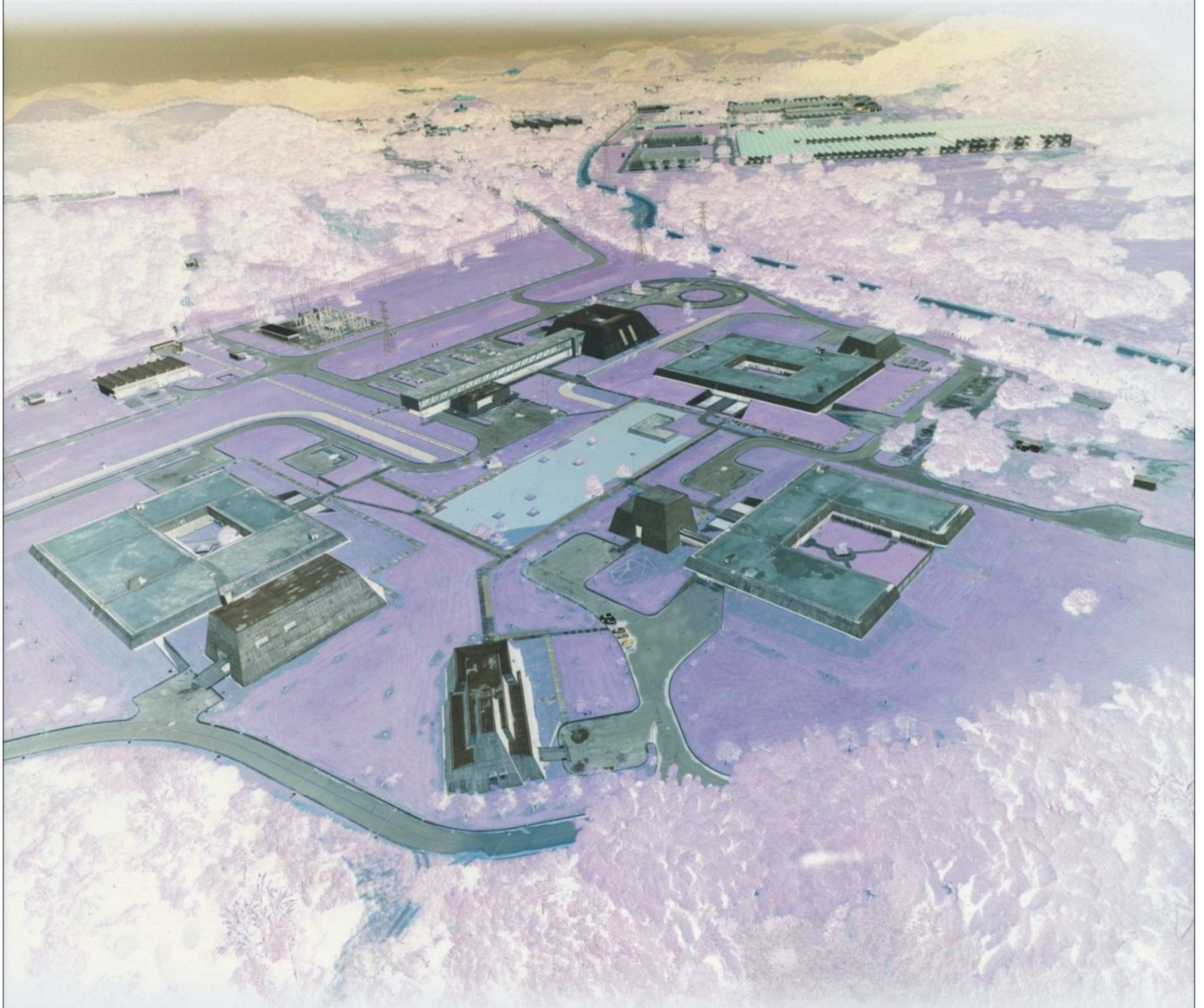


Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Medição de pH 4^a Rodada



Inmetro
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

PEP-Inmetro

Programa de Ensaios de Proficiência do Inmetro

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM MEDIÇÃO DE pH – 4ª RODADA

RELATÓRIO FINAL – Nº 002/13

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)

Dameres da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim)

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

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

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)

Sidney Pereira Sobral (Inmetro/Dimci/Dquim)

Werickson F. de Carvalho Rocha (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Materiais e Métodos.....	3
2.1. Preparação do Item de Ensaio	3
2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio.....	3
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios.....	4
2.3.1. Índice z	4
2.3.2. Índice zeta	4
3. Resultados e Discussão.....	5
3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio.....	5
3.2. Resultados dos Participantes	5
3.2.1. Índice z	8
3.2.2. Índice zeta	10
4. Conclusões	12
5. Participantes	14
6. Referências Bibliográficas.....	18

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 do País e países vizinhos, tendo em vista ser o único sistema primário da América do Sul.

