

# Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Medição de pH

## 8ª Rodada



**PEP-Inmetro**

PROGRAMA DE ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA DO INMETRO



# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM MEDIÇÃO DE pH – 8ª RODADA

Período de realização: 27/12/21 a 01/07/22

## RELATÓRIO FINAL N° 003/2022

### ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro

Diretoria de Metrologia, Científica e Tecnologia - 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 E COORDENAÇÃO

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP)

Diego Soares Siqueira (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dimqt/Label)

Janaína Marques Rodrigues Caixeiro (Inmetro/Dimci/Dimqt)

Jose Ricardo Bardellini da Silva (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP) - Coordenador PEP-Inmetro

Lucas Dias Barros (Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP)

### COMITÊ TÉCNICO

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dimqt/Label)

Leonardo da Silva Pardellas (Inmetro/Dimci/Dimqt/Label)

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução .....   | 3  |
| 2. Materiais e Métodos .....  | 4  |
| 2.1. Preparação do Item de Ensaio .....                                   | 4  |
| 2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio ..... | 4  |
| 2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes .....           | 4  |
| 2.3.1. Índice 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 zeta .....  | 8  |
| 4. Confidencialidade .....  | 11 |
| 5. Conclusões .....   | 11 |
| 6. Participantes .....  | 13 |
| 7. Referências Bibliográficas .....                                       | 15 |

## **1. Introdução**

A maneira mais utilizada para se determinar o nível de acidez ou basicidade de uma solução é através da medição de pH, o qual é definido como o logaritmo negativo da atividade de íons hidrogênio. A medição de pH é uma das medições quantitativas mais frequentes e comuns em análise química, não apenas por se tratar de uma medição usualmente rápida, de baixo custo e fácil de ser realizada, mas também por ter várias áreas de aplicação, como saúde, segurança, bioquímica, geoquímica, processos industriais e monitoramento ambiental [1–3]. Medições de pH são normalmente realizadas via potenciometria, utilizando um eletrodo de vidro combinado conectado a um medidor, os quais precisam ser previamente calibrados. Neste caso, para que haja confiabilidade nos resultados das medições, uma cadeia de rastreabilidade deve ser estabelecida através de calibração com materiais de referência certificados (MRC) de soluções tampão de pH, os quais tenham sido produzidos e certificados por um instituto nacional de metrologia ou um laboratório acreditado para essa finalidade, de acordo com a norma ISO 17034 [4].

Para promover o aumento da confiabilidade e qualidade dos resultados das medições dos laboratórios, o Inmetro realiza Ensaios 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 17025 [5]. 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 medições de diferentes laboratórios, realizadas sob condições similares, e, assim, obter uma avaliação do desempenho dos laboratórios, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [6]. Os laboratórios, por sua vez, têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implementar melhorias nas diferentes atividades em que atuem, caso seja necessário.

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 item de ensaio foi produzido através da dissolução de aproximadamente 313 g de hidrogenoftalato de potássio em aproximadamente 30 kg de água desionizada (condutividade eletrolítica inferior a  $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), seguido de agitação magnética por 24 horas e envase em frascos de polietileno de alta densidade com volume aproximado de 250 mL.

### 2.2. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Os estudos do item de ensaio foram realizados de acordo com a norma ISO 17034 [4]. Todas as medições foram realizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os estudos de homogeneidade e estabilidade de curta duração não foram realizados. Neste caso, considerou-se o histórico de resultados destes estudos realizados para lotes anteriores de materiais com composição química similar. Para a caracterização e o estudo de estabilidade de longa duração, foi utilizado o método primário de medição de pH [2,3]. Para o estudo de estabilidade de longa duração, considerou-se um período de estudo que abrangeu todo o período de medição deste EP.

