

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

RELATÓRIO FINAL – 1ª RODADA: 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$

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

COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Paulo Roberto da Fonseca Santos
Damares da Silva Santos
Vanderléa de Souza

COMITÊ TÉCNICO

Alberto Pires Ordine
Bianca de Souza Rossini Marques
Fábio Silvestre Bazilio
Isabel Cristina Serta Fraga
Janaína Marques Rodrigues Caixeiro
Júlio Cesar Dias
Paulo Paschoal Borges
Paulo Roberto Guimarães Couto
Roy Edward Bruns
Vanderléa de Souza

SUMÁRIO

	Pág.
Organização Promotora do Ensaio de Proficiência.....	1
Coordenação do Programa de Ensaio de Proficiência	1
Comitê Técnico	1
1. Histórico	3
2. Introdução	3
3. Materiais e Métodos	4
3.1 Preparação e Envase das Soluções do Material de Referência (MR) de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	4
3.2 Preparação e Envase das Soluções do MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	5
3.3 Certificação do MR	5
3.4 Caracterização do MR.....	5
3.5 Homogeneidade do MR.....	5
3.6 Estabilidade do MR.....	6
3.7 Incerteza Associada ao MR.....	6
3.8 Análise Estatística	6
3.8.1 Teste de Grubbs	6
3.8.2 Análise de Variância (ANOVA)	7
3.8.3 z-score	7
3.8.4 Repetitividade e Reprodutibilidade	7
3.8.5 Análise de Resíduos.....	8
4. Resultados da Caracterização e Estudo de Homogeneidade e Estabilidade	8
4.1. Caracterização do MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	8
4.2 Incerteza de Medição de Caracterização do MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	9
4.3 Caracterização do MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	9
4.4 Incerteza da Medição de Caracterização do MR 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	10
4.5 Estudo da Homogeneidade	10
4.5.1 MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	10
4.5.2 MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	11
4.5.3 Incerteza da Homogeneidade.....	13
4.6 Estudo de Estabilidade	13
4.6.1 Estudo de Estabilidade de Curta Duração.....	13
4.6.1.1 MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	13
4.6.1.2 MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	15
4.6.2 Estudo de Estabilidade de Longa Duração	16
4.6.2.1. MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	16
4.6.2.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	16
4.6.3 Incerteza da Estabilidade	17
4.6.3.1. MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	17
4.6.3.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	18
5. Estimativa da Incerteza dos MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	18
5.1. MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	18
5.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$	19
6. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios.....	19
6.1. Cálculo do z-score	21
6.2. Teste de Grubbs	25
6.3. Repetitividade e Reprodutibilidade	25
7. Conclusão	25
8. Referências Bibliográficas.....	27
9. Laboratórios participantes	28
ANEXO 1 – Comparações Internacionais	30

1. Histórico

Em 2003, a Divisão de Metrologia Química (Dquim) do INMETRO realizou seu primeiro Ensaio de Proficiência na área de Metrologia em Eletroquímica. Na ocasião, participaram sete laboratórios para a determinação da condutividade eletrolítica de uma solução de valor de referência de $(1422,9 \pm 0,7) \mu\text{S cm}^{-1}$, certificada pelo Instituto de Metrologia da Alemanha, *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB).

Para a realização deste Ensaio de Proficiência (EP), foram selecionados dois valores nominais de condutividade eletrolítica, de 50 e 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25,0 °C, cujas soluções foram certificadas pelo Laboratório de Eletroquímica (Label), da Dquim, do INMETRO.

Vale ressaltar que este é o primeiro EP em medições de condutividade eletrolítica no âmbito do Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (PEP-Dimci), denominado, portanto, como Ensaio de Proficiência em Condutividade Eletrolítica – 1ª rodada.

2. Introdução

A condutividade eletrolítica é a medição da quantidade de transporte de carga pelos íons presentes em solução. A medição da condutividade é um importante parâmetro para o controle da pureza da água e é amplamente realizada em laboratórios de análises químicas, nas áreas da saúde humana, industrial, controle e proteção ambiental, biotecnologia, entre outras.

A rastreabilidade [1] das medições de condutividade eletrolítica é necessária para a obtenção da confiabilidade e comparabilidade dessa medição. Para isso, um dos requisitos necessários é a participação voluntária do laboratório em ensaios de proficiência. O Inmetro garante a rastreabilidade das suas medições através da participação em comparações internacionais (Anexo 1).

Um EP tem por finalidade comparar resultados de medição de diferentes laboratórios realizados sob condições similares e realizar, assim, uma avaliação contínua da competência técnica dos laboratórios participantes através dos resultados gerados por comparações interlaboratoriais, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [2]. Destaca-se ainda que os laboratórios têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como a oportunidade de implantar melhorias nas diferentes atividades em que os laboratórios atuam, caso seja necessário. São também objetivos de um EP: demonstrar controle sob as medições, educação e treinamento, validação do método, avaliar a

incerteza de medição, demonstrar concordância com as necessidades de desempenho, tornar-se apto a desempenhar determinadas medições [3].

Os valores de condutividade eletrolítica selecionados para a realização deste EP foram $50 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor apropriado para a determinação da pureza da água, fundamental às indústrias farmacêuticas e $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, em função da sua utilização no controle de processos químicos e na indústria de alimentos.

Este relatório visa apresentar os resultados da avaliação do desempenho dos laboratórios participantes do EP em Condutividade Eletrolítica – 1ª rodada, bem como os estudos realizados de caracterização, homogeneidade e estabilidade das soluções de condutividade eletrolíticas utilizadas no EP, ora proposto, com valores nominais de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, ambas na temperatura de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparação e Envase das Soluções do Material de Referência (MR) de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$

Foram preparados 20 L de solução aquosa de condutividade eletrolítica com valor nominal de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$. Para isso, foi utilizado ácido clorídrico concentrado (HCl) (Merck, *Suprapur*, de pureza 31,3%), o qual foi diluído em água deionizada de um sistema de purificação (Millipore) coletada no momento da preparação, cujo valor de condutividade foi de $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$. O ácido clorídrico foi pesado dentro de um frasco de vidro pequeno em uma balança (Mettler Toledo, modelo AG285, de resolução $0,00001 \text{ g}$) e transferido para um recipiente de vidro de 20 L e, em seguida, foi adicionada gravimetricamente a água ao recipiente de vidro, utilizando-se para pesagem uma balança (Toledo, modelo 2096DD, de resolução $0,001 \text{ kg}$).

A solução foi homogeneizada no recipiente de 20 L utilizando um agitador mecânico e uma haste com hélice de vidro para agitação e por 4 dias. Durante a homogeneização, o recipiente de vidro foi hermeticamente fechado. Após a homogeneização, toda a solução foi envasada em garrafas de vidro de 250 mL (Boeco) contendo cada uma 200 mL de solução medidos com uma proveta de vidro. As garrafas, previamente limpas (com água deionizada) e secas [4], após envasadas, foram numerados por meio de etiquetas, na ordem de envase, totalizando 100 garrafas contendo 200 mL de solução numeradas com os códigos C01, C02 ... até C100. Todos os frascos foram hermeticamente fechados com tampa de rosca e lacradas com filme de parafina. O material foi estocado em armário fechado, nas condições de climatização do laboratório. Para a caracterização e estudos de homogeneidade e estabilidade foram selecionadas 20 garrafas numeradas aleatoriamente.

3.2. Preparação e Envase das Soluções do MR de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$

Foram preparados aproximadamente 20 L da solução de condutividade eletrolítica com valor nominal de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, para tanto, foi utilizado sal de cloreto de potássio (KCl) (Merck, pureza 99,5%) o qual foi diluído em água deionizada pelo sistema de purificação (Millipore) coletada no momento da preparação, cujo valor de condutividade foi de $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$. O reagente (KCl) foi pesado dentro de um cadinho de platina, em uma balança (Mettler Toledo, modelo AG285, de resolução $0,00001 \text{ g}$) e transferido para um recipiente de polietileno de 20 L. Em seguida, foi adicionada gravimetricamente a água ao recipiente, pesada em uma balança (Toledo, modelo 2096DD, de resolução $0,001 \text{ kg}$). As soluções foram homogeneizadas durante 5 dias no recipiente utilizando-se um agitador magnético e uma barra de agitação de teflon, durante a homogeneização, o recipiente foi mantido hermeticamente fechado. O envase das soluções foi realizado conforme o procedimento descrito anteriormente no item 3.1.