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 da competência técnica dos laboratórios participantes, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [4]. Os laboratórios, por sua vez, têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que atuem, caso seja necessário.

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 133 g do sal tetraborato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), previamente seco em estufa a 110 °C, para um volume total de solução de aproximadamente 35 kg, dando origem a uma solução com concentração de aproximadamente 0,01 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 plástico Parafilm®.

2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

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

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

Para os estudos de homogeneidade e estabilidade, foram utilizados um medidor de pH (Metrohm, modelo 713), um eletrodo combinado de pH com eletrólito interno de KCl 3 mol·L⁻¹ (Metrohm, modelo 6.0234.100), 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).

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 [7-9].

2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios

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 [4,5,10,11] é calculado conforme a Equação 1.

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

Onde,

x_i : é o resultado médio da medição do i-ésimo participante;

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

$\hat{\sigma}$: é o desvio padrão para avaliação de proficiência, que neste EP foi a incerteza padrão combinada do item de ensaio (u_X).

A interpretação do valor do z-score está descrita a seguir:

$|z| \leq 2,0$ - Resultado satisfatório;

$2,0 < |z| < 3,0$ - Resultado questionável;

$|z| \geq 3,0$ - Resultado insatisfatório.

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 [10 e 11] 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 da medição do i-ésimo participante;

X : é o valor designado pelo Laboratório de Referência: Inmetro;

u_{x_i} : é o valor de incerteza padrão relatada pelo laboratório designado como i;

u_X : é o valor de incerteza padrão do valor designado, ou seja, a incerteza padrão combinada do item de ensaio.

A interpretação do valor do zeta-score está descrita a seguir:

$|\zeta| \leq 2,0$ - Resultado satisfatório;

$2,0 < |\zeta| < 3,0$ - Resultado questionável;

$|\zeta| \geq 3,0$ - Resultado insatisfatório.

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 combinadas 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	9,1684	0,0023
Homogeneidade	-	0,0004
Estabilidade	-	0,0099

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 da combinação das incertezas provenientes da caracterização e dos estudos de homogeneidade e estabilidade [7-9,12].

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

pH	Incerteza Padrão Combinada (u_x)
9,168	0,010

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 de identificação	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Incerteza Exp. (U)	Fator de Abrang. (k)
02	9,141	9,146	9,154	9,163	9,161	0,140	2,08
05	9,20	9,21	9,21	9,21	9,21	0,31	2
06	9,1	9,1	9,1	9,11	9,1	0,05	1,99
07	9,19	9,19	9,18	9,18	9,17	0,02	2
08	9,38	9,37	9,37	9,38	9,4	0,2	2,01

Tabela 3. Continuação.

Código de identificação	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Incerteza Exp. (U)	Fator de Abrang. (k)
09	9,18	9,17	9,18	9,17	9,19	0,032	2
10	9,19	9,21	9,19	9,19	9,2	0,1074	2,13
11	9,22	9,23	9,23	9,24	9,23	0,06	1,96
12	9,13	9,14	9,15	9,15	9,16	0,08	2,87
13	9,23	9,23	9,22	9,23	9,22	0,074	2
14	9,246	9,249	9,249	9,256	9,268	0,049	2
16	9,146	9,148	9,151	9,153	9,152	0,02	2
17	9,204	9,205	9,207	9,206	9,205	0,022	2
18	9,176	9,177	9,172	9,174	9,176	0,044	2
19	9,205	9,204	9,208	9,206	9,204	0,02	2
20	9,237	9,238	9,238	9,238	9,238	0,18	2,43
22	9,15	9,15	9,16	9,16	9,15	0,06	2
23	9,103	9,11	9,109	9,107	9,111	0,2	2,02
24	9,17	9,18	9,18	9,18	9,18	0,44	2
26	9,20	9,21	9,21	9,21	9,22	0,011	2
27	9,405	9,408	9,408	9,405	9,403	0,08	2
30	9,15	9,16	9,16	9,15	9,16	0,02	2
31	9,29	9,29	9,3	9,3	9,31	0,3	1
36	9,23	9,26	9,25	9,21	9,23	—	—
37	9,29	9,30	9,30	9,30	9,30	—	—
38	9,22	9,19	9,20	9,20	9,18	0,02	2
39	9,183	9,182	9,183	9,182	9,182	0,03	2
40	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	0,19	2
42	9,189	9,189	9,188	9,189	9,188	0,02	2
43	9,26	9,26	9,26	9,26	9,26	0,010	2
45	9,45	9,45	9,45	9,44	9,44	—	—
46	9,09	9,07	9,06	9,06	9,06	0,1	2
47	9,180	9,181	9,179	9,176	9,180	0,035	2
48	9,21	9,21	9,21	9,17	9,20	0,07	2
49	9,31	9,30	9,29	9,30	9,30	0,01	2
51	9,18	9,19	9,19	9,19	9,19	0,05	2
53	9,09	9,08	9,08	9,09	9,09	—	—
54	9,169	9,170	9,171	9,172	9,170	0,0024	2
55	9,21	9,18	9,18	9,17	9,16	0,3	2,00

Tabela 3. Continuação.

