

Relatório Final do Ensaio de  
Proficiência em Medição de pH  
5ª Rodada



Inmetro  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**PEP-Inmetro**

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM MEDIÇÃO DE pH – 5ª RODADA

Período de inscrição: 20/10/14 a 10/11/14

## RELATÓRIO FINAL N° 005/15

### ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - 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-inmetro@inmetro.gov.br

### COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/Dicep)  
Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep) - Coordenador PEP-Inmetro  
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Viviane Silva de Oliveira Correa (Inmetro/Dimci/Dicep)

### COMITÊ TÉCNICO

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)  
Júlio Cesar Dias (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dquim)  
Luiz Henrique da Conceição Leal (Inmetro/Dplan/Dgcor)

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	3
2. Materiais e Métodos .....	4
2.1. Preparação do Item de Ensaio .....	4
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio.....	4
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes.....	4
2.3.1. Índice z.....	4
2.3.2. Índice zeta.....	5
3. Resultados e Discussão .....	6
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio.....	6
3.2. Resultados dos Participantes .....	6
3.2.1. Índice z.....	9
3.2.2. Índice zeta.....	9
4. Confidencialidade.....	11
5. Conclusões .....	11
6. Participantes .....	12
6. Referências Bibliográficas .....	16

## **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.

O Sistema Primário de Medição de pH [1] do Inmetro, levando em consideração as recomendações estabelecidas pelo Grupo de Trabalho em pH da IUPAC [2], 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.

Para promover o aumento da confiabilidade e qualidade dos resultados das medições dos laboratórios, o Inmetro realiza Ensaio de Proficiência (EP). 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 do desempenho analítica 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 atuam, caso seja necessário.

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, Qualidade e Tecnologia (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 o ensaio proposto;
- Identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza;
- 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**

O lote do item de ensaio foi preparado através da dissolução, em água desionizada, de aproximadamente 516 g do sal tetraoxalato de potássio dihidratado ( $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), previamente seco em estufa a 110 °C, para um volume total de solução de aproximadamente 41 kg, dando origem a uma solução com concentração de aproximadamente 0,05 mol/kg.

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 filme de parafina.

### **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 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]. 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<sup>-1</sup> (Metrohm, modelo 6.0234.100), 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 termostático (Lauda).

Os estudos foram realizados de acordo com a NBR ISO GUIA 35 [6] e, para a identificação de valores dispersos ou *outliers* entre os resultados obtidos, foi utilizado o Teste de Grubbs [5]. No estudo de homogeneidade, os resultados das medições foram avaliados por meio de análise da variância (ANOVA) com fator único. No estudo de estabilidade, os resultados das medições de pH foram avaliados através da regressão linear em função do tempo de armazenagem [6].

Mais informações sobre os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade podem ser encontradas em relatórios de EP de pH realizados anteriormente pelo Inmetro [7-10].

### **2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes**

#### **2.3.1. Índice z**

Representa uma medida da distância do resultado apresentado por um laboratório específico 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 designado. O índice z [4, 5, 11, 12] é calculado conforme a Equação 1.

$$z_i = \frac{x_i - X}{\hat{\sigma}} \quad (1)$$

Onde,

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

$X$ : é o valor designado pelo Laboratório de Referência: Label/Dquim/Inmetro;

$\hat{\sigma}$ : é o desvio-padrão padrão para o ensaio de proficiência, que neste EP será considerado o valor da incerteza-padrão do item de ensaio ( $u_x$ ).

A interpretação do valor do índice z está descrita a seguir:

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

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

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

### 2.3.2. Índice zeta

É utilizado para avaliar a consistência entre os valores (estimativa do valor e da incerteza) do material obtidos por um laboratório e os valores de referência do material. O índice zeta [11, 12] é calculado conforme a Equação 2.

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

Onde,

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

$X$ : é o valor designado pelo Laboratório de Referência: Label/Dquim/Inmetro;

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

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

A interpretação do índice zeta é semelhante ao índice z tradicional:

$|\zeta| \leq 2,0$  - 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 e Estabilidade do Item de Ensaio

A Tabela 1 apresenta o resultado da caracterização e as incertezas resultantes da caracterização e dos estudos de homogeneidade e estabilidade para o item de ensaio deste EP.

Tabela 1 - Resultados dos estudos de certificação para o item de ensaio (temperatura de 25,0 °C).