3.3. Certificação do MR

A certificação é o processo de obtenção dos valores das propriedades e suas incertezas, que inclui teste de homogeneidade, de estabilidade e caracterização [5]. Segundo a ABNT ISO Guia 30 [6], a certificação de um material de referência é o procedimento que estabelece o(s) valor(es) de uma ou mais propriedades de um material ou substância por um processo que assegura a rastreabilidade à realização exata das unidades nas quais os valores são expressos, e que levam à emissão de um certificado. Os resultados dos estudos necessários à certificação dos materiais de referência de valores nominais de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ utilizados neste EP são apresentados no item 4.

3.4. Caracterização do MR

A caracterização é o processo que determina os valores próprios de um material de referência, 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 [7].

3.5. Homogeneidade do MR

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. Esta homogeneidade pode ser avaliada através da concordância dos resultados de um grupo de garrafas (entre garrafas), que trata da variação da propriedade de garrafa para garrafa e das replicatas de análise das garrafas (dentro das garrafas), isto é, fornece a menor quantidade de amostra retirada para a qual a incerteza estabelecida é ainda válida.

Os testes foram realizados de acordo com a *ISO GUIDE 35* [5], utilizando para o tratamento de dados, a análise de variância (ANOVA).

3.6. Estabilidade do MR

Na ABNT ISO Guia 30 [6], a estabilidade está definida como sendo a capacidade do material de referência em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado nas condições especificadas e o estudo de estabilidade visa identificar se há uma repetitividade nas determinações da amostra ao longo do tempo. Esta avaliação pode ser realizada utilizando-se a análise de variâncias em conjunto com a análise de resíduos.

3.7. Incerteza Associada ao MR

Para estimar a incerteza de medição do MR foram utilizados o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição [8] e o Guia EURACHEM/CITAC [9]. Na estimativa da incerteza de medição foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização da amostra, da homogeneidade e da estabilidade.

3.8. Análise Estatística

3.8.1. Teste de Grubbs

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers* foi utilizado o teste de Grubbs. Os resultados obtidos pelo laboratório da Dquim para caracterização, homogeneidade e estabilidade 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*. Esse teste também foi usado para detectar a existência de valores *outliers* dos resultados dos laboratórios participantes. Os valores da estatística de Grubbs (G) foram calculados através das Equações 1 ou 2, e o risco de falsa rejeição foi considerado como 5% e os valores comparados com os valores tabelados.

$$G_1 = \frac{\bar{X} - x_1}{s} \quad (1)$$

$$G_n = \frac{x_n - \bar{X}}{s} \quad (2)$$

Onde
 s é o desvio padrão
 \bar{X} é a média

3.8.2. Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância é uma ferramenta estatística que dentre outros objetivos, é utilizada para estimar as diferentes causas de variação nos resultados analíticos. A *ISO GUIDE 35* [6] recomenda a utilização da análise de variância fator único para estimar a homogeneidade de uma amostragem, assim como para estimar a variância dos valores utilizados na regressão linear do estudo de estabilidade.

3.8.3. z-score

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios o índice z (z-score) é calculado representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação aos valores de referência do ensaio de proficiência. O z-score é definido na Equação 3.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} \cdot CV} \quad (3)$$

onde y_{ref} representa o valor de referência (Label/Inmetro), y_i o resultado do laboratório i . O coeficiente de variação (CV) aplicado neste ensaio de proficiência é igual a 5% para os dois valores de MR. Caso o laboratório necessite de um critério mais restrito, pode-se facilmente recalculá-lo através da Equação 4.

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad (4)$$

onde CV_{req} consiste no coeficiente de variação requerido e z_i^* é o z-score recalculado. A interpretação do z-score é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ Resultado Satisfatório

$2 < |z| < 3$ Resultado Questionável

$|z| \geq 3$ Resultado Insatisfatório

3.8.4. Repetitividade e Reprodutibilidade

A análise estatística dos resultados de medição da composição da amostra de referência foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM 5725 [12]. O desvio padrão referente à repetitividade e reprodutibilidade das medições dos laboratórios foram calculados segundo as equações 5 e 6 com auxílio das equações 7 a 9.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (5)$$

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad (6)$$

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad (7)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{Y})^2 \quad (8)$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (9)$$

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 e s_R é o desvio padrão referente à reprodutibilidade.

3.8.5. Análise de Resíduos

A análise de resíduos consiste em observar se a regressão linear dos valores de concentração apresenta alguma tendência. Se a inclinação da reta ou a não-linearidade da mesma não forem significativas o material é considerado estável.

4. Resultados da Caracterização e Estudos de Homogeneidade e Estabilidade

4.1. Caracterização do MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Na caracterização da solução de condutividade de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ foi utilizado um medidor de condutividade (Metrohm, modelo 712), uma célula de condutividade (Metrohm, modelo 6.0901.110) com valor de constante de célula igual a 0,095 cm^{-1} e um termômetro de resistência, Pt100 (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).

Para a calibração do medidor de condutividade, usou-se um material de referência certificado (MRC) de $25,70 \mu\text{S cm}^{-1}$ (NIST). Foi selecionada, aleatoriamente, uma garrafa para realizar a caracterização dentre quatro escolhidas para o estudo de homogeneidade. A solução da garrafa foi homogeneizada manualmente, por agitação, durante 30 s. Em seguida, foram retiradas quatro alíquotas para medição, e a solução foi homogeneizada usando-se um agitador magnético e uma barra de agitação até que a temperatura da solução atingisse $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, quando o agitador foi desligado. Foram realizadas quatro leituras de condutividade eletrolítica para cada alíquota e após cada medição, a solução foi descartada. O resultado obtido de caracterização da garrafa C29 foi $51,52 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2. Incerteza da Medição de Caracterização do MR de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$

A incerteza estimada da medição de caracterização da solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ é apresentada na Tabela 1. A incerteza expandida (U) está expressa, multiplicada pelo fator de abrangência $k = 2$, equivalente a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 1. Estimativa de incerteza de medição de caracterização da solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Fonte de incerteza	Valor x_i	Incerteza Padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade c_i	Contribuição da incerteza $u_i(y)$
Material de Referência Certificado	$25,70 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,48 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,48
Repetitividade	$51,5 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,0168 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,0168
Medidor de Condutividade	$25,70 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,030 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,0300
Temperatura	$25,0 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,2062 \text{ }^\circ\text{C}$	Retangular	$1,03 \mu\text{S cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	0,2124
Constante da Célula	$0,084 \text{ cm}^{-1}$	$0,0005 \text{ cm}^{-1}$	Normal	$611,51 \mu\text{S}$	0,305
Incerteza combinada (u_c)					$0,60 \mu\text{S cm}^{-1}$
Incerteza expandida (U) ($k=2$, $NC=95\%$)					$1,20 \mu\text{S cm}^{-1}$

4.3. Caracterização do MR de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$

As medições de condutividade eletrolítica para a caracterização das amostras de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, foram realizadas com um medidor (Metrohm, modelo 712), uma célula de condutividade (Metrohm, modelo 6.0901.110) com valor de constante de célula igual a $0,85 \text{ cm}^{-1}$ e um termômetro de resistência, Pt100 (Metrohm, modelo 6.1103.000). Essas medições foram realizadas a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, em um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água

provida de um banho termostatizado (Marconi). Na calibração do medidor de condutividade foi usado um MRC de $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (NIST). Foram realizadas quatro leituras de condutividade para cada alíquota e após as medições, a solução foi descartada. O resultado obtido na caracterização da garrafa C34 foi $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4. Incerteza da Medição de Caracterização do MR de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$

A incerteza estimada da medição de caracterização da solução de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ é apresentada na Tabela 2. A incerteza expandida (U) está expressa, multiplicada pelo fator de abrangência $k = 2$, equivalente a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 2. Estimativa de incerteza de medição da caracterização da solução de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Fonte de incerteza	Valor x_i	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade c_i	Contribuição da incerteza $u_i(y)$
Material de Referência Certificado	$996,51 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,6650 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,6650
Repetitividade	$1413 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,2529 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,2529
Medidor de Condutividade	$996,50 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,50 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,50
Temperatura	$25,0 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,0993 \text{ }^\circ\text{C}$	Retangular	$28,26 \mu\text{S cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	2,8062
Constante da Célula	$0,85 \text{ cm}^{-1}$	$0,0003 \text{ cm}^{-1}$	Normal	$1658,27 \mu\text{S}$	0,497
Incerteza combinada (u_c)					$3 \mu\text{S cm}^{-1}$
Incerteza expandida (U) ($k=2$, $NC=95\%$)					$6 \mu\text{S cm}^{-1}$

4.5. Estudo de Homogeneidade

4.5.1 MR de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$

Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente quatro garrafas, uma do início, duas do meio e uma do fim do lote envasado, sendo que para cada garrafa foram realizadas quatro medições. Os valores médios das medições de condutividade eletrolítica encontrados nas garrafas e seus respectivos desvios padrão são apresentadas na Tabela 3 e na Figura 1.