Código de identificação	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Incerteza Exp. (U)	Fator de Abrang. (k)
56	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	0,1	2,093
57	9,25	9,25	9,24	9,24	9,24	—	—
58	8,89	8,86	8,84	8,85	8,86	—	—
61	9,2	9,21	9,21	9,22	9,22	0,13	2
63	9,196	9,197	9,2	9,197	9,198	0,026	2
64	9,16	9,17	9,16	9,26	9,21	2,2	2
66	9,19	9,20	9,21	9,21	9,21	—	—
68	9,14	9,14	9,15	9,15	9,15	0,06	2
69	9,16	9,15	9,15	9,16	9,16	0,10	2
70	9,23	9,22	9,23	9,22	9,22	—	—
71	9,12	9,12	9,12	9,14	9,11	0,01	2
73	9,17	9,18	9,17	9,18	9,17	0,06	2
75	9,17	9,13	9,13	9,12	9,15	—	—
76	9,168	9,168	9,177	9,172	9,173	0,04	2
77	9,12	9,12	9,12	9,12	9,12	—	—
79	9,22	9,22	9,22	9,2	9,21	0,11	2,01
80	8,92	8,88	8,87	8,87	8,88	0,25	2
82	9,195	9,195	9,195	9,195	9,196	0,028	1,96
84	9,214	9,221	9,217	9,219	9,212	0,041	2
86	9,28	9,27	9,27	9,27	9,27	0,04	2,01
88	9,32	9,33	9,33	9,32	9,32	0,04	2
90	9,35	9,34	9,35	9,34	9,35	0,04	2,13
92	9,17	9,142	9,141	9,137	9,124	0,1	2
93	9,2	9,22	9,19	9,2	9,2	0,03	2
94	9,16	9,16	9,16	9,17	9,17	0,03	2
95	9,218	9,219	9,219	9,218	9,219	0,04	2
96	9,18	9,17	9,18	9,18	9,18	0,09	2
97	9,267	9,265	9,267	9,26	9,259	0,07011	2
98	9,31	9,29	9,29	9,30	9,31	0,07	1,972
99	9,28	9,28	9,27	9,28	9,29	0,14	2

A avaliação de possíveis valores dispersos ou *outliers* entre os resultados médios dos laboratórios, utilizando a distância de Mahalanobis e Boxplot [13 e 14], revelou a existência de quatro resultados dispersos, os quais foram excluídos para o teste de aderência dos resultados à hipótese de normalidade. Este último teste, realizado a partir do gráfico QQ-plot [15], revelou que os resultados médios dos laboratórios apresentaram uma distribuição não normal. Assim, foram avaliados três valores distintos como desvio padrão para avaliação de proficiência ($\hat{\sigma}$): desvio

padrão dos resultados médios dos participantes após a remoção dos valores discrepantes, estatística robusta (algoritmo A [11]), e incerteza padrão combinada do item de ensaio (u_x). A incerteza padrão combinada do item de ensaio foi adotada como desvio padrão para avaliação de proficiência por ter sido o critério mais restritivo (menor valor) dentre as três alternativas avaliadas.

Além disso, como a incerteza padrão combinada do item de ensaio foi inferior a 30% do valor de desvio padrão resultante da estatística robusta, foi definida a utilização do índice z para a avaliação do desempenho de todos os participantes. Para os participantes que também informaram a incerteza de medição (incerteza expandida, U) e o fator de abrangência (k), também foi utilizado o índice zeta para a avaliação de desempenho.

3.2.1. Índice z

Como forma de avaliação do desempenho dos participantes, foram calculados os valores de índice z, os quais são mostrados na Tabela 4 e graficamente nas Figuras 1 e 2.

Tabela 4. Resultados do índice z referente à medição de pH do item de ensaio.

