

Relatório Final do Ensaio de Proficiência
em Condutividade Eletrolítica
2ª Rodada – $500 \mu\text{S cm}^{-1}$



Inmetro

Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

2ª RODADA – 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$

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

COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

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

COMITÊ TÉCNICO

Bianca de Souza Rossini Marques
Cleber Nogueira Borges
Isabel Cristina Serta Fraga
Joyce Costa Andrade
Júlio Cesar Dias
Paulo Paschoal Borges
Paulo Roberto Guimarães Couto
Valnei Smarçaro da Cunha
Vanderléa de Souza
Wiler Batista da Silva Junior

Julho/2007

SUMÁRIO

	Pág.
Organização Promotora do Ensaio de Proficiência.....	2
Coordenação do Programa de Ensaio de Proficiência	2
Comitê Técnico	2
1.Introdução	4
2.Preparação da Solução de Condutividade Eletrolítica de Valor Nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$	4
3.Análise Estatística dos Resultados	5
3.1. Teste da Análise de Variância (Anova)	5
3.2. Teste de Grubbs	5
3.3. Cálculo do Z-Score	5
3.4. Repetitividade e Reprodutibilidade	6
4.Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade da Solução de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$	6
4.1. Caracterização.....	6
4.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização	7
4.3. Homogeneidade	7
4.4. Incerteza da Homogeneidade.....	8
4.5. Estabilidade	8
4.5.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração	7
4.5.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração	9
4.6. Incerteza da Estabilidade	10
5.Estimativa da Incerteza da Solução de Condutividade Eletrolítica	11
6.Avaliação do Desempenho dos Laboratórios.....	12
6.1. Repetitividade e Reprodutibilidade	14
6.2. Cálculo do Z-Score	14
7.Conclusão	15
8.Referências Bibliográficas.....	17
9.Laboratórios Participantes.....	18
Anexo 1 – Comparação Internacional	19

1. Introdução

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

A rastreabilidade [1] das medições de condutividade eletrolítica é necessária para a garantia da confiabilidade da medição. O Inmetro garante a comparabilidade das suas medições através da participação em comparações internacionais (Anexo 1). Um dos requisitos necessários para a verificação da comparabilidade das medições é a participação voluntária do laboratório em ensaio de proficiência (EP).

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 diversas comparações interlaboratoriais, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [2]. 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 acima, 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 [3].

O valor nominal de condutividade eletrolítica deste EP é de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$, sendo de grande relevância para a determinação da pureza da água potável, principalmente das matérias-primas utilizadas nas indústrias alimentícias, como nas de bebidas, por exemplo, na fabricação de sucos, refrigerantes, cervejas, água mineral, entre outras.

Este relatório visa apresentar os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do EP em Condutividade Eletrolítica – 2ª rodada, cuja medição foi realizada em uma solução de condutividade eletrolítica de valor nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ na temperatura de $25,0^\circ\text{C}$.

2. Preparação da Solução de Condutividade Eletrolítica de Valor Nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$

Foram preparados aproximadamente 20 L da solução de condutividade eletrolítica com valor nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$, e o reagente utilizado foi o sal de cloreto de potássio (KCl) (NIST, lote 918a com pureza de 99,9817%) o qual foi seco previamente a 500°C em forno mufla durante

4 horas e diluído em água deionizada pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore) coletada no momento da preparação, com condutividade de $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$. O reagente KCl foi pesado num almofariz, em uma balança (Sartorius, modelo ME2355, resolução de 0,01 mg) e transferido para um recipiente de polietileno de 20 L. Em seguida, foi adicionada gravimetricamente a água ao recipiente, pesada em uma balança (Sartorius, modelo LA640015, resolução de 0,1 g).

A solução foi homogeneizada durante 15 horas no recipiente de 20 L utilizando-se um agitador mecânico contendo uma haste com hélice de vidro. Durante a homogeneização, o recipiente de vidro foi hermeticamente fechado. Logo após, toda a solução foi envasada em garrafas de vidro de borossilicato de 250 mL (Boeco), contendo cada uma aproximadamente 200 mL de solução. As garrafas, previamente limpas (com água deionizada) e secas [4], após envasadas, foram numeradas por meio de etiquetas, na ordem de envase, totalizando 102 garrafas. Todas as garrafas foram hermeticamente fechadas com tampa de rosca e envolvidas com *Parafilm "M"*®. As garrafas foram estocadas em armário fechado, nas condições de climatização do laboratório. Para os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foram selecionadas trinta e uma garrafas aleatoriamente [10].