Tabela 3. Média e desvio padrão das leituras para a solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Garrafas estudadas	C29	C39	C78	C92
Média ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	51,52	51,56	51,55	51,53
Desvio padrão	0,03	0,15	0,07	0,09
n^*	4	4	4	4

n^* = número de determinação em cada garrafa

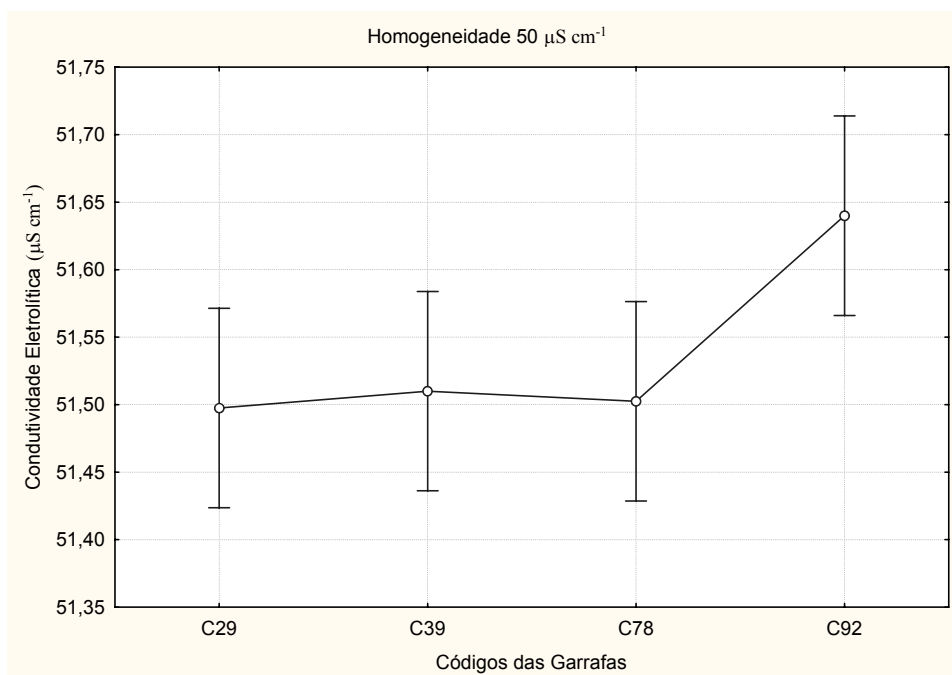


Figura 1. Valores do estudo de homogeneidade para a solução de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento estatístico, ANOVA. O valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ igual a 0,128 é menor que o F_{tabelado} , 3,490 para 95% de confiança. Isto demonstra que os valores obtidos não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo de garrafas analisadas e dessa forma, podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 4. Análise de variância para verificação da homogeneidade da solução de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	$F_{\text{calculado}}$	Valor de P	F_{tabelado}
Entre garrafas	3	0,00345	0,00115	0,128	0,941825	3,490
Dentro da garrafa	12	0,10805	0,00900			
Total	15					

4.5.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente quatro garrafas, conforme descrito anteriormente para o MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$, sendo que para cada garrafa foram realizadas quatro medições. Os valores médios de condutividade eletrolítica encontrados nas garrafas e seus respectivos desvios padrão podem ser observados na Tabela 5 e na Figura 2.

Tabela 5. Média e desvio padrão das leituras para a solução de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Garrafa	C04	C34	C58	C75
Média ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1413,5	1412,8	1413,5	1412,8
Desvio padrão	0,58	0,50	0,58	0,50
n*	4	4	4	4

n* = número de determinação em cada garrafa

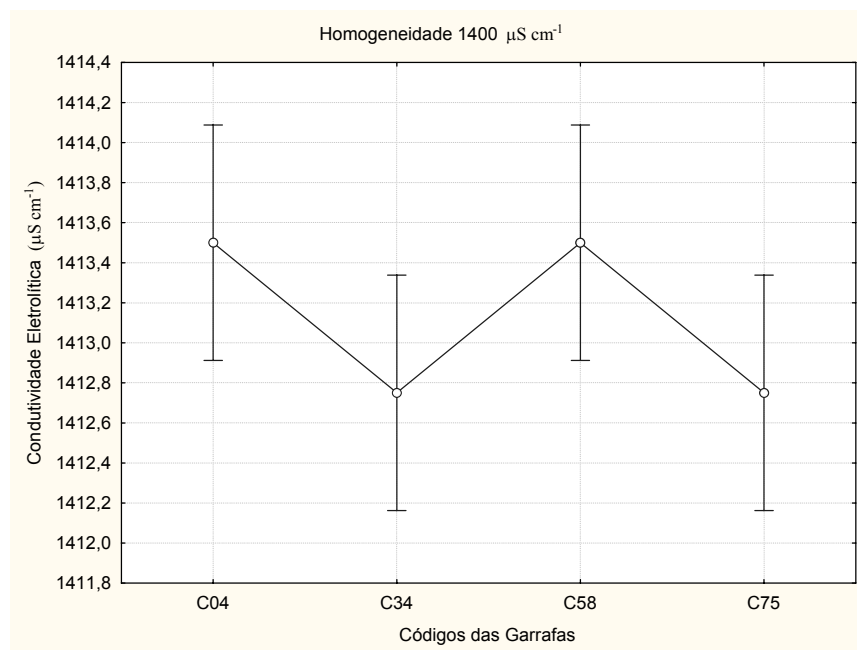


Figura 2. Valores do estudo de homogeneidade da solução de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento estatístico, ANOVA. O valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ igual a 2,571 é menor que o F_{tabelado} 3,490 para 95% de confiança. Isto demonstra que os valores obtidos não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo de garrafas analisadas e dessa forma, podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 6. Análise de variância para a verificação da homogeneidade da solução 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Fonte de variação	Graus de liberdade (g.l.)	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	$F_{\text{calculado}}$	Valor de P	F_{tabelado}
Entre garrafas	3	2,25	0,75	2,571	0,102858	3,490
Dentro da garrafa	12	3,5	0,29			
Total	15					

4.5.3. Incerteza de 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 a MQ entre as garrafas (amostras) for maior que a MQ dentro das garrafas (amostras), o desvio padrão entre as garrafas (S_{bb}) deverá ser calculado pela Equação 10, sendo n = número de replicatas das garrafas (amostras). A incerteza da homogeneidade (u_{bb}), neste caso, será igual ao valor do desvio padrão calculado pela própria Equação 10, logo, $u_{bb} = S_{bb}$.

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} \quad (10)$$

Para os casos em que MQ entre as garrafas (amostras) for menor que MQ dentro das garrafas (amostras), a Equação 11 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza correspondente à homogeneidade.

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{dentro}}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{df_{\text{dentro}}}} \quad (11)$$

Onde:

df é o número de graus de liberdade dentro das garrafas

Após a realização dos cálculos de incerteza da homogeneidade para a solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ e para a solução de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ obtiveram-se, respectivamente os seguintes resultados referentes à incerteza combinada: $0,030 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $0,34 \mu\text{S cm}^{-1}$, conforme mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Incerteza combinada referente à homogeneidade das soluções.