Código de identificação	Índice z	Código de identificação	Índice z	Código de identificação	Índice z
2	-1,5	36	6,8	68	-2,2
5	4,0	37	13,0	69	-1,2
6	-6,6	38	3,0	70	5,6
7	1,4	39	1,4	71	-4,6
8	21,2	40	-6,8	73	0,6
9	1,0	42	2,1	75	-2,8
10	2,8	43	9,2	76	0,4
11	6,2	45	27,8	77	-4,8
12	-2,2	46	-10,0	79	4,6
13	5,8	47	1,1	80	-28,4
14	8,6	48	3,2	82	2,7
16	-1,8	49	13,2	84	4,9
17	3,7	51	2,0	86	10,4
18	0,7	53	-8,2	88	15,6
19	3,7	54	0,2	90	17,8
20	7,0	55	1,2	92	-2,5
22	-1,4	56	3,2	93	3,4
23	-6,0	57	7,6	94	-0,4
24	1,0	58	-30,8	95	5,1
26	4,2	61	4,4	96	1,0
27	23,8	63	3,0	97	9,6
30	-1,2	64	2,4	98	13,2
31	13,0	66	3,6	99	11,2

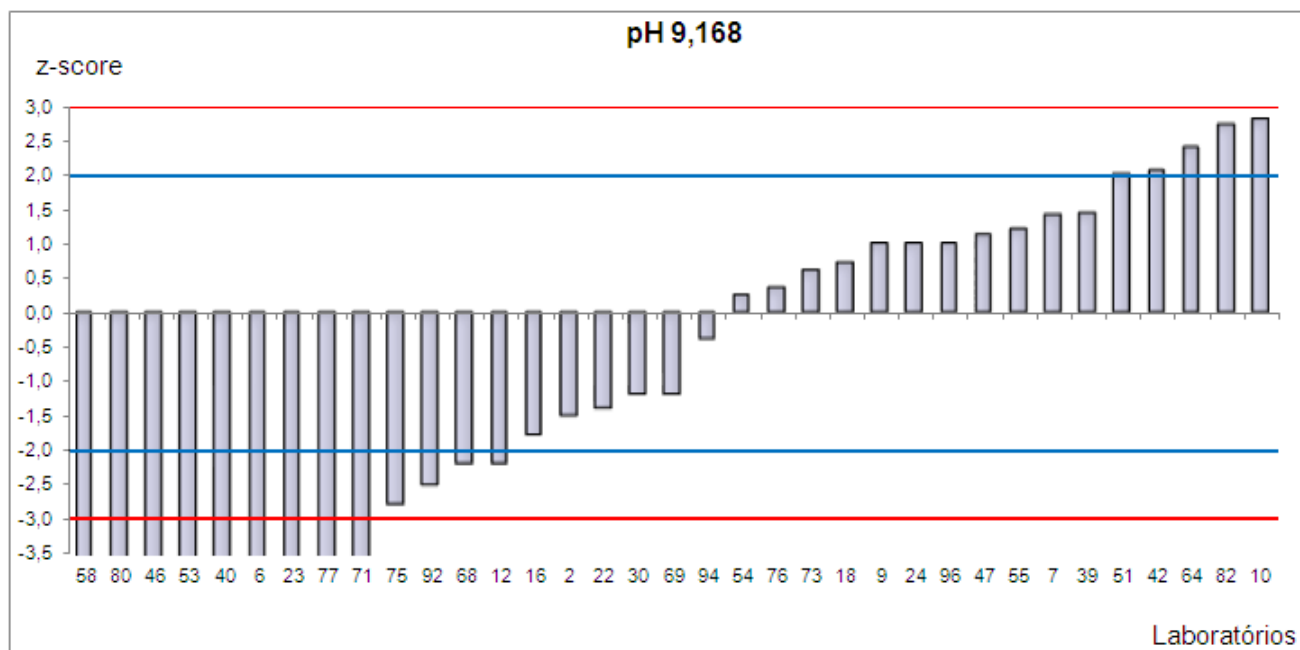


Figura 1. Gráfico do índice z referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 1).

