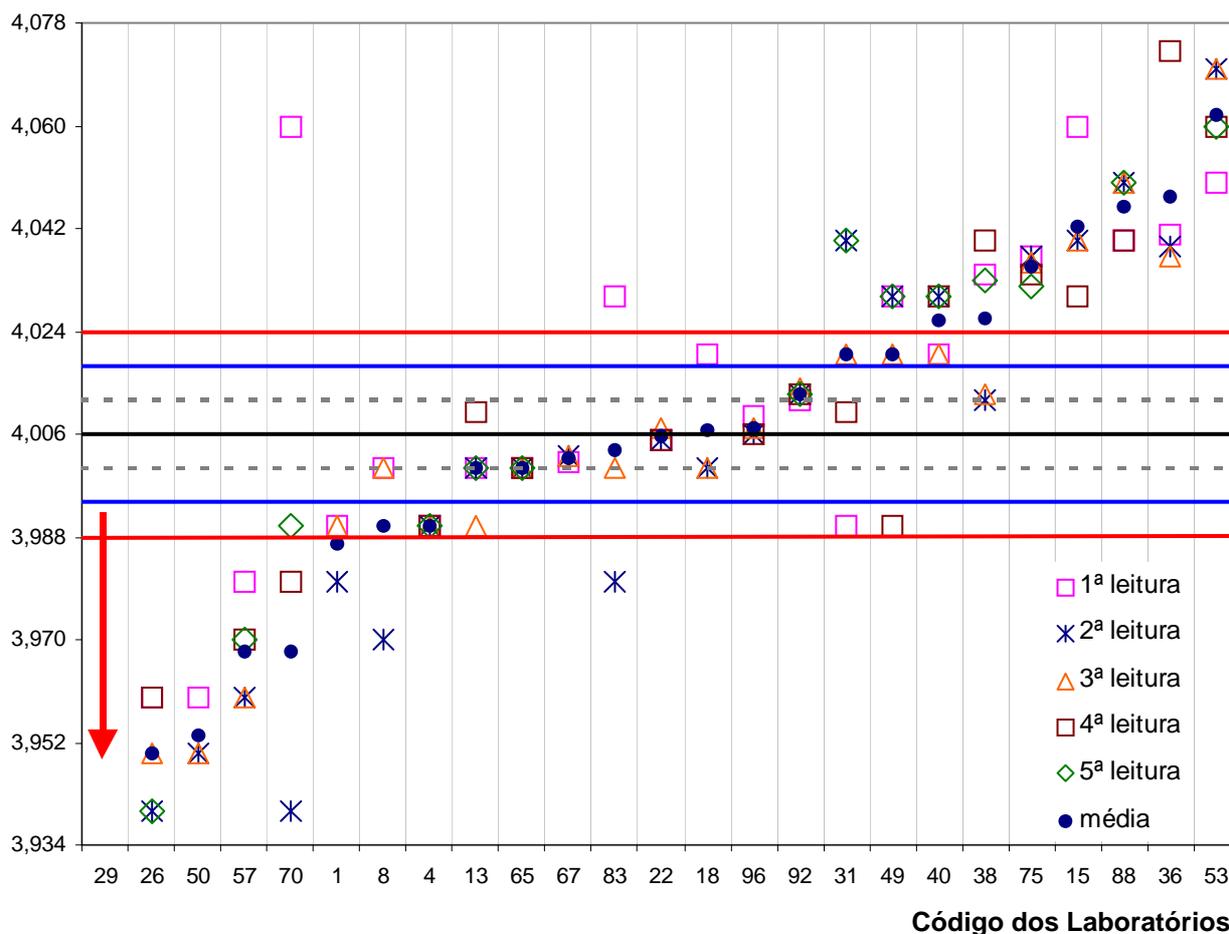


Figura 1. Resultados com dispersão da medição de pH 4,00 dos laboratórios participantes.

Através do gráfico, pode-se concluir que:

- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos;
- As linhas azuis definem o intervalo entre (4,018 e 3,994), isto é, $Ref \pm 2 \cdot U_{combinada}$. Apenas 8 (oito) laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo;
- Somente 5 (cinco) laboratórios apresentaram seus valores médios entre as linhas azul e vermelha;
- Dos laboratórios, 12 (doze) apresentaram valores médios fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas (4,024 e 3,988), definidos por $Ref \pm 3 \cdot U_{combinada}$.