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

### 2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Participantes

#### 2.3.1. Índice zeta

Conforme definido no protocolo, foi selecionado o índice zeta [8,9] para a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes deste EP. O índice zeta avalia a consistência entre o resultado de medição reportado por um laboratório e o valor designado do EP, levando-se em conta a incerteza do resultado reportado e o desvio padrão do EP. O índice zeta é calculado conforme a Equação 1.

$$\zeta_i = \frac{(x_i - X)}{\sqrt{u_{x_i}^2 + u_X^2}} \quad (1)$$

Onde,

$\zeta_i$ : é o resultado do índice zeta calculado para o i-ésimo participante;

$x_i$ : é a média dos resultados das medições do i-ésimo participante;

$X$ : é o valor designado do EP, que neste caso é o valor de referência do item de ensaio determinado pelo laboratório Inmetro/Dimci/Dimqt/Label;

$u_{x_i}$ : é o valor de incerteza padrão de medição ( $k = 1$ ) do  $i$ -ésimo participante;

$u_x$ : é o desvio padrão do EP, que neste caso é o valor da incerteza padrão combinada ( $k = 1$ ) do item de ensaio determinado pelo laboratório Inmetro/Dimci/Dimqt/Label.

A interpretação do índice zeta é a seguinte:

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

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

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

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

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

Tabela 1 - Resultados dos estudos de certificação do item de ensaio (a 25 °C).

| Estudo                        | pH     | Incerteza Padrão ( $k = 1$ ) |
|-------------------------------|--------|------------------------------|
| Caracterização                | 4,0071 | 0,0011                       |
| Homogeneidade                 | ----   | 0,0004                       |
| Estabilidade de Curta Duração | ----   | 0,0006                       |
| Estabilidade de Longa Duração | ----   | 0,0004                       |

Fonte: Inmetro/Dimci/Dimqt/Label

A Tabela 2 apresenta o valor de referência do item de ensaio (valor designado do EP) e sua incerteza padrão combinada (desvio padrão do EP), obtida através das incertezas provenientes da caracterização e dos estudos de homogeneidade e estabilidade [4,10].

Tabela 2 - Valor de referência e incerteza do item de ensaio (a 25 °C).

| pH ( $X$ ) | Incerteza Padrão Combinada ( $k = 1$ ) ( $u_x$ ) |
|------------|--|
| 4,0071     | 0,0015   |

Fonte: Inmetro/Dimci/Dimqt/Label

#### 3.2. Resultados dos Participantes

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

O laboratório de código 276 desistiu da participação no EP e, por esse motivo, não enviou seu formulário de registro de resultados.