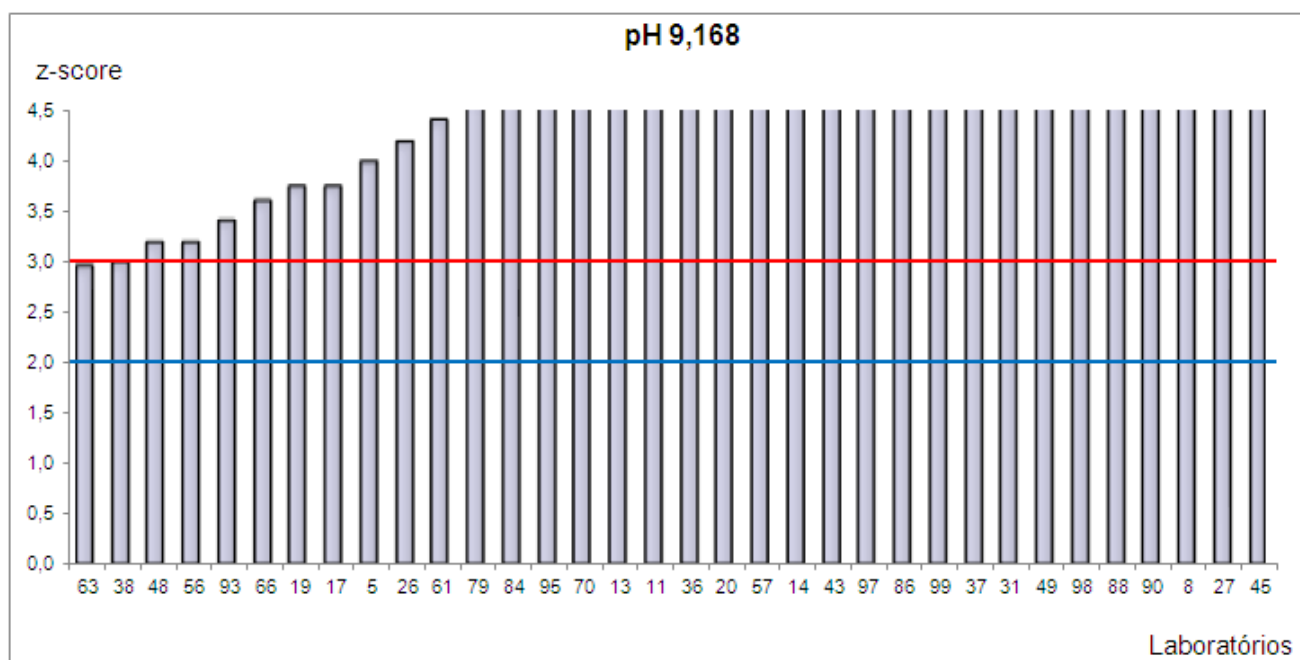


Figura 2. Gráfico do índice z referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 2).

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

- 18 participantes (26,1%) apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 8 participantes (11,6%) apresentaram resultados questionáveis, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 43 participantes (62,3%) apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

3.2.2. Índice zeta

Para os participantes que informaram sua incerteza de medição e fator de abrangência, seus desempenhos também foram avaliados através do índice zeta. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 5 e graficamente nas Figuras 3 e 4.

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

Cód. do Laboratório	Índice zeta	Cód. do Laboratório	Índice zeta	Cód. do Laboratório	Índice zeta
2	-0,2	36	—	68	-0,7
5	0,3	37	—	69	-0,2
6	-2,4	38	2,1	70	—
7	1,0	39	0,8	71	-4,1
8	2,1	40	-0,7	73	0,2
9	0,5	42	1,5	75	—
10	0,5	43	8,2	76	0,2
11	1,9	45	—	77	—
12	-0,7	46	-2,0	79	0,8
13	1,5	47	0,6	80	-2,3
14	3,2	48	0,9	82	1,6
16	-1,3	49	11,8	84	2,1
17	2,5	51	0,7	86	4,7
18	0,3	53	—	88	7,0
19	2,6	54	0,2	90	8,4
20	0,9	55	0,1	92	-0,5
22	-0,4	56	0,7	93	1,9
23	-0,6	57	—	94	-0,2
24	0,0	58	—	95	2,3
26	3,7	61	0,7	96	0,2
27	5,8	63	1,8	97	2,6
30	-0,8	64	0,0	98	3,6
31	0,4	66	—	99	1,6