5.2. Solução de valor nominal de pH 6,86

Os resultados relatados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão para a medição de pH da solução tampão de valor nominal de pH 6,86 deste EP estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados dos laboratórios para o EP em medição de pH de valor nominal de pH 6,86

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
PEP10.1/01	6,93	6,93	6,94			6,93	0,01
PEP10.1/04	6,89	6,89	6,89	6,89	6,89	6,89	0,00
PEP10.1/08	6,86	6,87	6,86			6,86	0,01
PEP10.1/13	6,86	6,85	6,85	6,86	6,84	6,85	0,01
PEP10.1/15	6,95	6,94	6,95	6,96		6,95	0,01
PEP10.1/18	6,85	6,85	6,86			6,85	0,01
PEP10.1/22	6,855	6,855	6,857	6,857		6,856	0,001
PEP10.1/26	6,83	6,86	6,84	6,85	6,83	6,84	0,01
PEP10.1/29	6,82	6,78	6,72	6,60	6,67	6,72	0,09
PEP10.1/31	7,02	7,04	7,03	7,01	7,02	7,02	0,01
PEP10.1/36	6,910	6,905	6,903	6,905		6,906	0,003
PEP10.1/38	6,847	6,860	6,847	6,840	6,844	6,848	0,008
PEP10.1/40	6,86	6,86	6,84	6,85	6,84	6,85	0,01
PEP10.1/49	6,83	6,82	6,82	6,82	6,83	6,82	0,01
PEP10.1/50	6,72	6,72	6,72			6,72	0,00
PEP10.1/53	6,84	6,86	6,87	6,86	6,86	6,86	0,01
PEP10.1/57	6,83	6,83	6,84	6,83	6,82	6,83	0,01
PEP10.1/65	6,86	6,86	6,86	6,86	6,86	6,86	0,00
PEP10.1/67	6,859	6,863	6,866			6,863	0,004
PEP10.1/70	7,06	7,03	7,01	6,99	7,03	7,024	0,03
PEP10.1/75	6,873	6,873	6,875	6,876	6,880	6,875	0,003
PEP10.1/83	6,86	6,88	6,89			6,88	0,02
PEP10.1/88	6,86	6,86	6,85	6,85	6,86	6,86	0,01
PEP10.1/92	6,88	6,88	6,88	6,88	6,88	6,88	0,00
PEP10.1/96	6,865	6,864	6,863	6,863		6,864	0,001

A Figura 2 representa graficamente os resultados mostrados na Tabela 15. O valor de referência estabelecido para pH foi 6,883 e sua incerteza, $u_{\text{combinada}}$, de 0,007.