3. Análise Estatística dos Resultados

3.1. Teste da Análise de Variância (ANOVA)

O teste da análise de variância (ANOVA) é uma ferramenta estatística que dentre outros objetivos, é utilizada para estimar valores de efeitos das variáveis nos resultados apresentados pelos laboratórios. A *ISO GUIDE 35* [7] recomenda a utilização da ANOVA, com fator único, para estimar a homogeneidade de uma amostragem.

3.2. Teste de Grubbs

Para verificar a existência de valores dispersos ou outliers, foi utilizado o teste de Grubbs, segundo a *ISO 5725* [8].

3.3. Cálculo do Z-score

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios o índice z (z-score) [8, 15] 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 1.

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

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 1,3%. Caso o laboratório necessite de um critério mais restrito, pode-se facilmente recalculá-lo o *z-score* através da Equação 2.

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad (2)$$

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:

$$|z| \leq 2 \text{ Resultado Satisfatório}$$

$$2 < |z| < 3 \text{ Resultado Questionável}$$

$$|z| \geq 3 \text{ Resultado Insatisfatório}$$

3.4. Repetitividade e Reprodutibilidade

Os cálculos para verificação da repetitividade e reprodutibilidade das medições dos laboratórios foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na ISO 5725 [8].

4. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade da Solução de 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$

4.1. Caracterização

A caracterização é o processo que determina os valores próprios 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 da solução de condutividade de 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 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 0,849 cm^{-1} 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). Para a verificação intermediária do medidor de condutividade, usou-se um material de referência certificado (MRC) de 496,73 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (NIST). Foi selecionada, aleatoriamente, uma garrafa para realizar a caracterização. 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 °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 da média de caracterização foi $505,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização

A Tabela 1 apresenta as informações referentes à estimativa da incerteza da caracterização.

Tabela 1. Estimativa de incerteza da caracterização da solução de valor nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$

Fonte de incerteza	Valor x_i	Incerteza Padrão $u(x)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade c_i	Contribuição da incerteza $u_i(y)$
Material de Referência Certificado	$496,73 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,24 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,2400
Repetitividade	$505,5 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,1109 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,1109
Medidor de Condutividade	$146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$	$0,7974 \mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1	0,7974
Temperatura	$25,0 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,0993 \text{ }^\circ\text{C}$	Normal	$10,11 \mu\text{S cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	1,0042
Constante da Célula	$0,849 \text{ cm}^{-1}$	$0,0115 \text{ cm}^{-1}$	Retangular	514,21	5,9134
Incerteza combinada (u_c)			$6,1 \mu\text{S cm}^{-1}$		
Incerteza Expandida (U)			$12,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ (k =2; NC = 95%)		

4.3. 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* [7]. Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente [7] dez garrafas, que correspondem a 10% do valor do lote, e foram realizadas quatro medições em cada garrafa. Os resultados, a média e o desvio padrão estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de 4 leituras, médias e desvios padrão em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Média	Desvio Padrão
21	498,3*	503,6	503,1	503,5	503,4	0,3
11	502,9	503,6	503,1	503,5	503,3	0,3
74	503,5	503,9	503,7	503,1	503,6	0,3
99	503,8	503,3	503,3	503,2	503,4	0,3
87	503,6	502,8	503,6	503,9	503,5	0,5
60	503,8	503,4	502,8	503,2	503,3	0,4
92	503,5	503,8	503,3	503,4	503,5	0,2
89	503,1	503,1	502,8	502,7	502,9	0,2
08	503,6	503,3	503,0	503,2	503,3	0,2
02	503,5	503,7	503,4	503,1	503,4	0,2