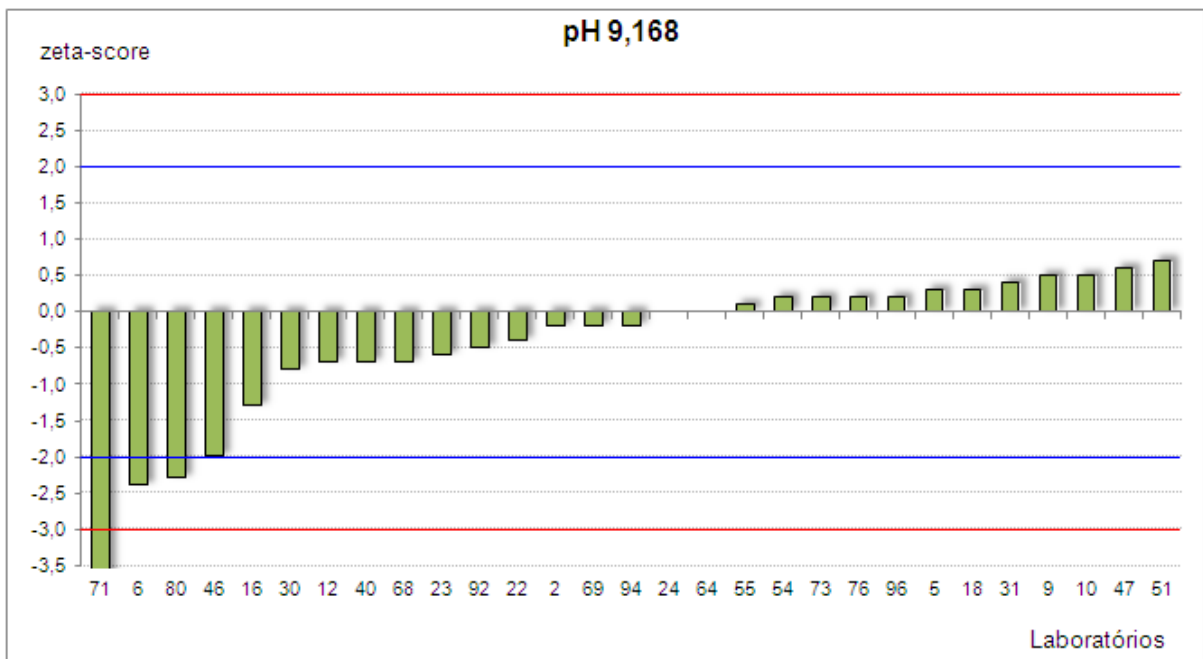


Figura 3. Gráfico do índice zeta referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 1).

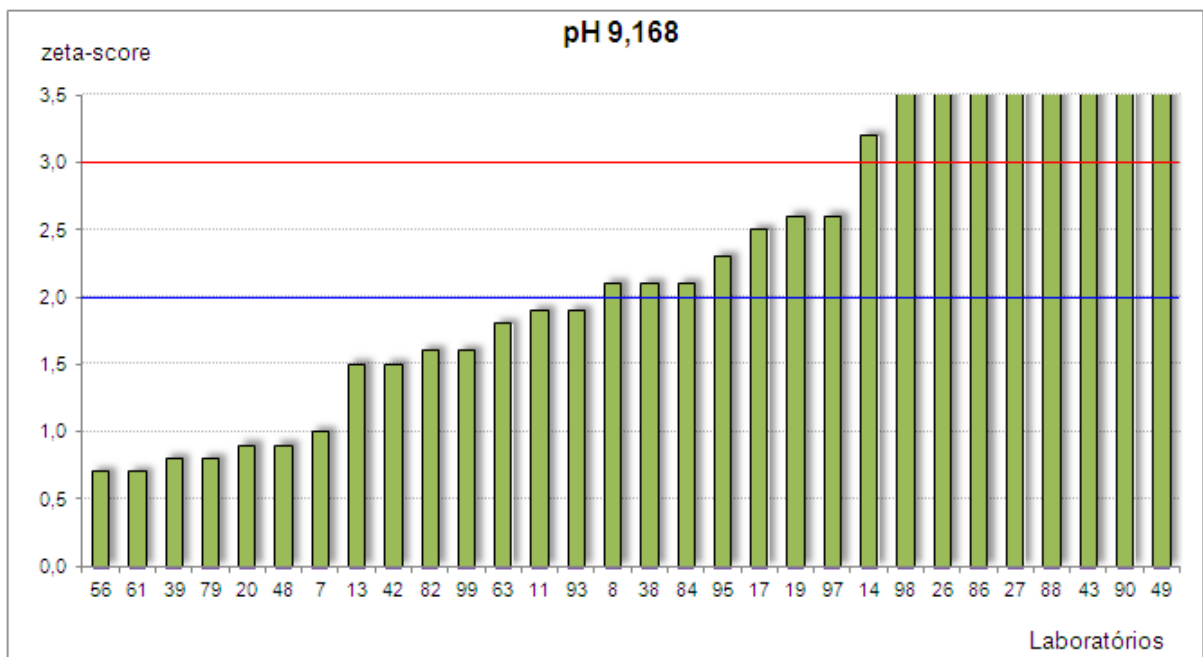


Figura 4. Gráfico do índice zeta referente à medição de pH do item de ensaio (Parte 2).

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

- 40 participantes (67,8%) apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|\zeta| \leq 2$;
- 9 participantes (15,3%) apresentaram resultados questionáveis, ou seja, $2 < |\zeta| < 3$; e
- 10 participantes (16,9%) apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|\zeta| \geq 3$.

4. Conclusões

De acordo com o índice z, 26,1% dos participantes apresentaram desempenho satisfatório; 11,6% dos participantes apresentaram desempenho questionável e 62,3% dos participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Em relação ao índice zeta, 67,8% dos participantes apresentaram desempenho satisfatório; 15,3% dos participantes apresentaram desempenho questionável e 16,9% dos participantes apresentaram desempenho insatisfatório.

Os principais problemas evidenciados neste EP foram: falta de uso de banho termostático, falta de uso de MRC 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 [7-9].