Estudo	pH	Incerteza
Caracterização	1,680	0,0018
Homogeneidade	-	0,0005
Estabilidade	-	0,0046

A Tabela 2 apresenta o valor de pH designado para este EP, proveniente da caracterização, e sua incerteza, que constitui a incerteza padrão combinada do item de ensaio, obtida através das incertezas provenientes da caracterização e dos estudos de homogeneidade e estabilidade [6,13].

Tabela 2 - Valor de pH designado e incerteza para o item de ensaio (temperatura de 25,0 °C).

pH	Incerteza Padrão Combinada ( $u_x$ )
1,680	0,005

#### 3.2. Resultados dos Participantes

Os resultados das medições de pH reportados pelos laboratórios participantes desse EP são mostrados na Tabela 3. **Os participantes são identificados nos gráficos, tabelas e textos deste relatório pelos dois últimos caracteres do seu código de identificação.**

Tabela 3 - Resultados das medições de pH reportados pelos participantes.

Código do Participante	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Incerteza Exp. (U)	Fator de Abrang. (k)
01	1,58	1,6	1,59	1,57	1,59	0,012	2,13
02	1,51	1,51	1,5	1,51	1,49	0,1	2
04	1,603	1,602	1,602	1,603	1,603	0,019	2
05	1,65	1,62	1,64	1,64	1,65	---	---
06	1,65	1,65	1,66	1,66	1,67	0,052	2
07	1,53	1,525	1,528	1,53	1,53	0,2	2,02
08	1,68	1,678	1,678	1,677	1,68	0,022	2
09	1,663	1,689	1,696	1,663	1,641	0,073	2
10	1,696	1,7	1,705	1,684	1,695	0,009	2
11	1,53	1,53	1,54	1,55	1,54	0,07	2,16
12	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	0,01	1,96
14	1,49	1,49	1,48	1,49	1,48	0,04	2
15	1,75	1,75	1,76	1,76	1,76	0,06	2

Tabela 3 - Continuação

Código do Participante	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Incerteza Exp. (U)	Fator de Abrang. (k)
16	1,63	1,64	1,65	1,6	1,61	0,12	2,05
18	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	0,01	2
21	1,65	1,64	1,63	1,63	1,62	0,02	2
22	1,6	1,6	1,61	1,58	1,58	---	---
24	1,82	1,81	1,82	1,82	1,81	0,04	2
25	1,37	1,35	1,37	1,36	1,38	0,02	2,23
26	1,63	1,63	1,63	1,63	1,62	0,06	2
28	1,94	1,92	1,95	1,96	1,93	0,58	2
29	1,72	1,71	1,7	1,7	1,7	0,02	2
30	1,79	2,13	2,14	2,13	2,12	2,20%	95%
31	1,669	1,674	1,673	1,672	1,673	0,021	2
32	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	0,1	1,96
34	1,84	1,84	1,85	1,86	1,86	0,03	2
37	1,66	1,66	1,61	1,6	1,6	0,17	2
38	1,684	1,682	1,681	1,68	1,68	0,021	2
39	1,58	1,57	1,57	1,56	1,58	---	---
41	1,625	1,624	1,625	1,624	1,624	0,059	2
42	1,71	1,71	1,7	1,7	1,7	0,04	2,04
44	1,6	1,62	1,61	1,61	1,6	0,02	2
47	1,681	1,681	1,681	1,681	1,681	0,004	2,2
48	1,622	1,623	1,624	1,622	1,624	0,3	2
49	1,677	1,677	1,675	1,676	1,674	0,026	2
50	1,68	1,69	1,65	1,67	1,67	0,029	2
52	1,69	1,7	1,7	1,69	1,7	0,1008	2
53	1,69	1,691	1,689	1,687	1,686	0,03	2
55	1,54	1,52	1,52	1,52	1,53	0,27	2,37
56	1,76	1,75	1,74	1,76	1,74	0,1	2
57	1,68	1,66	1,67	1,66	1,66	0,1	2
65	1,63	1,63	1,62	1,63	1,62	---	2
68	1,69	1,67	1,65	1,67	1,65	0,07	2
69	1,652	1,653	1,663	1,65	1,651	0,045	2
70	1,617	1,611	1,598	1,603	1,61	0,076	2
71	1,678	1,679	1,678	1,679	1,677	0,016	2
72	1,53	1,53	1,52	1,51	1,51	0,03	2