*valor considerado disperso.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento estatístico de ANOVA. O valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ igual a 1,2697 é menor que o F_{tabelado} , 2,2228 para 95% de confiança. Isto demonstra que os valores obtidos não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das garrafas analisadas e, portanto, podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 3. Análise de variância para verificação da homogeneidade da solução de condutividade

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	$F_{\text{calculado}}$	Valor de p	F_{tabelado}
Entre grupos	1,129	9	0,1255	1,2697	0,2945	2,2228
Dentro dos grupos	2,8675	29	0,0988			
Total	3,9974	38				

4.4. 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 ANOVA [7]. Após a realização dos cálculos de incerteza, obteve-se o valor de $0,08 \mu\text{S cm}^{-1}$ referente à incerteza padrão combinada da homogeneidade para a solução de condutividade com valor nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$.

4.5. Estabilidade

A estabilidade está definida segundo a ISO Guia 30 [9] 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.

4.5.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração

Para este estudo foi utilizado o modelo *isochronus* [16] no qual permite análises em condições de repetitividade, isto é, com um único valor de constante de célula, pois conseqüentemente reduz a dispersão dos resultados e melhora a “resolução” do estudo de estabilidade. As garrafas foram armazenadas na temperatura de $4,0 \text{ }^\circ\text{C}$ em semanas diferentes e ao final de oito semanas quatro garrafas foram analisadas. A Tabela 4 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 $4,0 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes semanas e ao final de oito semanas as quatro garrafas foram analisadas.

Tabela 4. Resultados de 4 leituras, médias e desvio padrão em cada garrafa

Semana	Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Média	Desvio Padrão
0	C37	497,1	497,0	497,1	497,1	497,1	0,1
2	C52	497,0	496,9	497,2	497,0	497,0	0,1
4	C28	497,2	497,1	497,4	496,9	497,2	0,2
8	C04	497,9	497,0	497,5	496,8	497,3	0,5

A Tabela 5 apresenta os resultados de regressão linear aplicada aos valores de condutividade eletrolítica obtidos durante o estudo de estabilidade de curta duração. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,168478, foi maior do que 0,05, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução de condutividade eletrolítica de valor nominal de 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ é considerada estável à temperatura de 4,0 °C.

Tabela 5. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 4,0 °C

	Coeficiente	Erro padrão	Teste t	Valor de p
Interseção	497,04	0,068034	7305,801	1,87E-08
Semana	0,031429	0,014846	2,116951	0,168478

A Tabela 6 apresenta os valores dos resultados das medições de condutividade eletrolítica, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, cujas garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C em semanas diferentes e ao final de oito semanas as quatro garrafas foram analisadas.

Tabela 6. Resultados de 4 leituras, médias e desvios padrão em cada garrafa

Semana	Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Média	Desvio Padrão
0	C25	504,8	504,8	505,2	505,0	505,0	0,2
2	C33	504,7	505,1	504,7	504,7	504,8	0,2
4	C86	512,0*	504,9	505,1	504,9	505,0	0,1
8	C80	505,1	504,8	504,7	504,6	504,8	0,2

*valor considerado disperso

A Tabela 7 apresenta os resultados de regressão linear aplicada aos valores de condutividade eletrolítica. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,492907, 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 7. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C

	Coefficiente	Erro padrão	Teste t	Valor de p
Interseção	504,96	0,094415	5348,275	3,5E-08
Semana	-0,017143	0,020603	-0,83205	0,492907

A Tabela 8 apresenta os valores dos resultados das medições de condutividade eletrolítica, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, cujas garrafas foram armazenadas na temperatura de 40,0 °C em semanas diferentes e, ao final de oito semanas, as quatro garrafas foram analisadas.

Tabela 8. Resultados de 4 leituras, médias e desvios padrão em cada garrafa

Semana	Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Média	Desvio Padrão
0	C56	497,6	497,4	497,8	497,9	497,7	0,2
2	C40	498,0	497,5	497,8	498,5	498,0	0,4
4	C95	497,5	498,0	498,4	497,5	497,9	0,4
8	C17	497,4	497,6	498,4	498,2	497,9	0,5

A Tabela 9 apresenta os resultados de regressão linear aplicado aos valores de condutividade eletrolítica. Como o valor de p calculado, 0,573438, foi maior do que 0,05, conclui-se que não houve diferença significativa entre os valores e a solução é considerada estável à temperatura de 40,0 °C.