Recomenda-se que os participantes que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente o seu método de medição de pH e/ou revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição. É importante realizar o cálculo de estimativa da incerteza de medição de forma correta, contemplando todas as fontes de incerteza que influenciam o resultado da medição [12], uma vez que a incerteza de medição reportada por cada laboratório influencia na avaliação do seu desempenho pelo índice zeta (ver Equação 2). A informação de um resultado de incerteza incorreto por um laboratório pode levar a uma avaliação equivocada do seu desempenho. Um laboratório que reporte um resultado de incerteza subestimado pode ter seu desempenho incorretamente avaliado como insatisfatório pelo índice zeta, da mesma forma que um laboratório que reporte um resultado de incerteza superestimado pode ter seu desempenho incorretamente avaliado como satisfatório.

Uma medição de pH realizada com a utilização de eletrodos de vidro e calibração prévia com MRC de pH normalmente apresenta uma incerteza de medição entre 0,01 e 0,03 [2]. Assim, participantes que informam incertezas de medição inferiores a 0,01 e são avaliados como satisfatórios pelo índice z e insatisfatórios pelo índice zeta, podem estar incorretamente avaliados através do índice zeta. De forma similar, participantes que informam incertezas de medição superiores a 0,05 e são avaliados como insatisfatórios pelo índice z e satisfatórios pelo índice zeta, também podem estar incorretamente avaliados através do índice zeta. Nesta rodada os participantes 05, 11, 13, 20, 23, 31, 40, 46, 48, 56, 61, 79 e 99 estão incluídos neste último caso.

De qualquer forma, independente do resultado do índice zeta, todos os participantes com incerteza inferior a 0,01 ou superior a 0,05 necessitam revisar seus cálculos de estimativa da incerteza de medição. Observando-se os valores de incerteza expandida informados por estes participantes para o medidor de pH, medidor de temperatura e MRC (utilizados na calibração), fica claro que pelo

menos alguns dos resultados de incerteza de medição estão subestimados (inferiores a 0,01) ou superestimados (superiores a 0,05).

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 [12].

Nesse sentido, foi observado que muitos participantes não utilizaram 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 de acordo com o índice z. 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).

Em decorrência do número relativamente pequeno de participantes com resultados satisfatórios (de acordo com o índice z), é necessário enfatizar a importância do uso de banho e de materiais de referência certificados (MRC, para a calibração prévia do sistema de medição) nas medições de pH.

Se considerarmos apenas os participantes que utilizaram banhos termostáticos, o percentual de participantes com resultados satisfatórios (de acordo com o índice z) aumenta de 26,1% para 44,4%. Dentre estes participantes, se considerarmos ainda apenas aqueles que utilizaram MRC, o percentual de participantes com resultados satisfatórios aumenta para 50,0%.

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.

5. Participantes

Setenta laboratórios se inscreveram na 4ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Medição de pH, sendo que sessenta e nove enviaram os resultados e um apresentou problemas técnicos e devolveu o item de ensaio ao Inmetro. A numeração que consta na Tabela 6 é apenas indicativa do número de participantes no EP.

A identidade dos participantes em relação aos resultados do ensaio é confidencial, sendo conhecido apenas pelo participante e pela organização deste ensaio de proficiência, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos participantes na apresentação dos resultados neste relatório. Os participantes foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório.

Tabela 6. Participantes.

Instituição	
1.	Aferitec Comprovações Metrológicas e Comércio Ltda
2.	Allabor Laboratório de Alimentos Ltda
3.	Araxá Ambiental
4.	Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos, Contaminantes e Produtos Alcoólicos - LabTox
5.	Azevedo e Garcia Laboratório de Controle de Qualidade Ltda Metha Controle de Qualidade
6.	Bioagri Ensaios e Testes de Saneantes e Cosméticos Ltda
7.	Bioagri Laboratórios Ltda
8.	Bioensaio Análises e Consultoria Ambiental
9.	Bio-Manguinhos Laboratório de Metrologia e Validação (LAMEV)
10.	Cascardi Saneamento Básico Ltda
11.	CEDAE - Companhia Estadual de Águas e Esgotos Laboratório da Ilha do Governador
12.	Centro de Qualidade Analítica Ltda
13.	CETEC - Centro Tecnológico de Minas Gerais SAM - Setor de Medições Ambientais Laboratório de Água e Efluentes Líquidos
14.	CETESB – Cia. Ambiental do Estado de São Paulo Setor de Laboratório de Sorocaba