Tabela 3 - Continuação

Código de identificação	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Incerteza Exp. (U)	Fator de Abrang. (k)
75	2,26	2,26	2,25	2,24	2,26	0,01	2
76	1,56	1,55	1,55	1,55	1,55	---	2
78	1,674	1,675	1,675	1,676	1,676	0,03	2
79	1,85	1,84	1,85	1,84	1,82	4,95%	2
84	1,65	1,64	1,64	1,63	1,63	0,03	2
85	1,93	1,93	1,93	1,92	1,95	0,003	2
86	1,7	1,69	1,7	1,72	1,73	0,055	2
89	1,86	1,86	1,85	1,85	1,85	0,3119733	2
90	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	0,04	2,01
92	1,79	1,73	1,77	1,76	1,76	---	---
94	1,782	1,741	1,738	1,728	1,731	0,02	2
96	1,676	1,675	1,673	1,674	1,673	0,029	2
97	1,67	1,69	1,67	1,69	1,68	0,12	2
98	1,68	1,68	1,67	1,67	1,68	0,052	2
99	1,66	1,65	1,66	1,65	1,66	0,01	2,12

Os laboratórios de códigos 30 e 79 informaram os valores de incerteza expandida em porcentagem, assim, o Comitê Técnico teve que calcular o valor absoluto das incertezas levando-se em consideração a porcentagem informada e o resultado médio do laboratório para o cálculo do desempenho destes laboratórios. Os resultados encontrados foram 0,045 (laboratório 30) e 0,091 (laboratório 79). Além disso, o laboratório de código 30 também informou o valor do nível de confiança (95%) para o fator de abrangência, o qual se refere a um valor de fator de abrangência de aproximadamente 2.

Através das informações enviadas pelos laboratórios por meio do formulário de registro de resultados, foi definido qual índice de desempenho (índice z ou zeta) seria utilizado na avaliação dos resultados de cada laboratório participante, de acordo com as regras definidas previamente no protocolo deste EP. Assim, definiu-se que os resultados dos laboratórios 02, 05, 07, 22, 26, 28, 32, 37, 39, 48, 52, 55, 56, 57, 65, 76, 79, 89, 92 e 97 seriam avaliados pelo índice z, uma vez que os laboratórios 05, 22, 39, 65, 76 e 92 não informaram o valor de incerteza expandida de medição e os laboratórios 02, 07, 26, 28, 32, 37, 48, 52, 55, 56, 57, 79, 89 e 97 informaram um valor de incerteza expandida de medição que parece superestimado em comparação com o valor de incerteza tipo A e com os valores de incerteza do MRC e do medidor de pH utilizados pelos laboratórios. Para a avaliação dos resultados dos demais laboratórios, foi definida a utilização do índice zeta.

### 3.2.1. Índice z

A Tabela 4 e Figura 1 apresentam os resultados do índice z, para os participantes que tiveram seus desempenhos avaliados através deste índice.

Tabela 4 - 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
02	-35,2	28	52,0	52	3,2
05	-8,0	32	0,0	55	-30,8
07	-30,3	37	-10,8	56	14,0
22	-17,2	39	-21,6	57	-2,8
26	-10,4	48	-11,4	65	-10,8
76	-25,6	89	34,8	97	0,0
79	32,0	92	16,4		