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

| Código do Participante | Alíquota 1 | Alíquota 2 | Alíquota 3 | Alíquota 4 | Alíquota 5 | Incerteza Exp. ( <i>U</i> ) | Fator de Abrang. ( <i>k</i> ) |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 007                    | 3,99       | 4,03       | 3,98       | 4,04       | 3,99       | 0,0409                      | 2,04                          |
| 021                    | 4,004      | 4,005      | 4,007      | 4,006      | 4,003      | 0,011                       | 2                             |
| 023                    | 3,985      | 3,986      | 3,99       | 3,99       | 3,988      | 0,028                       | 2                             |
| 024                    | 3,98       | 3,99       | 3,98       | 3,98       | 3,97       | 0,02                        | 2,03                          |
| 034                    | 3,99       | 3,98       | 3,99       | 4,00       | 3,98       | 0,07                        | 2                             |
| 040                    | 3,97       | 3,95       | 3,96       | 3,95       | 3,95       | 0,02                        | 2                             |
| 042                    | 3,99       | 3,99       | 3,98       | 3,98       | 3,98       | 0,03                        | 2                             |
| 052                    | 3,90       | 3,93       | 3,95       | 3,95       | 3,95       | 0,001                       | 2                             |
| 053                    | 3,97       | 3,97       | 3,98       | 3,98       | 3,98       | 0,1                         | 2                             |
| 056                    | 3,95       | 3,98       | 3,95       | 3,97       | 3,95       | 0,12                        | 2                             |
| 059                    | 3,98       | 4,01       | 4,00       | 3,99       | 4,00       | 0,3                         | 2,08                          |
| 064                    | 4,08       | 4,06       | 4,06       | 4,12       | 4,08       | 0,07                        | 2                             |
| 069                    | 4,03       | 4,04       | 4,04       | 4,05       | 4,03       | 0,02                        | 2                             |
| 071                    | 4,03       | 3,99       | 3,99       | 3,99       | 3,98       | 0,038                       | 2                             |
| 072                    | 4,10       | 4,10       | 4,08       | 4,10       | 4,08       | 0,08                        | 2                             |
| 077                    | 4,01       | 3,97       | 3,95       | 3,96       | 3,94       | 0,016                       | 2                             |
| 082                    | 3,97       | 3,99       | 4,03       | 4,02       | 4,01       | 0,046                       | 2                             |
| 085                    | 4,02       | 4,01       | 4,02       | 4,02       | 4,02       | 0,09                        | 2                             |
| 086                    | 3,972      | 3,974      | 3,968      | 3,966      | 3,967      | 0,10                        | 2                             |
| 087                    | 3,980      | 3,975      | 3,950      | 3,998      | 3,972      | 0,085                       | 2,00                          |
| 092                    | 4,16       | 4,16       | 4,17       | 4,16       | 4,17       | 0,04                        | 2                             |
| 095                    | 4,03       | 3,94       | 4,05       | 3,95       | 3,95       | 0,02                        | 2                             |
| 098                    | 4,020      | 4,019      | 4,013      | 4,021      | 4,018      | 0,03                        | 2                             |
| 102                    | 3,99       | 3,97       | 4,01       | 4,00       | 4,00       | 0,023                       | 2                             |
| 108                    | 3,96       | 3,94       | 3,95       | 3,96       | 3,96       | 1,34%                       | 1,98                          |
| 110                    | 3,96       | 3,06       | 3,97       | 3,95       | -          | 0,02                        | 2                             |
| 112                    | 3,90       | 3,92       | 3,90       | 3,94       | 3,92       | 0,05                        | 2                             |
| 116                    | 4,007      | 4,010      | 4,007      | -          | -          | 0,008                       | 2                             |
| 121                    | 3,97       | 3,94       | 3,94       | 3,93       | 3,94       | 0,11                        | 2,05                          |
| 125                    | 3,97       | 4,01       | 3,99       | 3,99       | 4,01       | 0,03                        | 2                             |
| 126                    | 4,02       | 4,01       | 3,99       | 3,99       | 3,98       | 0,092                       | 2                             |
| 127                    | 4,05       | 4,01       | 4,02       | 4,03       | 4          | 0,05                        | 2,65                          |
| 128                    | 3,99       | 3,98       | 3,98       | -          | -          | 0,016                       | 2                             |
| 130                    | 4,011      | 4,010      | 4,010      | 4,010      | 4,009      | 0,021                       | 2                             |
| 135                    | 4,02       | 4,03       | 4,00       | 4,00       | 4,00       | 0,023                       | 2                             |
| 137                    | 4,00       | 3,99       | 3,99       | 4,00       | 4,02       | 0,27                        | 2                             |