Tabela 9: Regressão linear para a verificação da estabilidade a 40,0 °C

	Coefficiente	Erro padrão	Teste t	Valor de p
Interseção	497,82	0,107968	4610,8	4,7E-08
Semana	0,015714	0,023561	0,666973	0,573438

4.5.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

Na realização deste estudo, foram selecionadas garrafas que foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e outro grupo de garrafas, armazenadas na temperatura de 4,0 °C. Ao longo do estudo, uma das garrafas é retirada do local de armazenamento e é medido o seu valor de condutividade eletrolítica. As análises de parte deste estudo (6 meses) foram consideradas para estimar a incerteza do MRC em 1 ano e, futuramente para estender o prazo de validade do MRC.

4.6. Incerteza da Estabilidade

Com os dados de regressão gerados pela análise de resíduos, calcula-se a incerteza referente à estabilidade. Esta incerteza é calculada através da Equação 3, multiplicando-se o coeficiente angular pelo tempo de certificação ou estudo do material, portanto:

$$u_e = \text{coeficiente angular} \times \text{tempo de certificação ou estudo} \quad (3)$$

Para os estudos referentes às temperaturas de 4,0 °C, 20,0 °C e 40,0 °C obtiveram-se as seguintes incertezas, respectivamente, $u_e = 0,12 \mu\text{S cm}^{-1}$; $0,16 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $0,19 \mu\text{S cm}^{-1}$. Estimou-se, através do estudo da estabilidade de longa duração referente a um período de 23 semanas, e o prazo de validade da solução é de até 19.09.2007, podendo ser ampliado com a continuação deste estudo. Assim, obteve-se a incerteza padrão combinada para a estabilidade da solução de condutividade eletrolítica como sendo igual a $u_e = 1,59 \mu\text{S cm}^{-1}$.

5. Estimativa da Incerteza da Solução de Condutividade Eletrolítica

A incerteza combinada para a solução de condutividade eletrolítica, é raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas combinadas individuais obtidas nos estudos de caracterização, de homogeneidade e de estabilidade, calculada através da Equação 4:

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2} \quad (4)$$

Onde:

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

u_c = incerteza combinada referente a caracterização

u_h = incerteza combinada referente a homogeneidade

u_{ec} = incerteza combinada referente a estabilidade de curta duração

u_{el} = incerteza combinada referente a estabilidade de longa duração

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{6,1_c^2 + 0,08_h^2 + 0,12_{ec4}^2 + 0,16_{ec20}^2 + 0,19_{ec40}^2 + 1,59_{el20}^2}$$

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 5), como se segue:

$$U = u_{\text{combinada}} \times k \quad (5)$$

$$U = 6,3 \times 2 = 12,6 \mu\text{S cm}^{-1}$$

Após os cálculos acima descritos, o valor de referência e a incerteza expandida [11-15] da solução de condutividade eletrolítica que foi selecionada para este EP é de:

$$(501,5 \pm 12,6) \mu\text{S cm}^{-1} \quad (k=2; \text{NC}=95\%)$$

6. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios

Dezenove laboratórios inscreveram-se no EP, entretanto um desses laboratórios não entregou os resultados 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.

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão considerados neste EP estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados dos laboratórios participantes do EP de condutividade eletrolítica

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média* ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Desvio padrão ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
01	502	502	502	502	502	502	0,0
03	494	493	494			494	0,6
05	508	507	508	507	508	508	0,6
07	495	493	504	502	503	499	5,0
09	501,5	501,4	501,4	501,5	501,5	501,5	0,1
12	500	500	500	499	500	500	0,4
16	501	500	501	501	501	501	0,4
20	501	499	499	498	502	500	1,6
28	510					510	0,0
33	499	503	503	502	502	502	1,6
38	518	511	506			512	6,0
41	498	499	500	501	500	500	1,1
44	512,0	511,0	512,0			511,7	0,6
49	507	509	509			508	1,2
53	508	508	510	508	509	509	0,9
58	489	490	491	490	490	490	0,7
65	494	497	498	497	496	496	1,5
70	499	498	499	500	501	499	1,1

* Média dos valores relatados pelos laboratórios de acordo com a resolução do medidor de condutividade.