Resultados dos Laboratórios

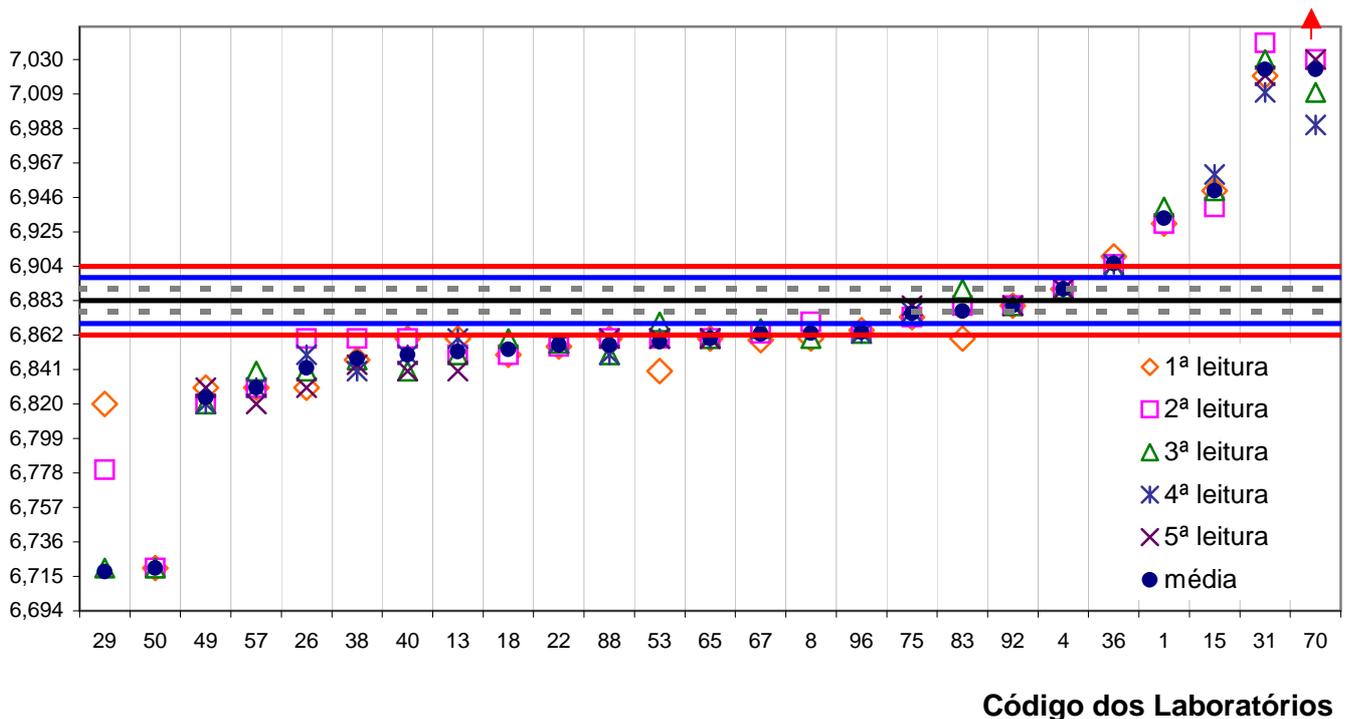


Figura 2. Resultados com dispersão da medição de pH 6,86 dos laboratórios participantes.

Através do gráfico, pode-se concluir que:

As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos;

- As linhas azuis definem o intervalo entre (6,897 e 6,869), isto é, $Ref \pm 2 \cdot U_{combinada}$. Apenas 4 (quatro) laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo;
- Somente 2 (dois) laboratórios apresentaram seus valores médios entre as linhas azul e vermelha;
- Dos laboratórios, 19 (dezenove) apresentaram valores médios fora da faixa compreendida entre as linhas vermelhas (6,904 e 6,862), definidos por $Ref \pm 3 \cdot U_{combinada}$;
- Dois laboratórios, códigos 65 e 38, apresentaram um ponto que extrapolou a escala do gráfico.

A discrepância entre os valores de pH ocorrida nas medições dos laboratórios participantes poderá ser ocasionada em função do procedimento utilizado nas medições de pH.

5.3. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade [13] referentes à medição de pH 4,00 obtiveram-se os valores de 0,5 e 0,9%, respectivamente, e para a medição de pH 6,86, 0,1% e 1%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados entre os laboratórios foi 0,7% para o pH 4,00 e 1% para as medições de pH 6,86.

5.4. Índice z (z-score)

Os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante nas medições das soluções tampão de pH 4,00 e 6,86 estão apresentados nas tabelas abaixo, respectivamente.

Na Tabela 16 estão os resultados obtidos dos valores de z-score calculados para cada laboratório participante das medições de pH 4,00.

Tabela 16. Valores de z-score dos laboratórios referentes à medição da solução de valor nominal pH 4,00

Código dos Laboratórios	z-score
PEP10.1/01	-3,22
PEP10.1/04	-2,67
PEP10.1/08	-2,67
PEP10.1/13	-1,00
PEP10.1/15	6,08
PEP10.1/18	0,11
PEP10.1/22	-0,08
PEP10.1/26	-9,33
PEP10.1/29	-81,67
PEP10.1/31	2,33
PEP10.1/36	6,92
PEP10.1/38	3,40
PEP10.1/40	3,33
PEP10.1/49	2,33
PEP10.1/50	-8,78
PEP10.1/53	9,33
PEP10.1/57	-6,33
PEP10.1/65	-1,00
PEP10.1/67	-0,72
PEP10.1/70	-6,33
PEP10.1/75	4,87
PEP10.1/83	-0,44
PEP10.1/88	6,67
PEP10.1/92	1,17
PEP10.1/96	0,17