Valor nominal ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Incerteza combinada ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
50	0,030
1400	0,34

4.6. Estudo de Estabilidade

4.6.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração

4.6.1.1. MR de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$

A Tabela 8 apresenta os valores dos resultados das medições de condutividade eletrolítica, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, os quais foram armazenados na temperatura de $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes semanas e ao final de oito

semanas as quatro garrafas foram analisadas. Na Figura 3 podem ser observadas as leituras de condutividade eletrolítica obtidas em cada garrafa estudada.

Tabela 8. Média e desvio padrão das leituras para a solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Desvio padrão
0	C60	3	50,34	0,58
2	C33	3	50,89	0,04
4	C38	3	50,94	0,03
8	C14	3	50,99	0,02

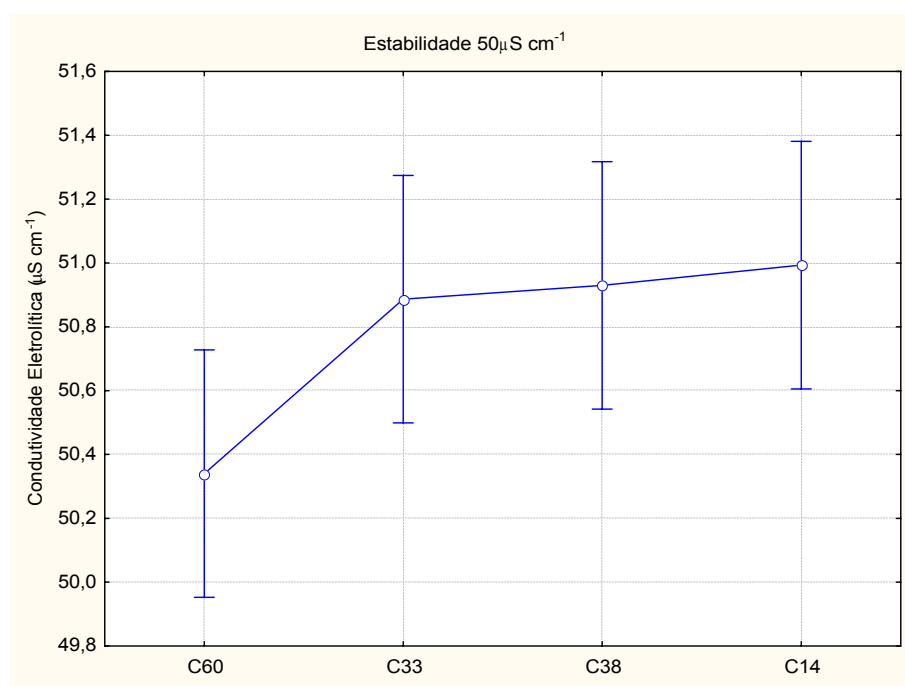


Figura 3. Valores do estudo de estabilidade da solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

A Tabela 9 apresenta os resultados do tratamento estatístico de análise de resíduos aplicados aos valores de condutividade eletrolítica. Tendo em vista que o valor de P calculado, 0,22388, foi maior do que 0,05, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma a solução de condutividade de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ é considerada estável.

Tabela 9. Análise de resíduos para verificação da estabilidade da solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade (g.l.)	Média dos quadrados	Valor de P
Regressão	0,163886	1	0,1638864	0,223883
Residual	0,108186	2	0,0540943	
Total	0,272075	3		

4.6.1.2. MR de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$

A Tabela 10 apresenta os valores dos resultados das medições de condutividade eletrolítica, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, os quais foram armazenados na temperatura de $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes semanas e ao final de oito semanas as quatro garrafas foram analisadas. Na Figura 4 podem ser observadas as leituras de condutividade eletrolítica obtidas em cada garrafa estudada.

Tabela 10. Média e desvio padrão das leituras para a solução de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Desvio padrão
0	C11	3	1394	8,66
2	C54	3	1390	1,00
4	C71	3	1390	0,58
8	C87	3	1389	1,00

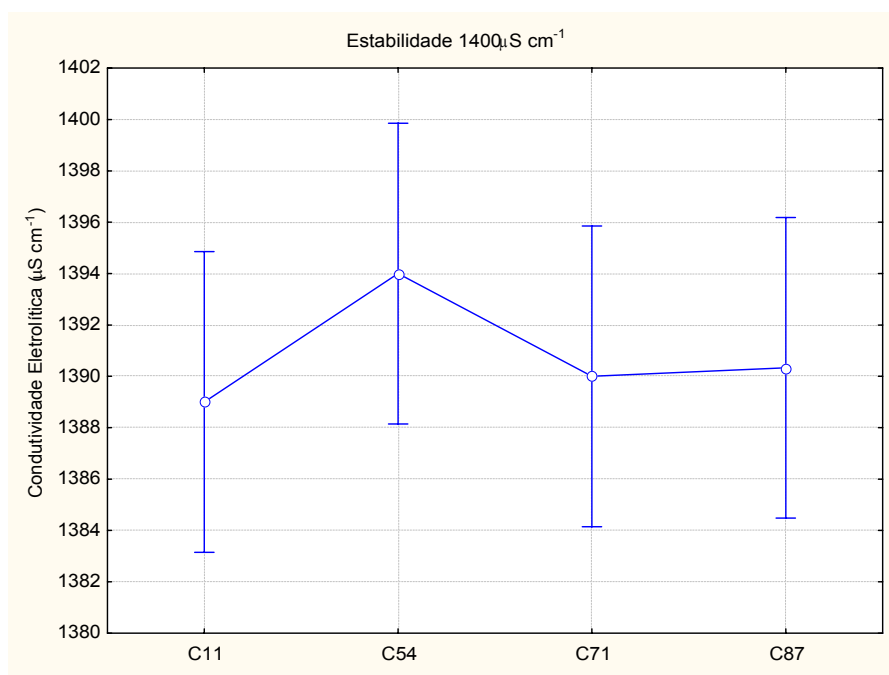


Figura 4. Valores do estudo de estabilidade da solução de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$.

A Tabela 11 apresenta os resultados do tratamento estatístico de análise de resíduos aplicados aos valores de condutividade eletrolítica. Tendo em vista que o valor de P encontrado, $0,185780$, foi maior do que $0,05$, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma a solução de condutividade de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ é considerada estável.

Tabela 11. Análise de resíduos para verificação da estabilidade da solução de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade (g.l.)	Média dos quadrados	Valor de P
Regressão	9,78	1	9,77857143	0,185780
Residual	4,97	2	2,48571429	
Total	14,75	3		

4.6.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

4.6.2.1. MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Para este estudo, foram selecionadas quatro garrafas que foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e outro grupo de quatro garrafas, armazenadas na temperatura de 4,0 °C (Tabelas 12 e 13). Ao longo do estudo (0, 3, 6, 12, 24 meses), uma das garrafas é retirada do local de armazenamento e é medido o seu valor de condutividade eletrolítica. As análises deste estudo serão apresentadas posteriormente, tendo em vista que esses resultados serão usados para estender o prazo de validade do material de referência certificado.

Tabela 12. Estudo de longa duração a 20,0 °C.

Tempo (mês)	Garrafa
0	C57
3	C63
6	C82
12	C34

Tabela 13. Estudo de longa duração a 4,0 °C.

Tempo (mês)	Garrafa
0	C75
3	C65
6	C24
24	C36

4.6.2.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Para este estudo, foram selecionadas quatro garrafas que foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e outro grupo de quatro garrafas, armazenadas na temperatura de 4,0 °C (Tabelas 14 e 15). Ao longo do estudo (0, 3, 6, 12, 24 meses), uma das garrafas é retirada do local de armazenamento e é medido o seu valor de

condutividade eletrolítica. As análises deste estudo serão apresentadas posteriormente, tendo em vista que esses resultados serão usados para estender o prazo de validade do material de referência certificado.

Tabela 14. Estudo de longa duração a 20,0 °C.

Tempo (mês)	Garrafa
0	C74
3	C28
6	C82
12	C42

Tabela 15. Estudo de longa duração a 4,0 °C.