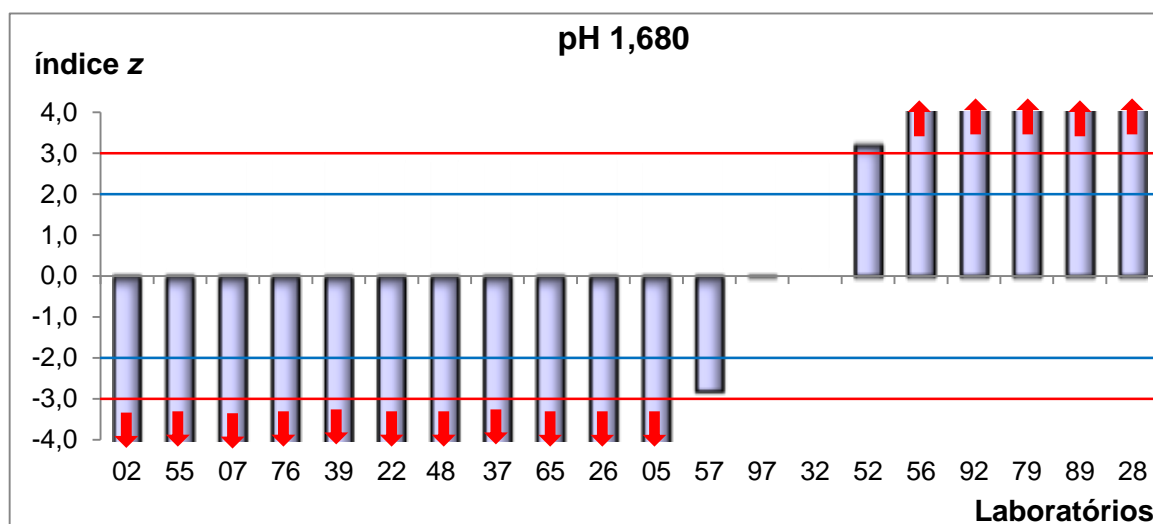


Figura 1 - Gráfico do índice z referente à medição de pH do item de ensaio.

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

- 17 participantes (85%) apresentaram resultado insatisfatório, ou seja,  $|z| \geq 3$ ;
- 1 participante (5%) apresentou resultado questionável, ou seja,  $2,0 < |z| < 3,0$ ; e
- 2 participantes (10%) apresentaram resultado satisfatório, ou seja,  $|z| \leq 2,0$ .

### 3.2.2. Índice zeta

A Tabela 5 e as Figuras 2 e 3 apresentam os resultados do índice zeta, para os participantes que tiveram seus desempenhos avaliados através deste índice.

Tabela 5 - Resultados do índice zeta referente à medição de pH do item de ensaio.

Código de identificação	Índice zeta	Código de identificação	Índice zeta	Código de identificação	Índice zeta
01	-12,5	25	-30,6	69	-1,1
04	-7,2	29	2,3	70	-1,9
06	-0,8	30	16,4	71	-0,2
08	-0,1	31	-0,7	72	-10,1
09	-0,3	34	10,8	75	81,2
10	2,4	38	0,1	78	-0,3
11	-4,3	41	-1,9	84	-2,7
12	-1,4	42	1,2	85	48,3
14	-9,4	44	-6,4	86	1,0
15	2,5	47	0,2	90	-1,0
16	-0,9	49	-0,3	94	5,7
18	-15,6	50	-0,5	96	-0,4
21	-4,1	53	0,5	98	-0,2
24	6,6	68	-0,4	99	-3,5

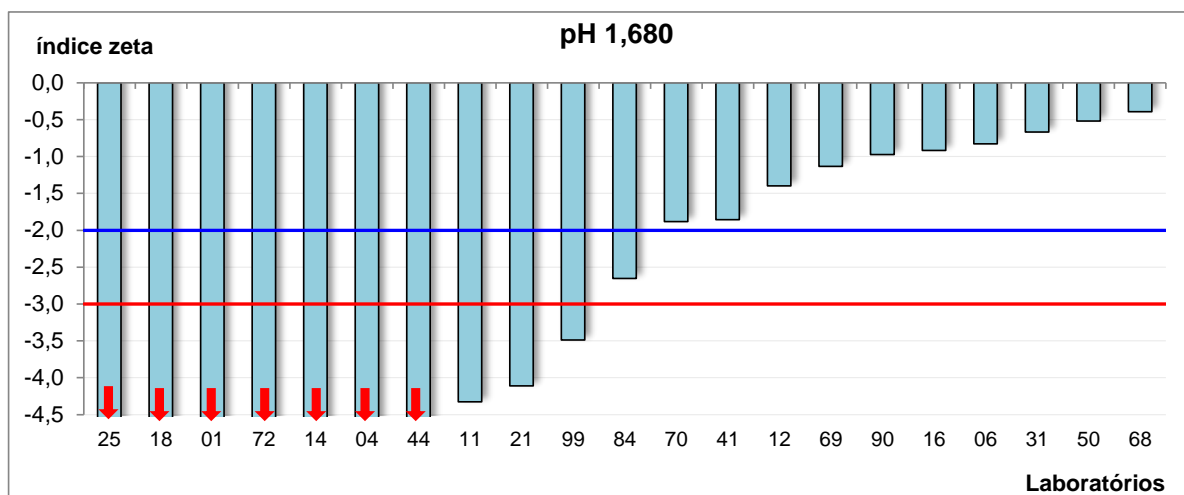


Figura 2 - Gráfico do índice zeta referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 1).