| Código do Participante | Alíquota 1 | Alíquota 2 | Alíquota 3 | Alíquota 4 | Alíquota 5 | Incerteza Exp. (U) | Fator de Abrang. (k) |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------------|----------------------|
| 140                    | 4,00       | 3,99       | 4,01       | 4,02       | 4,02       | 0,21               | 2                    |
| 146                    | 4,03       | 4,04       | 4,04       | 4,04       | 4,04       | 0,38               | 2                    |
| 149                    | 3,983      | 3,981      | 3,981      | -          | -          | 0,057              | 2                    |
| 150                    | 4          | 4,2        | 4,1        | 4          | 4          | 2%                 | 2                    |
| 151                    | 4,03       | 4,02       | 4,03       | 4,04       | 4,04       | 0,08               | 2                    |
| 161                    | 4,02       | 4,01       | 4,02       | 4,02       | 4,02       | 0,07               | 2                    |
| 168                    | 4,00       | 4,01       | 4,01       | 4,00       | 4,01       | 0,02               | 2                    |
| 171                    | 3,96       | 3,97       | 3,96       | 3,97       | 3,97       | 0,04               | 2                    |
| 172                    | 4,00       | 4,01       | 4,00       | 4,00       | 4,01       | 0,07               | 2                    |
| 178                    | 3,92       | 3,95       | 4,02       | 3,97       | 3,92       | 0,011              | 2                    |
| 184                    | 4,02       | 3,99       | 3,99       | 4,01       | 3,99       | 0,07               | 2,02                 |
| 185                    | 4,07       | 4,06       | 4,08       | 4,06       | 4,06       | 0,03               | 2,05                 |
| 188                    | 4,03       | 4,03       | 4,02       | 4,02       | 4,02       | 0,06               | 2,00                 |
| 189                    | 3,85       | 3,83       | 3,83       | 3,82       | 3,82       | 0,035              | 2                    |
| 194                    | 4,012      | 4,013      | 4,013      | 4,013      | 4,012      | 0,015              | 2                    |
| 195                    | 3,99       | 3,91       | 3,96       | 3,96       | 4,00       | 0,007              | 2                    |
| 199                    | 4,008      | 4,013      | 4,008      | 4,005      | 4,014      | 0,04               | 2                    |
| 200                    | 3,90       | 3,84       | 3,89       | 3,90       | 3,89       | 0,045              | 2,00                 |
| 201                    | 4,012      | 4,009      | 4,013      | 4,013      | 4,013      | 0,021              | 2                    |
| 217                    | 4,007      | 4,008      | 4,005      | 4,003      | 4,004      | 0,029              | 2                    |
| 220                    | 3,83       | 3,83       | 3,84       | 3,84       | 3,83       | 0,73               | 2                    |
| 222                    | 4,05       | 4,04       | 4,04       | 4,03       | 4,01       | 0,007              | 2                    |
| 225                    | 4,00       | 4,01       | 4,00       | 4,01       | 4,01       | 0,2                | 2,21                 |
| 227                    | 3,89       | 3,91       | 4,03       | 4,03       | 3,98       | 0,1149             | 2                    |
| 233                    | 3,97       | 3,96       | 3,96       | -          | -          | 0,014              | 2                    |
| 236                    | 4,02       | 4          | 4,03       | 4,03       | 4,02       | 0,052              | 2                    |
| 239                    | 4,14       | 4,15       | 4,15       | 4,16       | 4,15       | 0,009              | 2,2                  |
| 242                    | 4,05       | 4,06       | 4,05       | 4,04       | 4,06       | 0,160              | 2                    |
| 248                    | 4,008      | 4,005      | 4          | -          | -          | 0,037              | 2                    |
| 252                    | 4,01       | 4,01       | 4,01       | 4,01       | 4,01       | 0,10               | 2                    |
| 267                    | 4,07       | 4,04       | 4,04       | 4,07       | 4,07       | 0,02               | 2,05                 |
| 273                    | 3,90       | 3,91       | 3,92       | 3,92       | -          | 0,07               | 2                    |
| 277                    | 4,04       | 4,03       | 4,02       | -          | -          | 0,02               | 2,16                 |
| 278                    | 3,9        | 3,9        | 3,9        | 4          | 3,9        | 0,06               | 2                    |
| 279                    | 3,99       | 4,00       | 4,00       | 4,01       | 4,01       | 0,10               | 2                    |
| 281                    | 4,001      | 4,003      | 4,004      | -          | -          | 0,030              | 2                    |
| 283                    | 4,06       | 4,06       | 4,06       | 4,06       | 4,06       | 0,06               | 2                    |
| 289                    | 4,00       | 3,99       | 3,99       | -          | -          | 0,19               | 2,00                 |
| 291                    | 3,98       | 3,98       | 3,98       | 3,97       | 3,98       | 0,09               | 2                    |
| 292                    | 3,95       | 4,02       | 4,05       | 4,03       | 3,99       | 0,21               | 2                    |



| Código do Participante | Alíquota 1 | Alíquota 2 | Alíquota 3 | Alíquota 4 | Alíquota 5 | Incerteza Exp. (U) | Fator de Abrang. (k) |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------------|----------------------|
| 293                    | 3,96       | 3,98       | 3,97       | 3,96       | 3,97       | 0,11               | 2                    |
| 294                    | 3,92       | 3,91       | 3,94       | 3,93       | 3,92       | 0,08               | 2                    |
| 300                    | 4,00       | 4,00       | 4,01       | 4,01       | 4,01       | 0,036              | 2                    |

Fonte: Inmetro/Dimci/Dimqt/Label

### 3.2.1. Índice zeta

Pelos motivos abaixo descritos, e de acordo com a seção “Avaliação de Desempenho” do protocolo do EP, onze laboratórios não tiveram seu desempenho analisado:

- o laboratório de código 024 não forneceu informações referentes aos MRC e ao medidor/sensor de temperatura;
- o laboratório de código 069 informou um valor incorreto (zero) para a incerteza expandida referente ao medidor/sensor de temperatura;
- os laboratórios de código 077, 092, 146, 239 e 292 não informaram a incerteza expandida, e seu respectivo fator de abrangência, referente ao medidor/sensor de temperatura;
- o laboratório de código 095 informou valores incorretos para as incertezas expandidas referentes aos MRC (informou provavelmente o nível de confiança);
- o laboratório de código 110 não informou as incertezas expandidas, e seus respectivos fatores de abrangência, referentes aos MRC;
- o laboratório de código 178 não forneceu informações referentes ao medidor/sensor de temperatura;
- o laboratório de código 189 informou valores incorretos para as incertezas expandidas referentes aos MRC (informou provavelmente o valor certificado).

Os laboratórios de código 108 e 150 informaram valores de incerteza expandida de medição em porcentagem. Para esses laboratórios, foi necessário recalcular esses valores em unidades de pH para permitir o cálculo do índice zeta.

A Tabela 4 e a Figura 1 apresentam os resultados do índice zeta.

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

| Código de identificação | Índice zeta | Código de identificação | Índice zeta | Código de identificação | Índice zeta |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| 007                     | -0,05       | 125                     | -0,87       | 217                     | -0,12       |
| 021                     | -0,37       | 126                     | -0,20       | 220                     | -0,47       |
| 023                     | -1,37       | 127                     | 0,79        | 222                     | 7,06        |
| 034                     | -0,55       | 128                     | -2,92       | 225                     | -0,01       |
| 040                     | -5,05       | 130                     | 0,27        | 227                     | -0,68       |

| Código de identificação | Índice zeta |
|-------------------------|-------------|
| 042                     | -1,53       |
| 052                     | -44,97      |
| 053                     | -0,62       |
| 056                     | -0,78       |
| 059                     | -0,08       |
| 064                     | 2,08        |
| 071                     | -0,58       |
| 072                     | 2,12        |
| 082                     | -0,13       |
| 085                     | 0,24        |
| 086                     | -0,75       |
| 087                     | -0,75       |
| 098                     | 0,74        |
| 102                     | -1,13       |
| 108                     | -1,98       |
| 112                     | -3,64       |
| 116                     | 0,21        |
| 121                     | -1,18       |