Na Figura 1 estão reportados os resultados de medição de cada laboratório na forma de um *boxplot*, e com isso verifica-se claramente a dispersão desses resultados com relação ao valor de referência e a incerteza expandida do MRC utilizado neste EP.

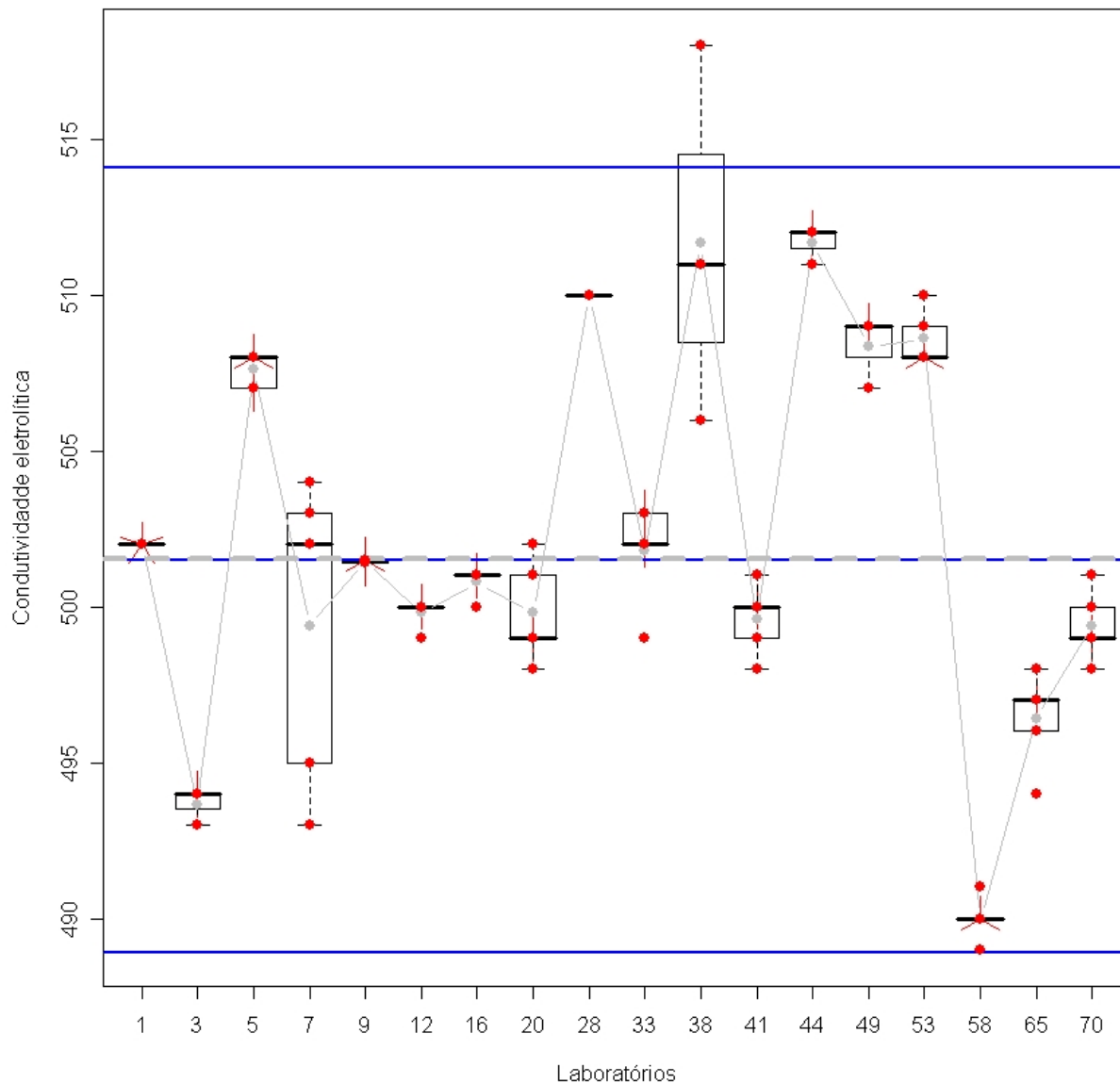


Figura 1: Gráfico de *boxplot* para os resultados de medição de cada laboratório comparados com o valor de referência e a incerteza expandida do MRC.