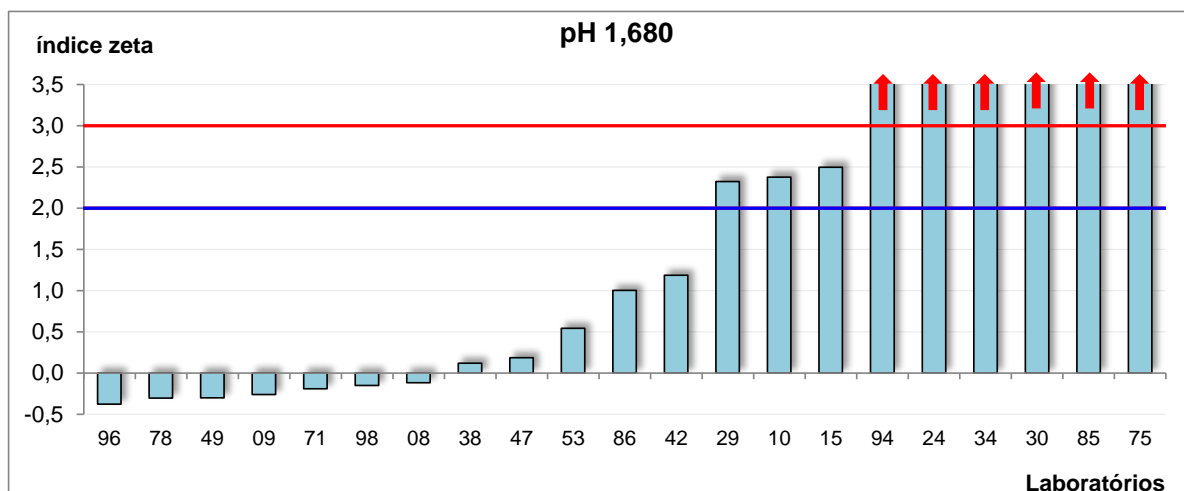


Figura 3 - Gráfico do índice zeta referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 2).

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

- 22 participantes (52%) apresentaram resultado satisfatório, ou seja,  $|\zeta| \leq 2$ ;
- 4 participantes (10%) apresentaram resultado questionável, ou seja,  $2 < |\zeta| < 3$ ; e
- 16 participantes (38%) apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja,  $|\zeta| \geq 3$ .

#### **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 no item 4.10.4 da ABNT ISO/IEC 17043:2011, em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

#### **5. Conclusões**

Ao longo dos últimos anos, o Inmetro vem organizando diversos Ensaio de Proficiência para a medição de pH. Neste EP, que contou com a participação de 62 (sessenta e dois) laboratórios, a medição foi realizada em uma solução aquosa com valor de pH nominal de 1,68.

Os resultados dos laboratórios participantes deste EP foram avaliados por meio dos testes estatísticos índice z e índice zeta, de acordo com critérios estabelecidos previamente no protocolo do EP. Dos 62 (sessenta e dois) laboratórios participantes, 38,7% apresentaram desempenho satisfatório, 8,1% apresentaram desempenho questionável e 53,2% apresentaram desempenho insatisfatório.

Recomenda-se que os participantes que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente sua metodologia de medição e/ou revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição. Os principais problemas analíticos observados através dos resultados reportados foram: falta de uso de banho termostático, falta de uso de MRC, expressão dos resultados com número incorreto de casas decimais (inferior à resolução informada para o medidor de pH) e cálculo incorreto de estimativa da incerteza de medição. Observações adicionais sobre problemas de medição e de registro de informações (formulário de registro de resultados) podem ser encontradas nos relatórios de EP de pH realizados anteriormente pelo Inmetro [7-10].

Vale ressaltar que neste EP a maioria dos laboratórios informaram os resultados da estimativa de incerteza de medição. Porém, 14 (quatorze) laboratórios informaram valores de incerteza de medição que parecem superestimados (considerando-se o valor de incerteza tipo A e os valores de incerteza

do MRC e do medidor de pH) e 6 (seis) laboratórios não informaram o resultado da estimativa de incerteza de medição. A não informação ou a informação de um resultado de incerteza incorreto por um laboratório, incluindo resultados subestimados, pode levar a uma avaliação equivocada do seu desempenho.