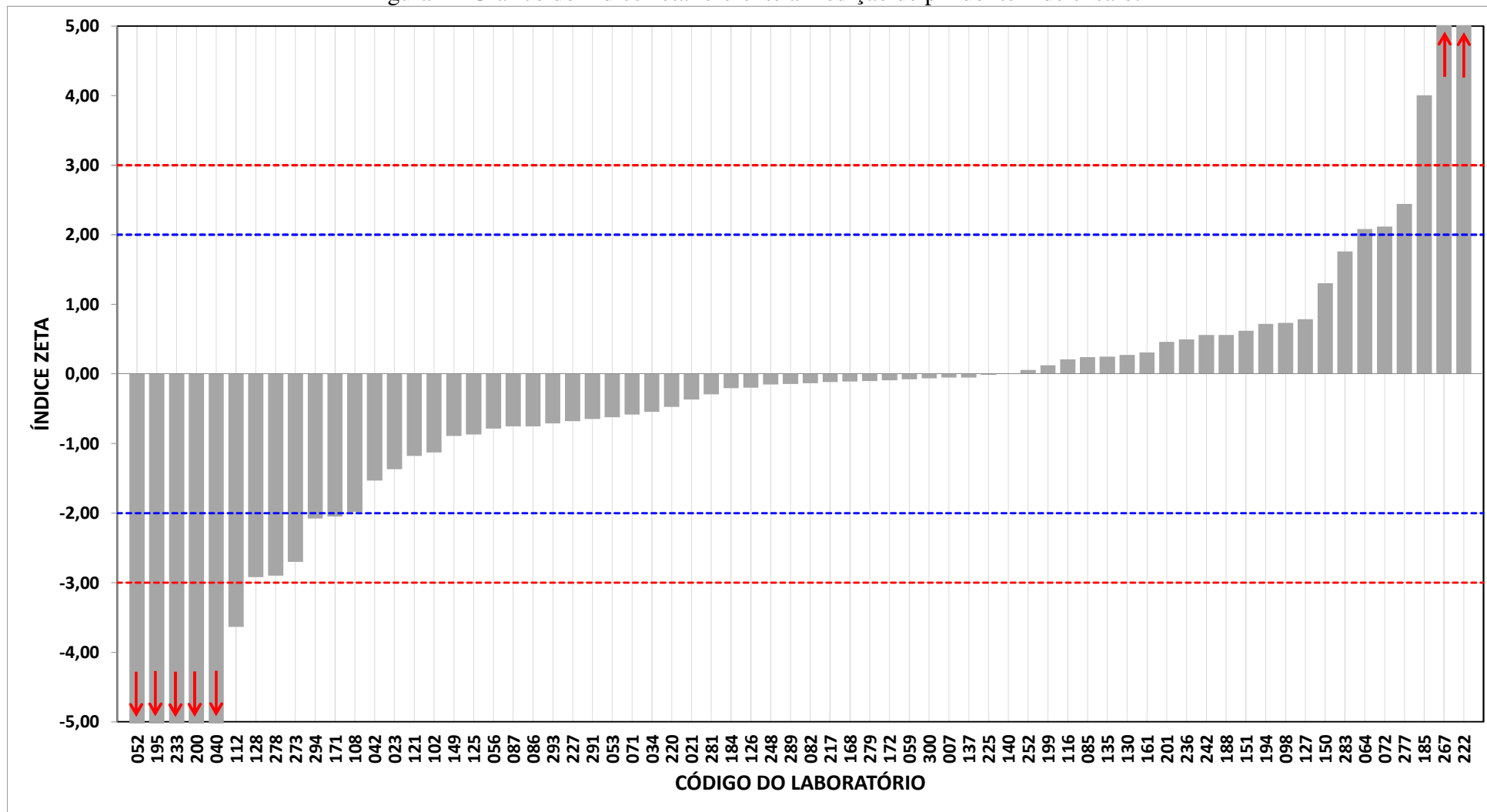
| Código de identificação | Índice zeta |
|-------------------------|-------------|
| 135                     | 0,25        |
| 137                     | -0,05       |
| 140                     | 0,01        |
| 149                     | -0,89       |
| 150                     | 1,30        |
| 151                     | 0,62        |
| 161                     | 0,31        |
| 168                     | -0,11       |
| 171                     | -2,05       |
| 172                     | -0,09       |
| 184                     | -0,20       |
| 185                     | 4,00        |
| 188                     | 0,56        |
| 194                     | 0,72        |
| 195                     | -11,32      |
| 199                     | 0,12        |
| 200                     | -5,46       |
| 201                     | 0,46        |

| Código de identificação | Índice zeta |
|-------------------------|-------------|
| 233                     | -6,11       |
| 236                     | 0,50        |
| 242                     | 0,56        |
| 248                     | -0,15       |
| 252                     | 0,06        |
| 267                     | 5,16        |
| 273                     | -2,70       |
| 277                     | 2,44        |
| 278                     | -2,90       |
| 279                     | -0,10       |
| 281                     | -0,29       |
| 283                     | 1,76        |
| 289                     | -0,14       |
| 291                     | -0,65       |
| 293                     | -0,71       |
| 294                     | -2,08       |
| 300                     | -0,06       |
| -----                   | -----       |

Fonte: Inmetro/Dimci/Dimqt/Label

- \* Resultado satisfatório
- \* Resultado questionável
- \* Resultado insatisfatório

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



Fonte: Inmetro/Dimci/Dimqt/Label

Os laboratórios de código 034, 056, 059, 064, 072, 085, 086, 087, 108, 121, 137, 140, 220, 225, 242, 252, 279, 289 e 291 possivelmente forneceram valores de incerteza de medição superestimados, com base nos resultados de medição e nas demais informações de seus formulários de registro de resultados. Um resultado de incerteza de medição superestimado pode levar a uma falsa avaliação satisfatória do desempenho de um laboratório pelo índice zeta.

Os laboratórios de código 052, 116, 125, 128, 168, 194, 195, 222, 233 e 277 possivelmente forneceram valores de incerteza de medição subestimados, com base nos resultados de medição e nas demais informações de seus formulários de registro de resultados. Um resultado de incerteza de medição subestimado pode levar a uma falsa avaliação insatisfatória do desempenho de um laboratório pelo índice zeta.