*resultado questionável

*resultado insatisfatório

Pode-se observar pelo gráfico de z-score, mostrado na Figura 3, confeccionado a partir dos valores de z-score obtidos pelos laboratórios participantes (Tabela 16), que os laboratórios PEP10.1/04, PEP10.1/08, PEP10.1/31 e PEP10.1/49 apresentaram resultados questionáveis; os

laboratórios, PEP10.1/01, PEP10.1/15, PEP10.1/26, PEP10.1/29, PEP10.1/36, PEP10.1/38, PEP10.1/40, PEP10.1/50, PEP10.1/53, PEP10.1/57, PEP10.1/70, PEP10.1/75, PEP10.1/88 apresentaram resultados insatisfatórios e somente 8 (oito) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

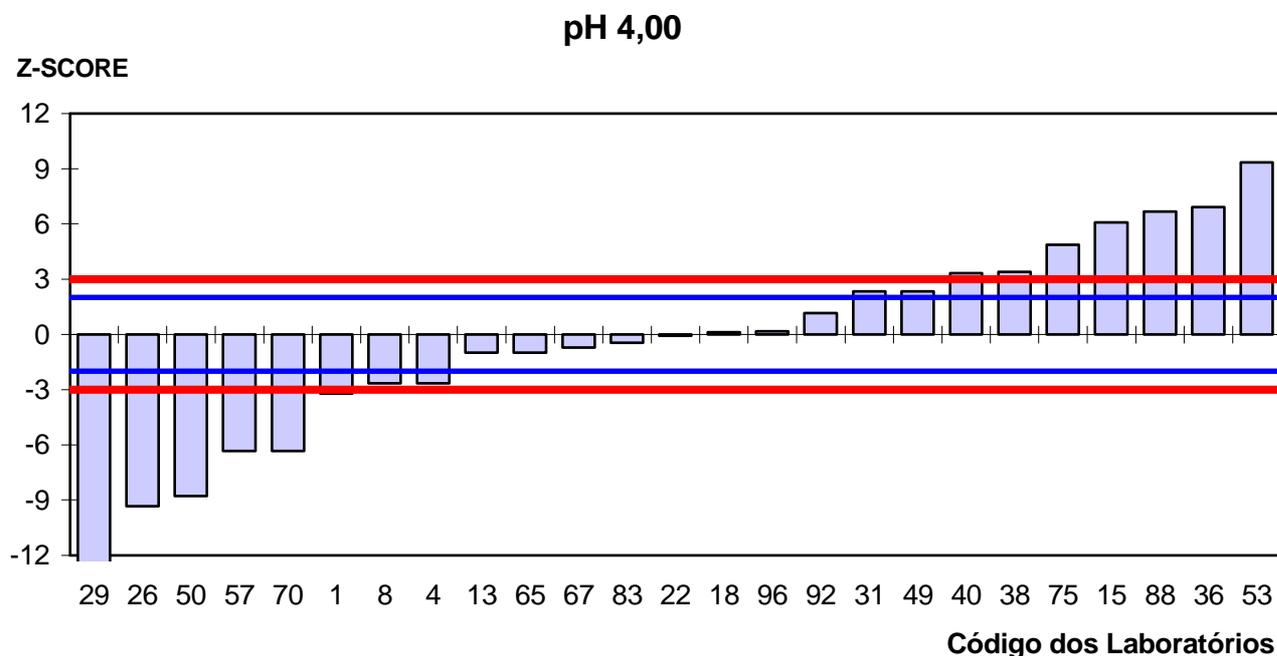


Figura 3. Gráfico de z-score referente à medição de pH 4,00.

Na Tabela 17 estão os resultados obtidos dos valores de z-score calculados para cada laboratório participante das medições de pH.

Tabela 17. Valores de z-score dos laboratórios referentes à medição da solução de valor nominal pH 6,86

Código dos Laboratórios	z-score
PEP10.1/01	7,19
PEP10.1/04	1,00
PEP10.1/08	-2,81
PEP10.1/13	-4,43
PEP10.1/15	9,57
PEP10.1/18	-4,24
PEP10.1/22	-3,86
PEP10.1/26	-5,86
PEP10.1/29	-23,57
PEP10.1/31	20,14
PEP10.1/36	3,25
PEP10.1/38	-5,06
PEP10.1/40	-4,71
PEP10.1/49	-8,43
PEP10.1/50	-23,29

PEP10.1/53	-3,57
PEP10.1/57	-7,57
PEP10.1/65	-3,29
PEP10.1/67	-2,90
PEP10.1/70	20,14
PEP10.1/75	-1,09
PEP10.1/83	-0,90
PEP10.1/88	-3,86
PEP10.1/92	-0,43
PEP10.1/96	-2,75