Tempo (mês)	Garrafa
0	C47
3	C03
6	C19
24	C24

4.6.3. Incerteza da Estabilidade

A partir das Tabelas 9 e 11 com os dados de regressão gerados pela análise de resíduos, calcula-se a incerteza inerente à estabilidade. Esta incerteza é calculada através da Equação 12, multiplicando-se o coeficiente angular pelo tempo do estudo de certificação do material, portanto:

$$u_e = \text{coeficiente angular} \times \text{tempo de certificação} \quad (12)$$

4.6.3.1. MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$

O tempo de estudo da estabilidade de curta duração refere-se a um período de 26 semanas, portanto, a validade desta solução é até 26.05.2006, podendo ser ampliado a partir dos resultados de longa duração.

Após a realização dos cálculos de incerteza da estabilidade para a solução de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$, cujo coeficiente angular foi 0,0393, obteve-se o seguinte resultado: $u_e = 1,02 \mu\text{S cm}^{-1}$.

4.6.3.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$

O tempo de estudo da estabilidade de curta duração refere-se a um período de 52 semanas, portanto, a validade desta solução é até 10.11.2006, podendo ser ampliado a partir dos resultados de longa duração.

Após a realização dos cálculos de incerteza da estabilidade para a solução de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$, cujo coeficiente angular foi 0,266, obteve-se o seguinte resultado:
 $u_e = 14 \mu\text{S cm}^{-1}$.

5. Estimativa da Incerteza dos MR de 50 e 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$

A incerteza combinada para o MR de condutividade eletrolítica é a soma quadrática das incertezas combinadas obtidas nos estudos de caracterização, de homogeneidade e de estabilidade, calculada através da Equação 13:

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_e^2} \quad (13)$$

Onde:

$u_{\text{combinada}}$ = incerteza combinada referente à certificação

u_c = incerteza combinada referente a caracterização

u_h = incerteza combinada referente a homogeneidade

u_e = incerteza combinada referente a estabilidade

A incerteza expandida (U) é expressa como o produto entre a incerteza combinada ($u_{\text{combinada}}$) e o fator de abrangência (k), que neste estudo foi considerado igual a 2. Assim, a incerteza expandida é expressa (Equação 14), como se segue:

$$U = u_{\text{combinada}} \times k \quad (14)$$

5.1. MR de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{0,60_c^2 + 0,03_h^2 + 1,02_e^2}$$

$$U = 1,184 \times 2 = 2,37$$

Após os cálculos acima descritos, o valor de referência (média dos valores de condutividade eletrolítica referentes à caracterização, homogeneidade, estabilidade) e a incerteza expandida da solução é de: $(51,28 \pm 2,37) \mu\text{S cm}^{-1}$ ($k=2$; $\text{NC}=95\%$).

5.2. MR de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{3,0_c^2 + 0,34_h^2 + 14_e^2}$$

$$U = 14,322 \times 2 = 29$$

Após os cálculos acima descritos, o valor de referência (média dos valores de condutividade eletrolítica referentes à caracterização, homogeneidade, estabilidade) e a incerteza expandida da solução é de: $(1406 \pm 29) \mu\text{S cm}^{-1}$ ($k=2$; $\text{NC}=95\%$).

6. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios

Vinte laboratórios inscreveram-se no EP, entretanto um desses laboratórios não entregou os resultados a tempo por problemas técnicos.

Alguns laboratórios enviaram resultados das medições de condutividade eletrolítica com somente uma medição; outros com somente três; e outros ainda, com cinco medições, portanto na aplicação dos testes estatísticos para a avaliação do desempenho dos laboratórios foram considerados os valores informados de cada laboratório como resultado de um valor médio.

É importante destacar que vários laboratórios não realizaram as medições de condutividade eletrolítica das duas soluções, de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, na temperatura de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, entretanto vale frisar que foram realizados cálculos de conversão das medições realizadas em outras temperaturas para a temperatura de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, que é a do valor da temperatura de certificação de ambas soluções, já que não foi mencionado no protocolo enviado aos participantes, que as medições deveriam ser realizadas na temperatura de $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Logo a correção da temperatura foi calculada através da Equação 15.

$$\kappa_T = \kappa_{25} \left[1 + \theta (T - T_{ref}) \right] \quad (15)$$

Onde:

κ_{25} = Condutividade na temperatura de referência em $\mu\text{S cm}^{-1}$

κ_T = Condutividade na temperatura medida em $\mu\text{S cm}^{-1}$

T_{ref} = Temperatura de referência ($25,0 \text{ }^\circ\text{C}$)

T = Temperatura da amostra

θ = Coeficiente de temperatura ($2\% / \text{ }^\circ\text{C}$)

Os resultados obtidos das médias e dos desvios padrão de cada laboratório participante, bem como os erros relativos em relação ao valor de referência para todos os laboratórios participantes neste EP estão mostrados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16. Resultados dos laboratórios participantes para a solução nominal de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Código dos Laboratórios	Número de determinações	Média ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Desvio padrão ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Erro relativo (%)
PEP 6.1/01	1	49,7	0	-3,08
PEP 6.1/02	5	49	2,05	-4,45
PEP 6.1/04	4	50,1	0,21	-2,30
PEP 6.1/05	5	51,2	4,55	-0,16
PEP 6.1/06	1	50,33	0	-1,85
PEP 6.1/07	5	58,8	0,01	14,66
PEP 6.1/08	5	52,2	0,08	1,79
PEP 6.1/09	3	50,3	0,26	-1,91
PEP 6.1/10	5	51,9	1,58	1,21
PEP 6.1/11	5	46,9	0,19	-8,54
PEP 6.1/12	5	43,7	1,88	-14,78
PEP 6.1/13	5	47,4	0,21	-7,57
PEP 6.1/14	5	46,8	1,27	-8,74
PEP 6.1/15	1	50,3	0	-1,91
PEP 6.1/16	1	48,5	0	-5,42
PEP 6.1/17	5	51,4	0,05	0,23
PEP 6.1/18	1	48	0	-6,40
PEP 6.1/19	5	48,5	1,18	-5,42
PEP 6.1/20	1	61,26	0	19,46

Tabela 17. Resultados dos laboratórios participantes para a solução nominal de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Código dos Laboratórios	Número de determinações	Média ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Desvio padrão ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Erro relativo (%)
PEP 6.1/01	1	1417	0	0,78
PEP 6.1/02	5	1413	3,46	0,5
PEP 6.1/04	4	1424	2,36	1,28
PEP 6.1/05	5	1521	1,81	8,18
PEP 6.1/06	1	1399	0	-0,5
PEP 6.1/07	5	1547	4	10,03
PEP 6.1/08	5	1552	1,3	10,38
PEP 6.1/09	3	1265	2,08	-10,03
PEP 6.1/10	5	1482	10,88	5,41
PEP 6.1/11	5	1403	2,55	-0,21
PEP 6.1/12	5	1618	3,49	15,08
PEP 6.1/13	4	1402	0,82	-0,28
PEP 6.1/14	5	1407	5,34	0,07
PEP 6.1/15	1	1427	0	1,49
PEP 6.1/16	1	1410	0	0,28
PEP 6.1/17	5	1433	0,84	1,92
PEP 6.1/18	1	1381	0	-1,78
PEP 6.1/19	5	1400,2	1,3	-0,41
PEP 6.1/20	1	1693	0	20,41

6.1. Cálculo do z-score

A Tabela 18 apresenta os valores de z-score obtidos para cada laboratório, através dos cálculos relativos à norma NRB ISO Guia 43-1 [17] e a ASTM 5725 [12] para cada solução de condutividade eletrolítica, sendo que os valores descritos na cor preta são satisfatórios, na cor azul, questionáveis e na cor vermelha, insatisfatórios.

Tabela 18. Valores de z-score calculados dos laboratórios participantes.