15.	Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Laboratório - MTTA
16.	CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia Laboratório de Química de Alimentos
17.	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo Setor de Laboratório de Cubatão
18.	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais Laboratório de Análises Minerais
19.	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Laboratório de Ensaio de Controle de Qualidade de Água e Esgoto – RGOC
20.	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Laboratório ETE Suzano
21.	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo Laboratório ETE São Miguel
22.	Companhia de Saneamento de Jundiaí LabCSJ
23.	Companhia Estadual de Águas e Esgotos Laboratório de Controle de Qualidade de Águas e Esgotos da Pavuna
24.	Companhia Estadual de Águas e Esgotos – CEDAE Laboratório Alegria
25.	Control Lab Controle de Qualidade para Laboratórios Ltda
26.	CTC - Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises
27.	Digicrom Analítica Ltda - DIGIMED
28.	Digilab Apoio Tecnológico e Comércio de Instrumentação Analítica Ltda
29.	Dinardo Miranda Laboratório de Análises Ltda ME DMLab
30.	Eco System Preservação do Meio Ambiente EPP
31.	Ecolabor Comercial Consultoria e Análises Ltda
32.	ELUS Serviços de Instrumentação Ltda ME
33.	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Laboratório de Análise de Solos, Água e Plantas - LASP
34.	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa/CTAA Laboratório de Fisiologia Pós-Colheita
35.	Evagon Calibração, Manutenção e Venda de Equipamentos Industriais Ltda Evagon Gestão Analítica
36.	Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. Laboratório de Controle de Qualidade
37.	Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Águas – PUC-RIO
38.	Faculdades Católicas Laboratório de Biocombustíveis - LABIO

39.	Fazenda Soledade Ltda
40.	Fiat Automóveis SA Laboratórios de Materiais
41.	Firemetria Consultoria, Assessoria e Apoio Técnico Ltda Firemetria Laboratório de Ensaios e Análises
42.	Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC Laboratório de Ensaios em Combustíveis
43.	Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC DEQUIM - Laboratório de Águas
44.	Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa Laboratório de Ensaios de Combustíveis – UFMG
45.	Fundação Paulista de Tecnologia e Educação Laboratório de Análise Química, Microbiológica e Controle Industrial – LACI
46.	Gero Comércio e Serviços Ltda
47.	Grandis Assessoria e Análises Ambientais Ltda
48.	Indústria e Comércio Eletro Eletrônica Gehaka Ltda GEHAKA - Laboratório de Calibração
49.	Instituto Adolfo Lutz NFQC – Núcleo de Ensaios Físicos e Químicos em Cosméticos e Saneantes
50.	Instituto de Química da UFRJ/LADETEC LAB CAL-LADETEC/IQ-UFRJ
51.	Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR Centro de Medições Industriais
52.	Instituto Nacional de Tecnologia Laboratório de Química Analítica Inorgânica
53.	LABM – Laboratório Amazile Biagioni Maia Ltda
54.	Labor Três Laboratórios e Consultoria Técnica Ltda Labor 3
55.	Laboratório Osvani Análises e Medições Ambientais Ltda
56.	Laboratórios Químicos e Metrológicos Quimlab Ltda
57.	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Ltda Laboratório de Aplicações
58.	Mettler-Toledo Indústria e Comércio Ltda
59.	MS Tecnopon Equipamentos Especiais Ltda Laboratório de Padrões Líquidos
60.	Resicontrol Soluções Ambientais SA Laboratório Resicontrol Sorocaba
61.	Saybolt – Concremat Inspeções Técnicas Ltda
62.	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial CTS Ambiental

63.	Setting Calibrações e Ensaios Ltda – EPP
64.	SFDK Laboratório de Análises de Produtos Ltda
65.	TASQA Serviços Analíticos Ltda Laboratório Ambiental – TASQA Serviços Analíticos Ltda
66.	TECMA - Tecnologia em Meio Ambiente
67.	UNESP – Campus de São José do Rio Preto Fertonani
68.	Universidade Federal de Pernambuco Laboratório de Combustíveis
69.	Visomes Comercial Metrológica Ltda EPP

Total de participantes: 69 laboratórios.

6. Referências Bibliográficas

- [1] V. Souza, I.C.S. Fraga, M.A. Getrouw, P.P. Borges, Implantação do Sistema Primário de Medição de pH na Divisão de Metrologia Química do Inmetro, III Congresso Brasileiro de Metrologia, SBM, Recife, 2003.
- [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
- [8] http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/RelatorioFinalpH_2.pdf
- [9] http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/RelFinal_pH3.pdf
- [10] ABNT NBR ISO/IEC 17043, Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência, ABNT, Rio de Janeiro, 2011.
- [11] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO, Geneva, 2005.
- [12] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3a Edição, ABNT/Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [13] P.C. Mahalanobis, On the generalised distance in statistics, Proceedings of the National Institute of Sciences of India 2 (1936) 49-55.
- [14] Y. Benjamini, Opening the Box of a Boxplot, Am. Stat. 42 (1988) 257-262.
- [15] M.B. Wilk, R. Gnanadesikan, Probability plotting methods for the analysis of data, Biometrika 55 (1968) 1-17.



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 - E-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br