*resultado questionável

*resultado insatisfatório

Pode-se verificar pelo gráfico confeccionado a partir dos valores de z-score obtidos pelos laboratórios participantes (Tabela 17), através da Figura 4, que os laboratórios PEP10.1/08, PEP10.1/67 e PEP10.1/96 apresentaram resultados questionáveis; os laboratórios PEP10.1/01, PEP10.1/13, PEP10.1/15, PEP10.1/18, PEP10.1/22, PEP10.1/26, PEP10.1/29, PEP10.1/31, PEP10.1/36, PEP10.1/38, PEP10.1/40, PEP10.1/49, PEP10.1/50, PEP10.1/53, PEP10.1/57, PEP10.1/65, PEP10.1/70 e PEP10.1/88 apresentaram resultados insatisfatórios e somente 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

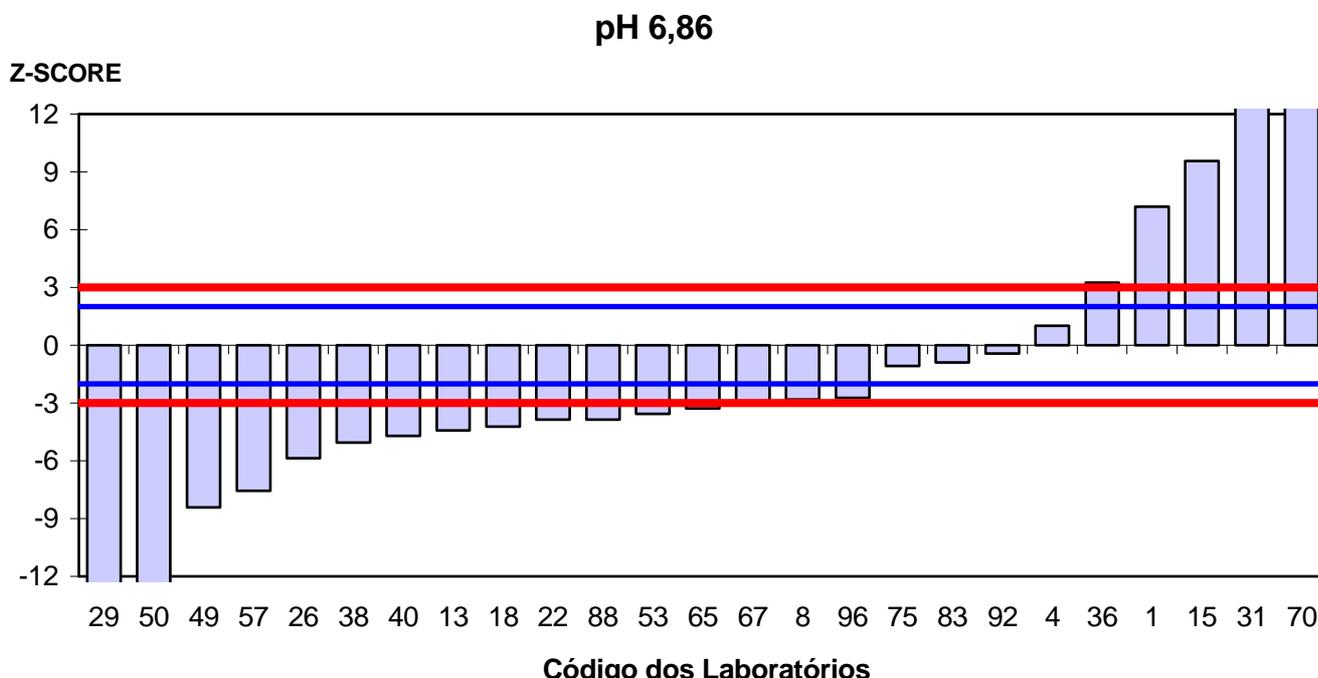


Figura 4. Gráfico de z-score referente à medição de pH 6,86.

6. Conclusões

A primeira rodada do EP para medição das soluções de pH de valores nominais de pH 4,00 e pH 6,86 foi realizada com a participação de 25 laboratórios. De uma forma geral, a análise realizada através dos gráficos de dispersão (Figuras 1 a 4) demonstrou que as médias dos valores reportados de cada laboratório para a medição das soluções de pH 4,00 e de pH 6,86 estão dispersas em relação aos valores de referência.