Código dos Laboratórios	50 $\mu\text{S cm}^{-1}$	1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$
PEP6.1/01	-0,6162	0,1280
PEP6.1/02	-0,8112	0,0996
PEP6.1/04	-0,3432	0,2560
PEP6.1/05	0,7683	1,6358
PEP6.1/06	-0,3705	-0,0996
PEP6.1/07	2,9290*	2,0057*
PEP6.1/08	0,3783	2,0768*
PEP6.1/09	-0,3822	-2,0057*
PEP6.1/10	0,2457	1,0811
PEP6.1/11	-1,6966	-0,0427
PEP6.1/12	-2,9485*	3,0156**
PEP6.1/13	-1,5289	-0,0569
PEP6.1/14	-1,7356	0,0142
PEP6.1/15	-0,3822	0,2987
PEP6.1/16	-1,0842	0,0569
PEP6.1/17	0,5460	0,3841
PEP6.1/18	-1,2792	-0,3556
PEP6.1/19	1,0530	-0,0854
PEP6.1/20	3,8924**	4,0825**

*resultado questionável

**resultado insatisfatório

Os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de condutividade eletrolítica para as soluções de valor nominal de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ podem ser observados na Figura 5. Os laboratórios de códigos PEP6.1/07 e PEP6.1/12 apresentaram resultados questionáveis e o laboratório de código PEP6.1/20 apresentou resultado insatisfatório.

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de condutividade eletrolítica para as soluções de valor nominal de

1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os laboratórios de códigos PEP6.1/07, PEP6.1/08 e PEP6.1/09 obtiveram resultados questionáveis e os laboratórios de códigos PEP6.1/12 e PEP6.1/20 apresentaram resultados insatisfatórios.

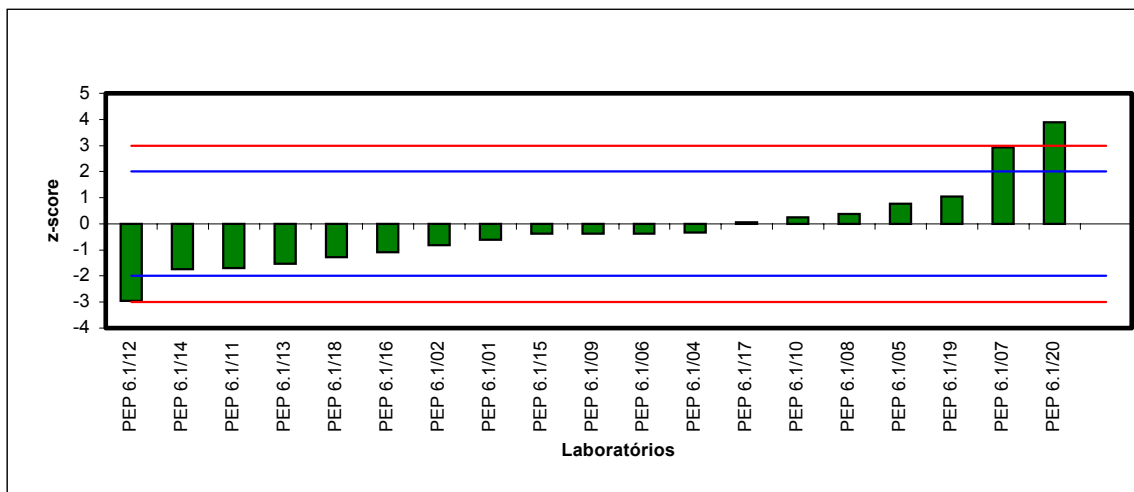


Figura 5. Valores de z-score calculados para cada laboratório participante referentes à solução de valor nominal de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

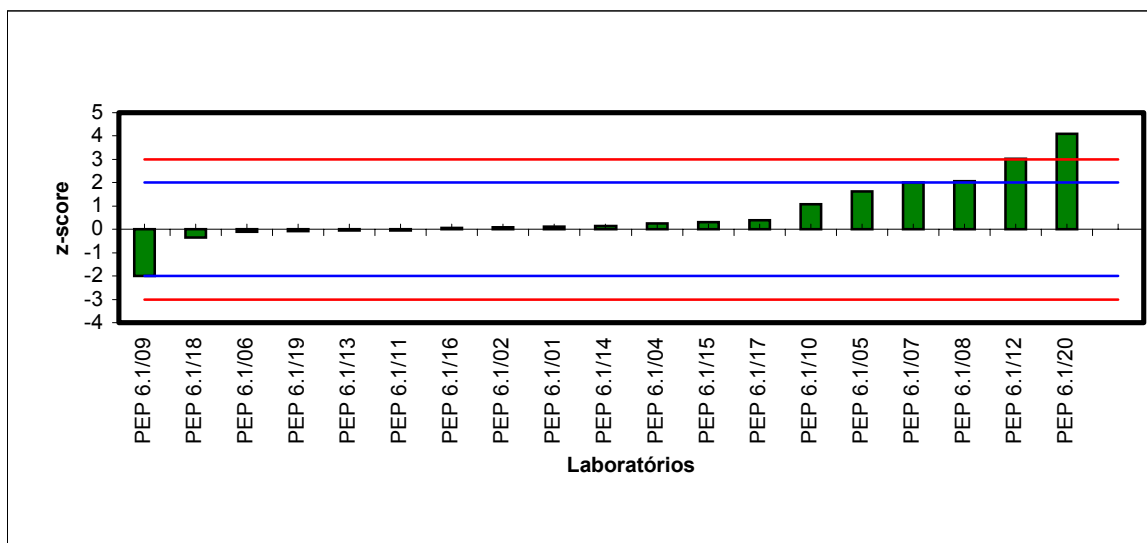


Figura 6. Valores de z-score calculados para cada laboratório participante referentes à solução de valor nominal de 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

A média dos resultados obtidos de cada laboratório comparada com os valores de referência certificados para 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e seus respectivos valores de incerteza expandida estão apresentados nos gráficos das Figuras 7 e 8, respectivamente.

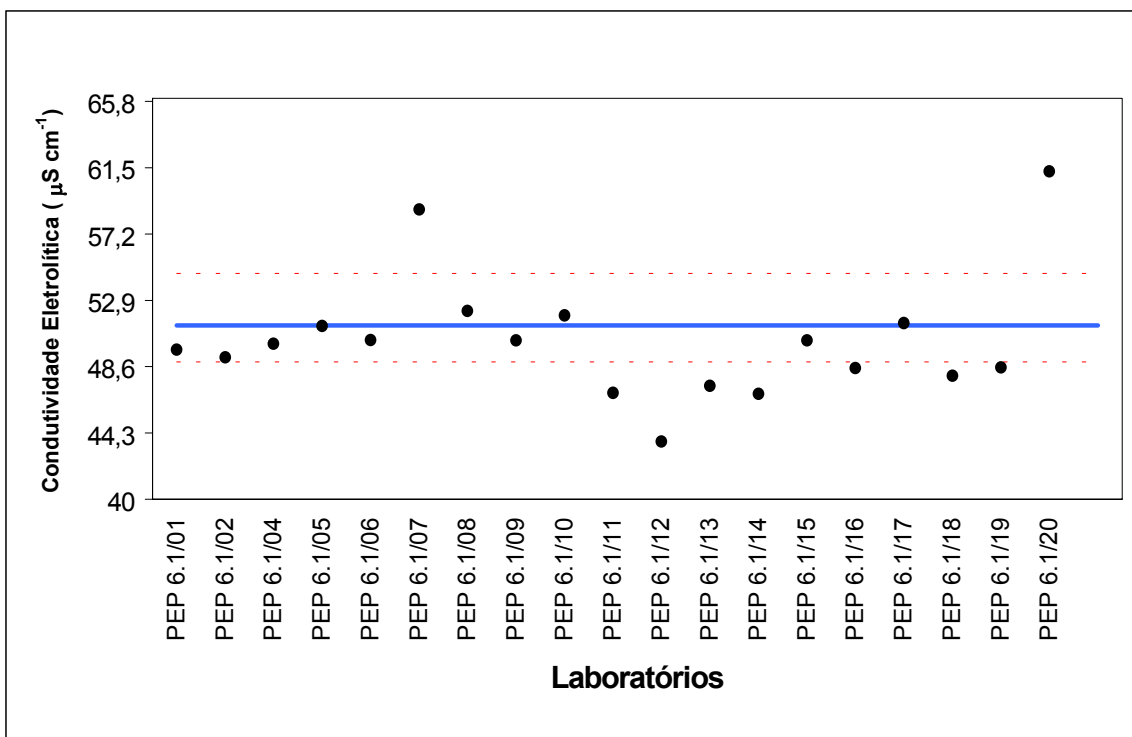


Figura 7. Valores dos laboratórios comparados ao valor de referência de 50 µS cm⁻¹.