A linha tracejada em cor cinza representa o valor da média global; as linhas em cor azul traçadas horizontalmente nos pontos 488,9; 501,5 e 514,1 representam, respectivamente, o limite inferior, o valor de referência e o limite superior do valor do MRC.

Pela observação da Figura 1, vale destacar que o valor médio das medições do laboratório 38 ficou dentro do intervalo permitido para a condutividade eletrolítica deste EP, que corresponde ao

valor de $(501,5 \pm 12,6) \mu\text{S cm}^{-1}$, apesar de uma de suas três medições apresentar um valor fora do intervalo considerado.

6.1. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade referentes à medição de condutividade eletrolítica, obteve-se os valores de 0,38 e 1,21%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados apresentados entre os laboratórios alcançada foi 1,14%.

6.2. Cálculo do z-score

Os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de condutividade eletrolítica para a solução de valor nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ podem ser observados na Tabela 13, na qual todos os laboratórios obtiveram resultados satisfatórios.

Tabela 13. Valores de z-score calculados dos laboratórios participantes

Código dos Laboratórios	$500 \mu\text{S cm}^{-1}$
01	0.077
03	-1.150
05	0.997
07	-0.383
09	0.000
12	-0.230
16	-0.077
20	-0.230
28	1.304
33	0.077
38	1.611
41	-0.230
44	1.565
49	0.997
53	1.150
58	-1.764
65	-0.844
70	-0.383

A Figura 2 apresenta, através de gráfico, os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de condutividade eletrolítica em solução de valor nominal de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ selecionada para este EP.

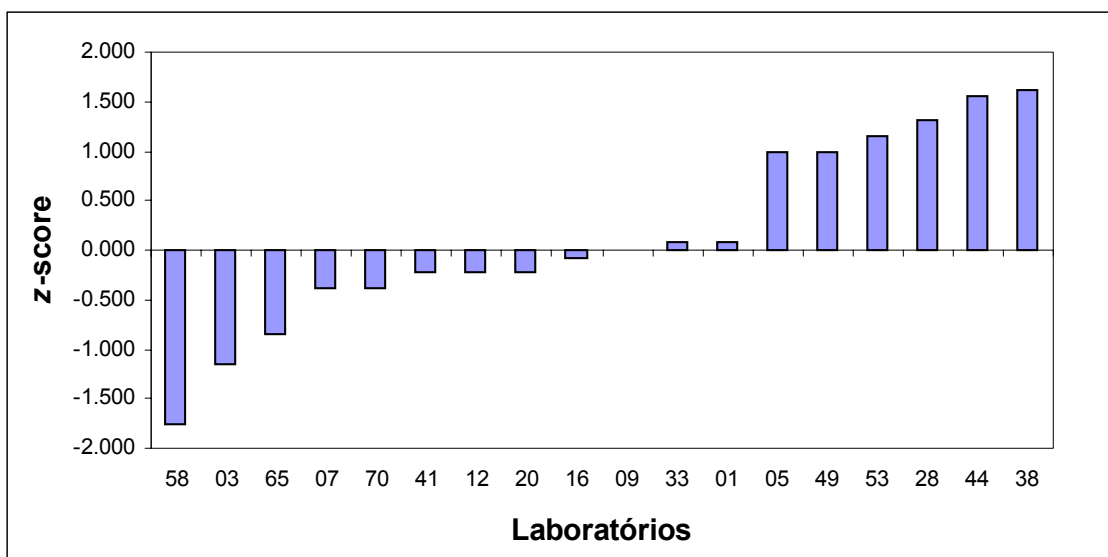


Figura 2. Valores de z-score calculados para cada laboratório participante do EP.

Pela Figura 2, verifica-se que todos os laboratórios participantes deste EP apresentaram resultados satisfatórios, considerando o cálculo do z-score com coeficiente de variação igual a 1,3% em relação ao valor de referência.