Dentre os 25 laboratórios participantes deste EP, a maior parte relatou 5 (cinco) medições e o uso de equipamentos semelhantes para essas medições. É importante destacar que nas medições dos itens de ensaio, valores nominais de pH 4,00 e pH 6,86, um laboratório (PEP10.1/15) utilizou eletrodo de pH contendo cloreto de lítio (LiCl) como eletrólito interno, já os demais laboratórios usaram como eletrólito interno o cloreto de potássio (KCl).

Para a medição da solução de pH 4,00 houve 4 (quatro) laboratórios que apresentaram desempenhos questionáveis (PEP10.1/04, PEP10.1/08, PEP10.1/31 e PEP10.1/49); 13 (treze) laboratórios (PEP10.1/01, PEP10.1/15, PEP10.1/26, PEP10.1/29, PEP10.1/36, PEP10.1/38, PEP10.1/40, PEP10.1/50, PEP10.1/53, PEP10.1/57, PEP10.1/70, PEP10.1/75, PEP10.1/88) apresentaram resultados insatisfatórios e o restante, 8 (oito) laboratórios, apresentou desempenho satisfatório.

Para a medição da solução de pH 6,86, houve 3 (três) laboratórios que apresentaram resultados questionáveis (PEP10.1/08, PEP10.1/67 e PEP10.1/96); 18 (dezoito) laboratórios (PEP10.1/01, PEP10.1/13, PEP10.1/15, PEP10.1/18, PEP10.1/22, PEP10.1/26, PEP10.1/29, PEP10.1/31, PEP10.1/36, PEP10.1/38, PEP10.1/40, PEP10.1/49, PEP10.1/50, PEP10.1/53, PEP10.1/57, PEP10.1/65, PEP10.1/70 e PEP10.1/88) apresentaram resultados insatisfatórios e somente 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

Entre as possíveis causas para a variabilidade dos resultados, destacam-se o procedimento utilizado pelo laboratório, envolvendo a temperatura de medição, as soluções tampão de pH que são usadas na verificação intermediária, tempo de medição, histórico de uso do eletrodo de pH, bem como cuidados com a sua limpeza. É importante enfatizar que foram realizados estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade na temperatura de 25,0 °C e esse valor de temperatura foi estabelecido para a medição de ambas soluções de pH.

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 termostatizado e a inserção na solução de um sensor de temperatura calibrado e com o manuseio cuidadoso do operador 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 deverão ser tomadas, visando à melhoria da qualidade das medições desempenhadas pelo laboratório.

Tendo em vista todas as considerações descritas anteriormente, referentes às medições de pH 4,00 e pH 6,86 desse EP, verifica-se que um dos principais fatores que influenciam no desempenho dos laboratórios é o procedimento utilizado na realização das medições. Outra importante questão está relacionada com a estimativa de incerteza de medição. Para isso, cada laboratório deve começar a ter por hábito estimar a sua incerteza de medição contemplando todas as fontes de incertezas conhecidas pelo analista e que possam influenciar diretamente na sua medição. Este 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, pois além de ser uma forma de aperfeiçoamento, proporciona-se ao laboratório uma ferramenta para monitorar seus procedimentos de análises usados na rotina, apresentando controle de suas medições, tornando-o capaz de desempenhar medições com confiabilidade. Desta forma, o laboratório deve se conscientizar da importância em continuar a participar de EP, a fim de garantir a melhoria de seus resultados e a confiabilidade de suas medições.

7. Laboratórios Participantes

Vinte e cinco laboratórios se inscreveram na 1ª rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Medição de pH e todos enviaram o formulário de registro de resultados. A identidade dos participantes em relação aos resultados da comparação é confidencial, sendo apenas do conhecimento da organização deste ensaio. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios.

A tabela 22 apresenta a lista dos laboratórios participantes deste EP.