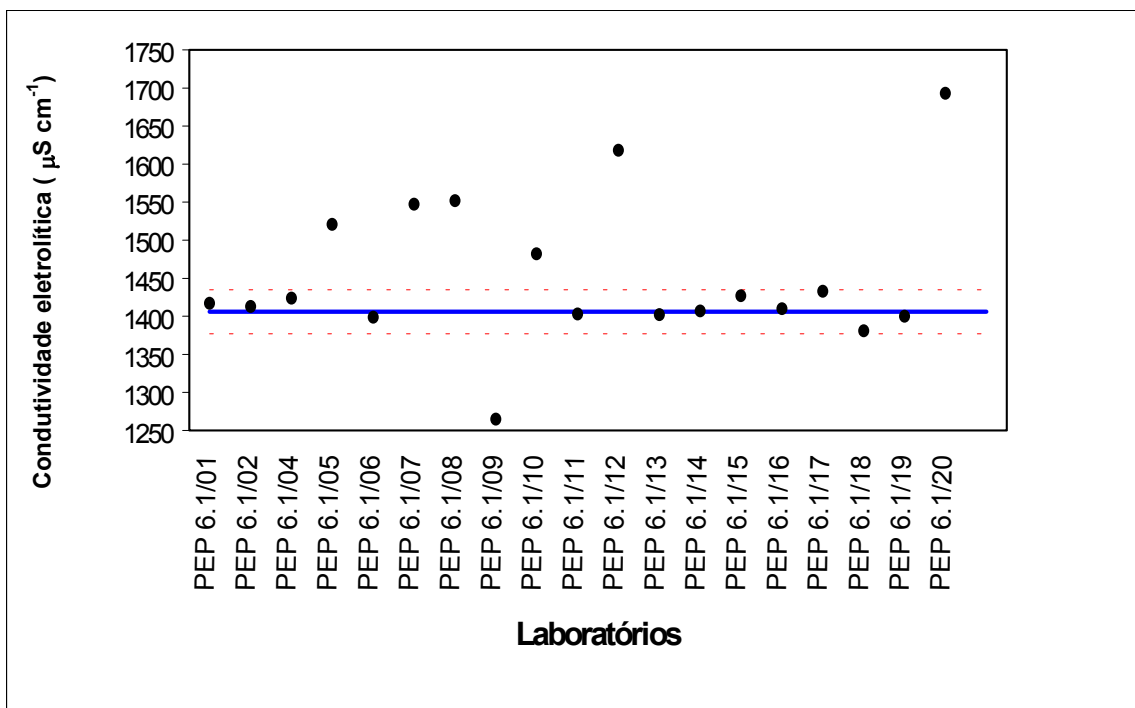


Figura 8. Valores dos laboratórios comparados ao valor de referência de 1400 µS cm⁻¹

6.2. Teste de Grubbs

De acordo com o teste de Grubbs aplicado aos resultados das médias de cada laboratório, somente o laboratório de código PEP6.1/20 apresentou-se como um valor de *outlier* para medição na solução nominal de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

6.3. Repetitividade e Reprodutibilidade

Nos cálculos para a verificação dos resultados referentes à solução de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ quanto a repetitividade e reprodutibilidade, obteve-se os valores de 4,82 e 5,93 %, respectivamente. Enquanto que para a solução de valor $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, os valores de 5,31 e 5,32 % foram encontrados, respectivamente, para a repetitividade e reprodutibilidade.

7. Conclusão

A solução de condutividade eletrolítica de valor nominal de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$, candidata a MRC, apresentou valores de caracterização, homogeneidade e estabilidade de $51,52 \mu\text{S cm}^{-1}$, $51,54 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $50,79 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente, destacando que o valor das médias dos estudos forneceu o valor de referência de $51,28 \mu\text{S cm}^{-1}$, o qual foi utilizado para a análise estatística dos dados deste EP. Dentre os dezenove laboratórios participantes, houve dois laboratórios com resultados questionáveis e um, com resultado insatisfatório. Dos laboratórios participantes, 10,53% apresentaram resultados questionáveis e 5,26% resultados insatisfatórios.

A solução de condutividade eletrolítica de valor nominal de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$, candidata a MRC, apresentou valores de caracterização, homogeneidade e estabilidade de $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$, $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $1391 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente, ressaltando que o valor das médias dos estudos forneceu o valor de referência de $1406 \mu\text{S cm}^{-1}$, o qual foi utilizado para a análise estatística dos dados deste EP. Dentre os dezenove laboratórios participantes, houve três laboratórios com resultados questionáveis e dois com resultados insatisfatórios. Dos laboratórios participantes, 15,79% obtiveram resultados questionáveis e 10,53% resultados insatisfatórios.

Com relação aos laboratórios que apresentaram resultados insatisfatórios e/ou questionáveis, devem-se realizar ações corretivas para o aperfeiçoamento dos seus resultados.

Por outro lado, verificou-se que houve uma melhoria nos resultados das medições de condutividade eletrolítica no valor de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ com relação a dois laboratórios que haviam participado no EP realizado em 2003.

Uma das questões principais em medições de condutividade eletrolítica está relacionada tanto com o material de referência utilizado na calibração do medidor de condutividade, quanto com a temperatura de medição. As medições com confiabilidade devem ser realizadas utilizando-se MRC, cuja certificação seja confiável. Quanto à temperatura, as medições devem ser realizadas na temperatura determinada para o ensaio, já que o valor da condutividade eletrolítica varia muito com a temperatura de medição. Um banho termostatizado e um termômetro ou Pt-100 calibrado são necessários para uma correta medição de condutividade, destacando-se a necessidade da repetitividade nas medições. Outra importante questão está relacionada com a estimativa de incerteza de medição. Para isso, o laboratório deve começar a estimar a incerteza de medição com as fontes de incertezas conhecidas e que influenciam na sua medição.

Desta forma, vale 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 rotineiros, visando demonstrar controle sobre suas medições, tornando-o apto a desempenhar com confiabilidade as mesmas. Por isso, o laboratório deve se conscientizar da relevância em continuar a participar em EP, objetivando garantir a melhoria de seus resultados e a confiabilidade de suas medições.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.
- [2] 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.
- [3] van der Veen, A. M. H., “Measurement uncertainty in proficiency testing”, Nmi, CD da Escola Avançada de Metrologia em Química, Inmetro, novembro 2003.
- [4] Shreiner, H. R., NIST, “Stability of standard electrolytic conductivity solutions in glass containers”, v. 107, nº 5, 2002.
- [5] *ISO GUIDE 35*, “Reference materials – General and statistical principles for certification”, ISO, 2006.
- [6] ABNT ISO Guia 30, “Termos e definições relacionados com materiais de referência”, ABNT, 2000.
- [7] ASTM E 826, “Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, 1996.
- [8] “Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição”, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [9] “Primeira Edição Brasileira do Guia EURACHEM/CITAC, Determinando a Incerteza na Medição Analítica”, SBM, CNPq, SENAI, QMOL, 2002.
- [10] Relatório do Ensaio de Proficiência em Química, Inmetro, 2004.
- [11] Relatório do Ensaio de Proficiência de Elementos Traços em Águas – 2ª. Rodada, Inmetro, 2005.
- [12] ASTM 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [13] ISO/DIS 13528, “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”, ISO, 2002.
- [14] Linsinger, T. P. J., *et al.*, “Homogeneity and stability of reference materials”, *Accred. Qual. Assur.*, pp. 20-25, nº 6, 2001.
- [15] van der Veen, A. M. H., Linsinger, T., Pauwels, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study”, *Accred. Qual. Assur.*, pp. 26-30, nº 6, 2001.
- [16] van der Veen, *et al.*, “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 3. stability study”, *Accred. Qual. Assur.*, pp.257-263, nº 6, 2001.
- [17] NRB ISO Guia 43 Parte I, “Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais”, 1999.