O principal problema observado neste EP foi a não utilização de banho termostático para o controle de temperatura e/ou MRC para a calibração do sistema de medição, o que contribuiu para o baixo índice de participantes com resultados satisfatórios. O uso de banho termostático possibilita um melhor controle da temperatura de medição em 25 °C, tanto na calibração do sistema de medição como na medição em si, evitando erros de medição decorrentes da correção automática do resultado da medição para 25 °C (função usualmente disponível nos medidores de pH). Se considerarmos apenas os participantes que utilizaram banhos termostáticos (50% dos laboratórios), o percentual de participantes com desempenho satisfatório aumenta para 61,3%.

Para maiores exatidão, precisão e confiabilidade, uma medição de pH deve ser realizada considerando certos cuidados metrológicos, tais como: calibrar o sistema de medição utilizando MRC de pH, ou seja, soluções tampão de pH certificadas (produzidas por Institutos Nacionais de Metrologia ou laboratórios acreditados para a produção deste tipo de material); monitorar e garantir o controle das condições ambientais do laboratório; avaliar a repetibilidade 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 de estimativa da incerteza de medição, considerando as principais fontes de incerteza que influenciam o resultado da medição [13].

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação 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, possibilitando a melhoria da qualidade dos resultados e garantindo maior confiabilidade às medições.

## **6. Participantes**

Cento e dezenove laboratórios se inscreveram na 5ª Rodada do Ensaio de Proficiência em Medição de pH. Como o número de inscrições foi limitado a setenta, conforme estabelecido no protocolo do EP, foi dada preferência aos laboratórios acreditados pelo Inmetro com base na ABNT NBR ISO/IEC 17025 para o escopo deste EP seguidos dos laboratórios em fase de acreditação e por último, laboratórios não acreditados que realizem este tipo de ensaio. Assim, tivemos um total de quarenta e oito laboratórios que não puderam participar.

Dos setenta participantes selecionados conforme critérios pré-estabelecidos, houve um que cancelou sua inscrição antes da data de envio do item de ensaio, o que nos possibilitou incluir o primeiro da lista dos que estavam de fora. E ainda oito participantes que apesar de terem recebido o item de ensaio, não enviaram os resultados como também não se justificaram.

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação desse EP é apresentada na Tabela 6. 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.

NOTA: Como se pode observar na tabela abaixo, existem Instituições que possuem mais de um laboratório com número de acreditação diferentes e por este motivo atenderam aos critérios pré-estabelecidos para seleção de inscrição recebida.

Tabela 6 - Participantes.

<b>Instituição</b>	
1.	Aferitec Comprovações Metrológicas e Comércio Ltda Laboratório LEQ
2.	Araxá Ambiental Ltda Laboratório Bioética Ambiental
3.	Araxá Ambiental Ltda - Unidade de Uberlândia Laboratório Bioética Ambiental Unidade de Uberlândia
4.	Bioagri Laboratórios Ltda Laboratório de Controle de Qualidade
5.	Bioagri Laboratórios Ltda
6.	Cascardi Saneamento Básico Ltda
7.	Centro de Qualidade Analítica Ltda CQA Laboratórios
8.	CETESB Laboratório ELC - Divisão de Amostragem
9.	CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo Divisão de Laboratório de Sorocaba
10.	Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP Divisão de Controle Sanitário e Ambiental - RGOC
11.	Cia Saneamento de Jundiaí Laboratório LabCSJ
12.	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB Divisão de Laboratório de Cubatão
13.	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração Laboratório CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
14.	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo RSOC - Divisão de Controle Sanitário da Baixada Santista

15.	Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA DVQA - Laboratório Central
16.	Companhia Estadual de Águas e Esgotos - CEDAE Laboratório Alegria
17.	CTC - Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises
18.	Digicrom Analítica Ltda Laboratório DIGIMED
19.	Digicrom Analítica Ltda Laboratório DIGIMED
20.	Dinando Miranda Laboratório de Análises Ltda Laboratório DMLab
21.	ECO System Preservação do Meio Ambiente Ltda EPP
22.	Ecolabor Comercial Consultoria e Análises Ltda
23.	Elus Serviços de Instrumentação Ltda - ME Laboratório Elus Instrumentação
24.	Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda Laboratório Evagon Gestão Analítica
25.	Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP CONFAR - Lab. de Controle de Med. Cosm., Domis, Prod. Afins
26.	FUNAPE Centro de Pesquisa em Alimentos
27.	Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP Laboratório Central Analítica
28.	Fundação Paulista de Tecnologia e Educação Laboratório CETEC - LACI
29.	Gero Comércio e Serviços Ltda
30.	GHS Indústria e Serviços Ltda
31.	Grandis Assessoria e Análises Ambientais Ltda
32.	GTA - Gestão e Tecnologia de Alimentos Ltda
33.	Hoff & Brait Ltda Laboratório Exata
34.	Indústria e Comércio Eletro Eletrônica Gehaka Ltda
35.	Instituto Adolfo Lutz Núcleo de Ensaio Físicos e Químicos Cosméticos e Saneantes
36.	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. Laboratório IPT
37.	Instituto de Tecnologia em Imunobiológicos Seção de Calibração
38.	Instituto Lab System de Pesquisas e Ensaio Ltda