Através dos resultados do índice zeta, para os laboratórios que tiveram seu desempenho analisado, pode-se observar que:

- 9 participantes (aproximadamente 13,2%) apresentaram resultado insatisfatório, ou seja,  $|\zeta| \geq 3$ ;
- 8 participantes (aproximadamente 11,8%) apresentaram resultado questionável, ou seja,  $2,0 < |\zeta| < 3,0$ ; e
- 51 participantes (aproximadamente 75,0%) apresentaram resultado satisfatório, ou seja,  $|\zeta| \leq 2,0$ .

#### **4. Confidencialidade**

Cada participante foi identificado por código individual que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação no EP. Este código foi utilizado como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido na norma ISO 17043 [8], em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

#### **5. Conclusões**

Ao longo dos últimos anos, o Inmetro vem organizando diversos EP para medição de pH. Neste EP, que contou com a participação de 79 (setenta e nove) laboratórios, a medição foi realizada em uma solução aquosa com valor de pH de aproximadamente de 4,0 a 25 °C.

Os resultados dos laboratórios participantes deste EP foram avaliados por meio do teste estatístico índice zeta, de acordo com critérios estabelecidos previamente no protocolo do EP. Dos 68 (sessenta e oito) laboratórios que tiveram seu desempenho analisado, 75,0% apresentaram desempenho satisfatório, 11,8% apresentaram desempenho questionável e 13,2% apresentaram desempenho insatisfatório.

Recomenda-se que os laboratórios que não apresentaram desempenho satisfatório analisem criticamente sua metodologia de medição e/ou revejam o seu cálculo para a estimativa da incerteza de medição. Os principais problemas analíticos observados através dos resultados reportados foram:

- Falta de uso de banho termostático para o controle e estabilização da temperatura de medição em 25 °C, uma vez que o pH é dependente da temperatura;
- Falta de uso de MRC na calibração do sistema de medição, fornecido por um instituto nacional de metrologia ou um fabricante acreditado para a produção de MRC;
- Uso de MRC com valores de pH que não abrangem o pH do item de ensaio, o que pode levar a um erro sistemático no resultado da medição;
- Uso de MRC aparentemente vencido, de acordo com a data de validade informada;
- Uso de MRC que possui valor certificado em temperatura diferente da temperatura de medição do EP, uma vez que o pH é dependente da temperatura;
- Expressão dos resultados com número incorreto de casas decimais (inferior à resolução informada para o medidor de pH);
- Cálculo incorreto da estimativa de incerteza de medição, levando a valores de incerteza de medição superestimados ou subestimados (risco de avaliação de desempenho incorreta).

Além disso, outros problemas menores foram observados nos formulários de registro de resultados:

- Não informação da data de realização das medições;
- Utilização de ponto para a separação de casas decimais nos resultados de medição (ao invés de vírgula);
- Informação de dois MRC diferentes com o mesmo número de lote;
- Informação da resolução dos medidores igual a zero;
- Informação da pressão atmosférica em unidade diferente da solicitada (foi solicitada essa informação em Pa).

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].

## 6. Participantes

Oitenta laboratórios se inscreveram na 8ª Rodada do Ensaio de Proficiência em Medição de pH. Porém, como um laboratório desistiu da participação no EP, restaram setenta e nove laboratórios participantes. Destes, onze laboratórios não tiveram seus desempenhos analisados, por motivos diversos (veja seção 3.2.1).

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação deste EP é apresentada na Tabela 5. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

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

Tabela 5 - Participantes.