9. Laboratórios participantes

Ambiental Pesquisas e Projetos em Meio Ambiente Ltda Ambiental Laboratório	irene@ambientaldobrasil.com.br silvio@ambientaldobrasil.com.br
Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP Laboratório de Qualidade de Água - LQA	marta@itep.br
BIO-MANGUINHOS / FIOCRUZ Instituto de Tecnologia em Imunobiológicos Laboratório de Metrologia e validação	debora@bio.fiocruz.br
CEDAE – Cia Estadual de Águas e Esgotos Serviço de Controle de Físico Químico – SGL22	santo71@attglobal.net ricardocedae@gmail.com
CETESB – Cia de Tecnologia de Saneamento Ambiental EAXA - Setor de Amostragem em Ambientes Aquáticos e Ensaio Granulométricos	carlosjb@cetesb.sp.gov.br
CETESB – Cia de Tecnologia de Saneamento Ambiental EAAI - Setor de Química Inorgânica e Radioatividade	daai@cetesb.sp.gov.br
CETESB – Cia de Tecnologia de Saneamento Ambiental Setor de Laboratórios de Cubatão	lygiaf@cetesbnet.sp.gov.br lygiaf@cetesb.sp.gov.br
CETESB – Cia de Tecnologia de Saneamento Ambiental Setor de Laboratórios de Taubaté	osvaldof@cetesb.sp.gov.br
CETESB – Cia de Tecnologia de Saneamento Ambiental / Setor de Laboratórios de Marília - CILM	edilj@cetesb.sp.gov.br
CTC - Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises	elmo@ctc.com.br wokimar@ctc.com.br
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC Setor de Medições Ambientais – SAM Laboratório de Águas e Efluentes Líquidos Unidade Hemodiálise	jose.antonio.cardoso@cetec.br marcia.oliveira.siqueira@cetec.br
Fundação Padre Leonel Franca - PUC Rio Departamento Química Laboratório de Caracterização de Águas	labaguas@rdc.puc-rio.br
Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) Laboratório de Certificação de Carnes e Derivados do Centro de P&D de carnes (CTC)	lucianam@ital.sp.gov.br
Instituto de Tecnologia do Paraná TECPAR - Laboratório de Química Ambiental	quelcy@tecpa.br
Instituto Nacional de Tecnologia – INT Laboratório de Análises Orgânicas – LANOR	jorgelea@int.gov.br
LAMIN – Laboratório de Análises Minerai	lamin@rj.cprm.gov.br
Mettler Toledo Ind. e Com. Ltda	vitor.sabadin@mt.com

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Laboratório de Ensaios Microbiológicos, Químicos e Ambientais	mambiente@sp.senai.br
TECMA – Tecnologia em Meio Ambiente Ltda	qualidade@tecma-tecnologia.com.br monitoramento@tecma-tecnologia.com.br
Visomes Comercial Metrológico LTDA LAQUIM	visomes@visomes.com.br

- ➔ Total de participantes: 20 laboratórios
- ➔ O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

ANEXO 1 – Comparações Internacionais

Através da Divisão de Metrologia Química (Dquim) e do Laboratório de Eletroquímica (Label) o Inmetro participou de duas comparações internacionais para medição de condutividade eletrolítica em soluções cujos valores nominais foram similares aos valores do EP ora desenvolvido.

A Dquim participou, em agosto de 2005, de uma comparação internacional no âmbito do comitê responsável pela Metrologia Química junto ao BIPM - *Bureau* Internacional de Pesos e Medidas, CCQM – Comitê Consultivo para a Quantidade de Substância, que é o nível hierárquico mais alto.

A comparação foi denominada de CCQM K36.b para o valor de $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 ms m^{-1}), na qual o INMETRO obteve resultados satisfatórios, como pode ser observado na Figura 9. Tendo em vista esses resultados, o INMETRO solicitou ao BIPM dois pedidos de CMC – *Calibration and Measurement Capabilities*, tanto para calibração nesse valor de condutividade eletrolítica, quanto para a produção de material de referência certificado. Ambos os pedidos foram concedidos ao INMETRO em abril de 2006.

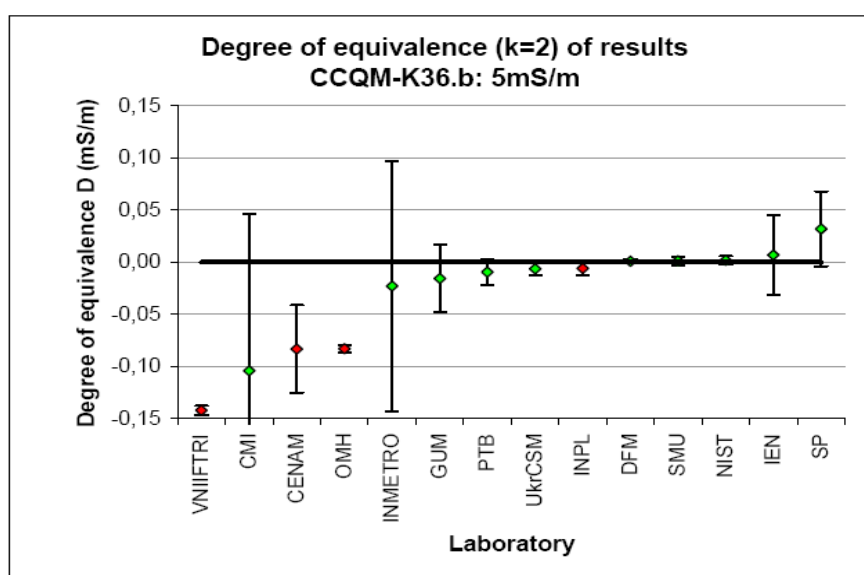


Figura 9. Resultados da comparação CCQM K36.b para $50 \mu\text{S cm}^{-1}$.

A Dquim, em maio de 2005, participou em uma comparação internacional no âmbito do SIM – Sistema Interamericano de Metrologia, que é um bloco regional dentro do CCQM, denominada de SIM.8.11.P para o valor de condutividade eletrolítica de $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e os resultados obtidos foram satisfatórios, conforme mostrado na Figura 10. Dessa forma, o INMETRO solicitou ao BIPM dois pedidos de CMC, tanto para calibração nesse valor de condutividade eletrolítica,

como para a produção de material de referência certificado e os dois pedidos foram concedidos em abril de 2006.

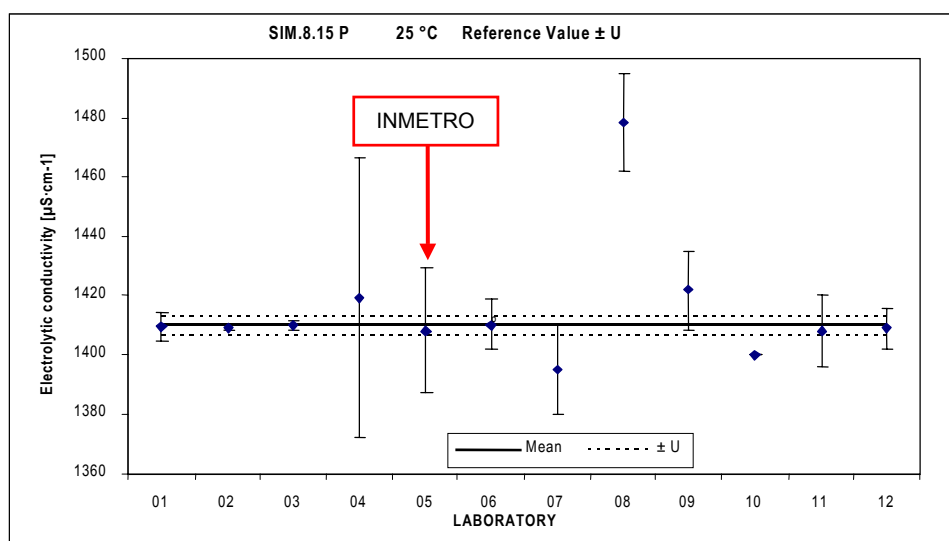


Figura 10. Resultados da comparação SIM.8.15P para 1400 µS cm⁻¹.