7. Conclusão

O valor de referência de $501,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ para a solução de condutividade eletrolítica foi determinado utilizando-se a média dos valores de caracterização, homogeneidade e estabilidade a curto e longo prazos, sendo este valor de referência utilizado na análise estatística dos resultados deste EP.

Em função dos resultados de caracterização, homogeneidade e estabilidade a curto e longo prazos, conclui-se que esta solução, baseados nos requisitos estabelecidos na ISO GUIDE 35, é um Material de Referência Certificado (MRC) válido para um prazo de 12 meses, podendo, com a continuação dos estudos de estabilidade, estender o seu prazo de validade.

Todos os laboratórios participantes apresentaram resultados satisfatórios, considerando um coeficiente de variação de 1,3% no cálculo do z-score.

Considerando os gráficos *boxplot* de cada laboratório, embora o valor médio dos resultados do laboratório 38 esteja dentro do intervalo permitido para o valor de referência do MRC do Inmetro,

um valor de suas medições ficou acima do limite superior do intervalo. Desta forma, aconselha-se a este laboratório uma revisão nos seus procedimentos de medição.

É importante destacar que uma das questões principais em medições de condutividade eletrolítica está relacionada tanto com o MR utilizado na calibração do medidor de condutividade, quanto com a temperatura de medição, além da utilização de um medidor de condutividade calibrado com confiabilidade. As medições com confiabilidade devem ser realizadas utilizando-se MRC, oriundos de institutos com competência reconhecida. 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 termostaticado 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, cada laboratório deve estimar a sua incerteza de medição contemplando todas as fontes de incertezas conhecidas e que influenciam diretamente na sua medição.

Cabe ressaltar, finalmente, 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, com a finalidade de garantir a melhoria de seus resultados e conseqüentemente, 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”, CD da Escola Avançada de Metrologia em Química, Inmetro, novembro 2003.
- [4] Shreiner, H. R., “Stability of standard electrolytic conductivity solutions in glass containers”, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 107, nº 5, 2002.
- [5] Shapiro, S. S., Wilk, M. B., “An analysis of variance test for normality (complete samples)”, *Biometrika*, 52, 3 and 4, pp. 591-611, 1965.
- [6] Meier, P.C., Zünd, R.E., “Statistical Methods in Analytical Chemistry”, Wiley-Interscience Publication, New York, second edition, 2000.
- [7] ISO GUIDE 35, “Reference materials – General and statistical principles for certification”, 2006.
- [8] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [9] ABNT ISO Guia 30, “Termos e definições relacionados com materiais de referência”, 2000.
- [10] 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.
- [11] “Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição”, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [12] Relatório do Ensaio de Proficiência em Química, Inmetro, 2004.
- [13] Relatório do Ensaio de Proficiência de Condutividade Eletrolítica – 1ª Rodada, PEP, Inmetro, 2006.
- [14] ISO/DIS 13528, “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”, ISO, 2002.
- [15] NBR ISO Guia 43 Parte I, “Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais”, 1999.
- [16] Lamberty, A., Schimmel, H., Pauwls, J. “The study of the stability of reference materials by isochronous measurements”, *Fresenius J. Anal. Chemistry*, 360, pp. 359-361, 1997.

9. Laboratórios Participantes

Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco Laboratório de Qualidade de Água	marta@itep.br
Centro de Tecnologia Canaveira – CTC Laboratório de Análises	elmo@ctc.com.br
Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Laboratório da Divisão de Controle Sanitário e Ambiental da SABESP – RGOC	orlandocintra@sabesp.com.br
Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB Setor de Laboratórios de Cubatão	lygiaf@cetesbnet.sp.gov.br
CPRM – Serviço Geológico do Brasil Laboratório de Análises Minerais – LAMIN	lamin@rj.cprm.gov.br
Digicrom Analítica Ltda	emedina@digimed.ind.br
ÊNFASE Consultoria em Meio Ambiente Ltda.	eliane@enfaseconsultoria.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
Fundação Padre Leonel Franca - PUC–RJ 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 helenice@int.gov.br
Mettler Toledo Industria e Comércio Ltda	Julio.bessa@mt.com
Nova Ambi Serviços Analíticos Ltda	silvio@ambientaldobrasil.com.br irene@ambientaldobrasil.com.br
Qualitylab Consultoria em Química Ltda	qualitylab@qualitylab.srv.br humberto@qualitylab.srv.br
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Metrologia Química e Volumétrica - SENAI CETIND	hildacs@cetind.fieb.org.br
Tecnologia em Meio Ambiente Ltda – TECMA	qualidade@tecma-tecnologia.com.br gandhi@tecma-tecnologia.com.br
Visomes Comercial Metrológica Ltda Laboratório de Metrologia da Visomes	rodoval@visomes.com.br