Tabela 22: Laboratórios participantes da 1ª rodada do EP em Medição de pH

Instituição
Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
Centro Tecnológico do Mobiliário – SENAI/RS Lab. De Controle de Qualidade
CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia Laboratório Química de Alimentos – DEQUIM
Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Lab. Da Divisão de Controle Sanitário e Ambiental
Companhia Estadual de Águas e Esgotos – CEDAE Laboratório de Controle de Qualidade da Água
CTQ Análises Químicas e Ambientais S/S Ltda
Ênfase Consultoria em Meio Ambiente Ltda
Ênfase Consultoria em Meio Ambiente Ltda
Equifarma Brasil Serviços Ltda Equifarma
Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda Evagon Gestão Analítica
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais Laboratório de Traços Metálicos
Fundação para o Desenvolvimento da UNESP – Fundunesp Cempeqc
Gero Comércio e Serviços Ltda GERO
Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL Centro de P&D de Carnes
Instituto de Tecnologia do Paraná Laboratório de Calibrações Eletroanalíticas e Vol

LABM – Pesquisa e Consultoria Ltda
Maria D. G. Ferreira Laboratório Bromatológico Nacional
Mettler Toledo Ind. e Com. Mettler Toledo
Operator Assessoria e Análises Ambientais Ltda
Qualitylab Consultoria em Química Ltda
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI-CETIND Laboratório Química Geral e Inorgânica
Setting Calibrações e Ensaios Ltda
Sociedade Educacional de Santa Catarina Laboratório de Materiais
Tecma-Tecnologia em Meio Ambiente Ltda
Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química LABCOM

- Total de participantes: 25
- O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

8. 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] ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, ABNT, 2005.
- [4] Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos), documento traduzido do *Journal of AOC International Gaithersburg*, Maryland, Estados Unidos, v. 76, nº 4, 1993.
- [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] Final report on CCQM-K9.2 “Subsequent key comparison on pH determination of phosphate buffer by Harned cell measurements”, PTB, Alemanha, 2007.
- [8] 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.
- [9] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [10] NBR ISO/IEC GUIDE 35, “Reference materials, General and statistical principles for certification”, 2006.
- [11] Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., “The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chemistry*, v. 78, nº1, pp. 145-196, 2006.
- [12] NBR ISO Guia 30, “Termos e definições relacionados com materiais de referência”, 2000.
- [13] Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [14] NBR ISO Guia 43 Parte I, “Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais”, 1999.
- [15] Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

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), e em 2007, da comparação do CCQM – Comitê Consultivo para a Quantidade de Substância, comitê responsável pela Metrologia Química mundial, para a medição primária de pH em solução de fosfato (pH aproximadamente 7,00, a 25,0 °C), CCQM-K9.2, cujos resultados estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 5 e 6. Essas duas soluções tampão de pH possuem valores similares aos valores nominais do EP ora realizado. O Inmetro, nessas duas comparações, obteve resultados comparáveis aos Institutos de Metrologia que participaram da comparação além de laboratórios convidados. O Inmetro na comparação SIM 8.11P-1 é o laboratório 02.