39.	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia Laboratório Físico-Química de Alimentos/LFQA
40.	JBS S.A. Laboratório de Controle de Qualidade Higiene e Limpeza
41.	João Ferreira da Cruz LCM ME Laboratório LaborCruz Metrologia
42.	KN Waagen Balanças Ltda Laboratório Metrológico
43.	Labor Três Laboratórios e Consultoria Técnica Ltda Laboratório Labor3
44.	Laboratório Osvani Análises e Medições Ambientais Ltda
45.	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Ltda Laboratório de Aplicação
46.	Mettler-Toledo Indústria e Comércio Ltda
47.	NSF Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda Laboratório NSF Bioensaios - Físico-químico
48.	Orgânica Laboratório de Análises Químicas Ltda
49.	Presertec - Serviços de Calibração Ltda
50.	PROAGUA Consultoria Ambiental Ltda
51.	Resicontrol Soluções Ambientais S/A Laboratório Resicontrol - Unidade Sorocaba
52.	Sabesp - Divisão da Operação e Manutenção ETE Suzano Laboratório da Divisão de Manutenção e Operação ETE Suzano
53.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Laboratório de Meio Ambiente
54.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Laboratório de Controle de Qualidade
55.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI/MG Centro Tecnológico CETEC SENAI
56.	Setting Calibrações e Ensaio Ltda - EPP
57.	SFDK Laboratório de Análise de Produtos Ltda
58.	SGW Services Engenharia Ambiental Ltda
59.	TASQA Serviços Analíticos Ltda Laboratório Wellington Falcicoli
60.	TECMA - Tecnologia em Meio Ambiente
61.	Universidade Federal de Pernambuco Laboratório de Combustíveis da UFPE
62.	Visomes Comercial Metrológica Ltda EPP Laboratório Visomes Metrologia

Total de participantes: 62.



## **6. Referências Bibliográficas**

- [1] F.B. Gonzaga, J.C. Dias, Long-term stability monitoring of pH reference materials using primary pH method, *Anal. Bioanal. Chem.*, no prelo (DOI 10.1007/s00216-014-8263-0).
- [2] R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camões, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer, G.C. Wilson, Measurement of pH. Definition, Standards and Procedures, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 2169-2200.
- [3] ABNT NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, ABNT, Rio de Janeiro, 2005.
- [4] M. Thompson, S.L. Ellison, R. Wood, The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 145-196.
- [5] ISO 5725 (E), Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, ISO, Geneva, 1994.
- [6] ABNT ISO GUIA 35, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação, ABNT, Rio de Janeiro, 2012.
- [7] [http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/relFinal\\_EPpH.pdf](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/relFinal_EPpH.pdf)
- [8] [http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/RelatorioFinalpH\\_2.pdf](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/RelatorioFinalpH_2.pdf)
- [9] [http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/RelFinal\\_pH3.pdf](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/RelFinal_pH3.pdf)
- [10] [http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/rf\\_ep\\_medicao\\_de\\_pH\\_4a\\_rodada.pdf](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/rf_ep_medicao_de_pH_4a_rodada.pdf)
- [11] ABNT NBR ISO/IEC 17043, Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência, ABNT, Rio de Janeiro, 2011.
- [12] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO, Geneva, 2005.
- [13] Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM 2008*, do BIPM. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.
-



Programa de Ensaio da Proficiência do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - PEP-Inmetro  
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250-020  
Tel/Fax: +55 21 2679-9745 - [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br) - E-mail: [pep-inmetro@inmetro.gov.br](mailto:pep-inmetro@inmetro.gov.br)