➔ Total de participantes: 18 laboratórios

➔ O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

ANEXO 1 – Comparação Internacional

Através da Divisão de Metrologia Química (Dquim) e do Laboratório de Eletroquímica (Label) o Inmetro participa periodicamente de comparações internacionais como meio de garantir a comparabilidade e confiabilidade de suas medições.

A Dquim participou, em agosto de 2005, de uma comparação internacional no âmbito do CCQM – Comitê Consultivo para a Quantidade de Substância, comitê responsável pela Metrologia Química mundial, para medição de condutividade eletrolítica em solução cujo valor nominal foi similar ao valor do EP ora realizado. A comparação foi denominada de CCQM-K36.b para o valor de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (50 mS m^{-1}), na qual o Inmetro obteve resultados comparáveis aos demais Institutos de Metrologia, como pode ser observado na Figura 4.

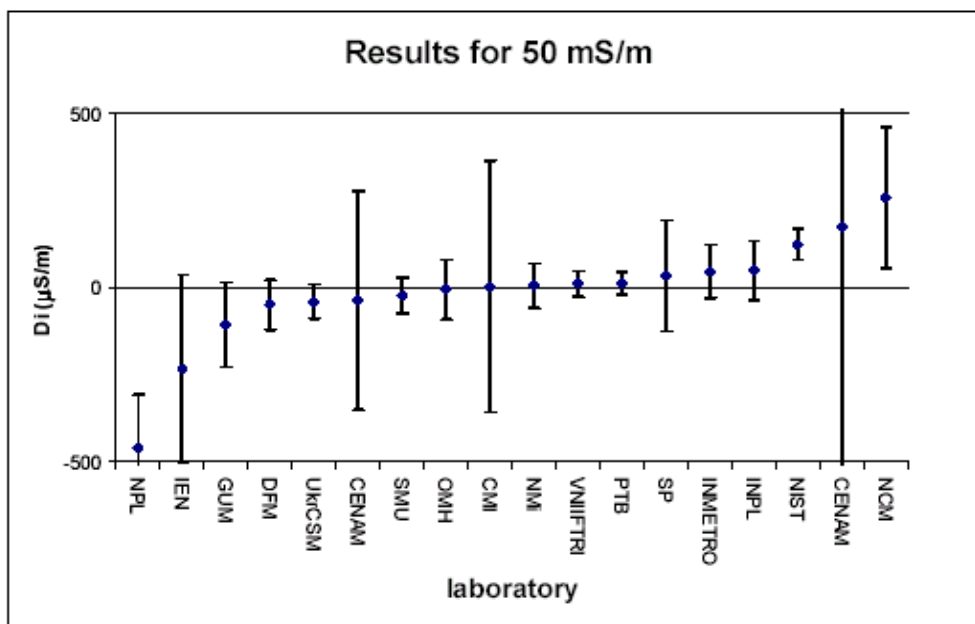


Figura 4. Resultados da comparação CCQM K36.b para $500 \mu\text{S cm}^{-1}$

Tendo em vista esses resultados, o Inmetro solicitou ao BIPM–Bureau Internacional de Pesos e Medidas, que é o nível metrológico hierárquico mais elevado, um pedido de CMC – *Calibration and Measurement Capabilities* (Capacidade de Medição e Calibração) tanto para calibração nesse valor de condutividade eletrolítica, quanto para a produção de MRC. O pedido foi concedido ao Inmetro em novembro de 2006.



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