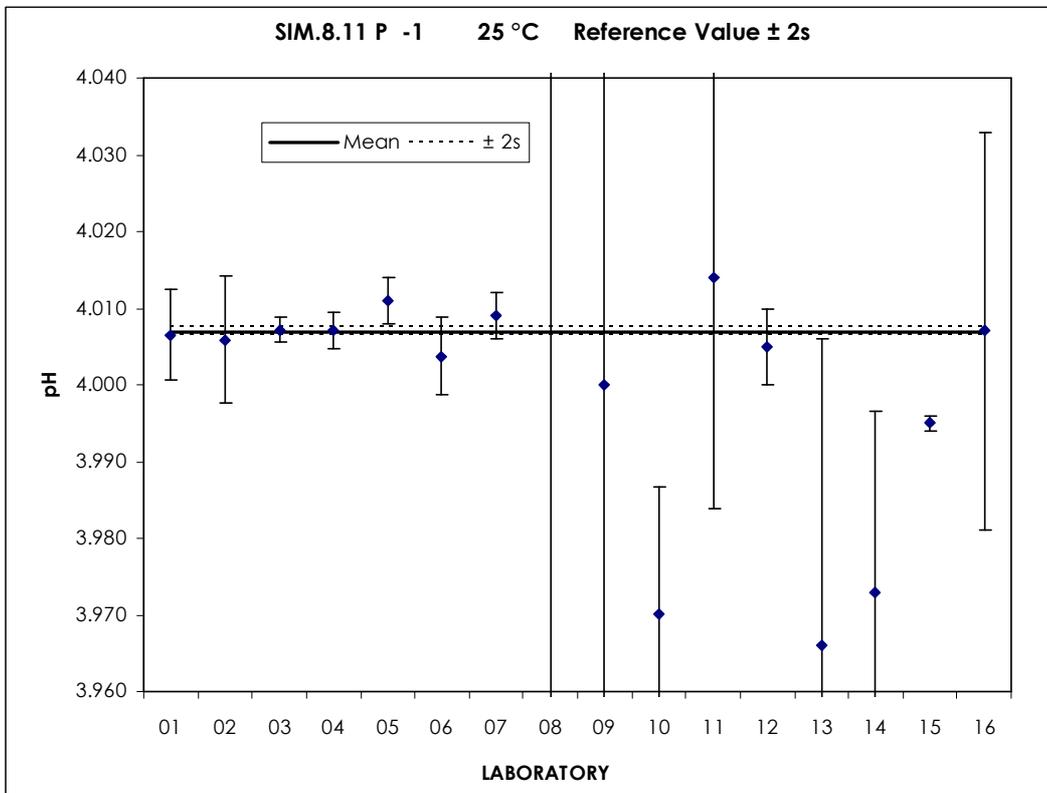


Figura 5. Resultados da comparação internacional SIM 8.11P-1.

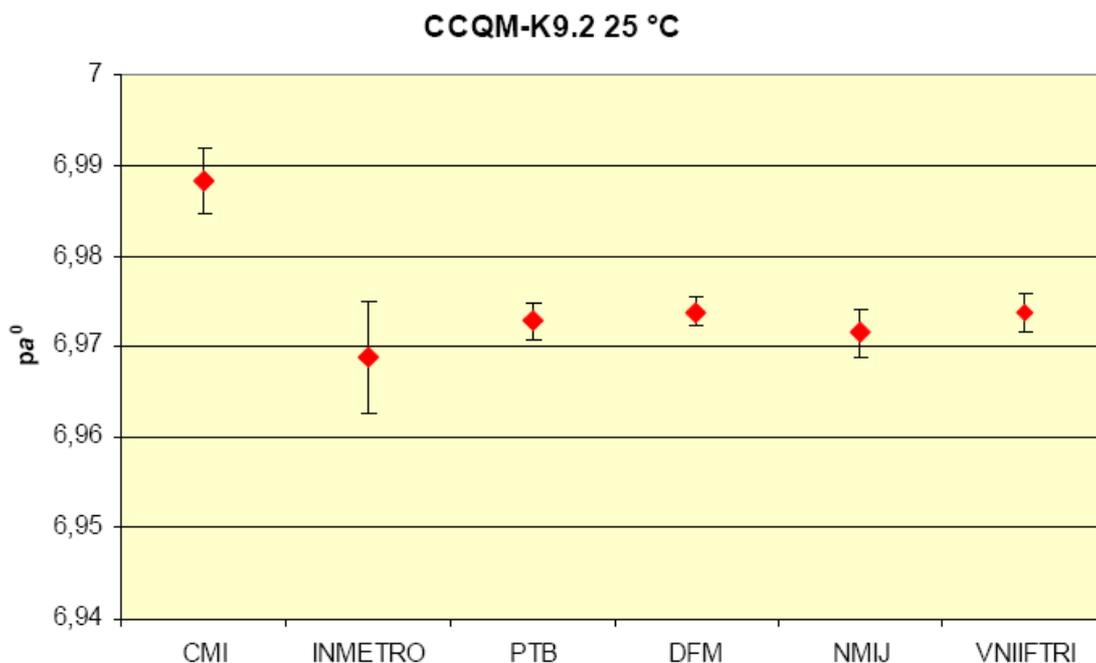


Figura 6. Resultados da comparação internacional CCQM-K9.2.

Tendo em vista esses resultados, o Inmetro solicitou ao BIPM–*Bureau* Internacional de Pesos e Medidas, um pedido de CMC – *Calibration and Measurement Capabilities* (Capacidades de Medição e Calibração) tanto para a produção de MRC quanto para a calibração de medidores de pH no intervalo de pH 3,90 a 4,10 e pH 6,80 a 7,00. Os pedidos foram concedidos ao Inmetro em novembro de 2006 e junho de 2007, respectivamente. No *site* do BIPM, os CMCs obtidos pelo Laboratório de Eletroquímica (Label) do Inmetro, após ser selecionado *pH and electrolytic conductivity* e adicionado o nome do País, poderão ser acessados em: <http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?met=QM>.



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