| Instituição |  |
|-------------|--|
| 1.          | Acqua Consulting Soluções Ambientais Eireli  |
| 2.          | Acqualab Laboratório e Consultoria Ambiental S/S Ltda.   |
| 3.          | Aferitec Comprovações Metrológicas e Comércio Ltda.  |
| 4.          | Água e Solo Soluções em Saneamento Ltda.   |
| 5.          | Al Sukkar Biotecnologia Industrial Ltda.   |
| 6.          | ALS Ambiental Ltda.  |
| 7.          | Centro de Qualidade Analítica Ltda.  |
| 8.          | Centro Tecnológico de Metrologia com. de Instr. Serv. Ltda.  |
| 9.          | Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Divisão de Laboratório de Cubatão                                |
| 10.         | Cetesb – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Divisão de Laboratório de Marília - EDM                          |
| 11.         | Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Divisão de Laboratório de Sorocaba                               |
| 12.         | Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Divisão de Laboratório de Taubaté - EDT                          |
| 13.         | Cia. de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - Sabesp  |
| 14.         | Companhia de Saneamento de Minas Gerais - Laboratório Regional Nordeste  |
| 15.         | Companhia de Saneamento de Minas Gerais - Laboratório Central - USPQ   |
| 16.         | Companhia de Saneamento de Minas Gerais - Laboratório Regional Sul   |
| 17.         | Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA - Laboratório Regional Vale do Aço - LRVA                             |
| 18.         | Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA – MG - Laboratório Arrudas  |
| 19.         | Companhia de Saneamento de Minas Gerais S/A - Laboratório Regional de Leopoldina                                       |
| 20.         | Control-Lab Controle de Qualidade para Laboratórios Ltda.  |
| 21.         | Control-Lab Controle de Qualidade para Laboratórios Ltda.  |
| 22.         | Controle Analítico Análises Técnicas Ltda.   |
| 23.         | Corplab Brasil Serviços Analíticos Ambientais Ltda. – Unidade Bahia  |
| 24.         | Corplab Serviços Analíticos Ambientais Ltda. - ALS Corplab Serviços Analíticos Ambientais Ltda. – Unidade Minas Gerais |
| 25.         | Digicrom Analítica Ltda. - Digimed - Laboratório RBC   |

| Instituição |   |
|-------------|---|
| 26.         | Digicrom Analítica Ltda. - Digimed - Laboratório MRC  |
| 27.         | ECOAR Monitoramento Ambiental Ltda.   |
| 28.         | ELUS Serviços de Instrumentação Eireli  |
| 29.         | EMATER/RS-Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural  |
| 30.         | ESCALA Produtos e Serviços de Calibração Ltda.  |
| 31.         | Evagon Gestão Analítica   |
| 32.         | Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa   |
| 33.         | Fundação Paulista de Tecnologia e Educação  |
| 34.         | Fundação Universidade de Caxias do Sul  |
| 35.         | FV Química Ambiental Ltda.  |
| 36.         | Geoambiente Geologia Ambiental e Poços Eireli   |
| 37.         | Gero Comércio e Serviços Ltda.  |
| 38.         | Ind. e Com. Eletro Eletrônica Gehaka Ltda.  |
| 39.         | Instituto Adolfo Lutz - Centro de Laboratório Regional Campinas III                           |
| 40.         | Instituto Adolfo Lutz - Centro de Laboratório Regional IAL de Santo André                     |
| 41.         | Instituto Adolfo Lutz - Centro de Laboratório Regional - Instituto Adolfo Lutz de Araçatuba I |
| 42.         | Instituto Adolfo Lutz - Centro de Laboratório Regional de Santos                              |
| 43.         | Instituto Adolfo Lutz - NFQC- Núcleo de Ensaio Físicos e Químicos em Cosméticos e Saneantes   |
| 44.         | Instituto de Tecnologia do Paraná   |
| 45.         | Instituto Estadual do Ambiente - INEA   |
| 46.         | Instituto Lab System de Pesquisas e Ensaio Ltda.  |
| 47.         | Itaqui Geração de Energia S.A.  |
| 48.         | João Ferreira da Cruz LCM ME  |
| 49.         | Jose Guilherme Schlapak - ME  |
| 50.         | Labcentro Análises em Alimentos e Ambiental Ltda.   |
| 51.         | Laboprime Laboratórios Ltda.  |
| 52.         | Labor Três Laboratorio e Consultoria Técnica  |
| 53.         | Laborab Análises Químicas e Biológicas Ltda.  |
| 54.         | Laboratório Central de Saúde Pública de Santa Catarina (Lacen/SC)                             |
| 55.         | Laboratorio de Metrologia Lenzi Ltda. - FILIAL RS - K&L Laboratórios de Metrologia - RS       |
| 56.         | Laboratório de Metrologia Lenzi Ltda.- K&L Laboratórios de Metrologia                         |
| 57.         | LGQ Laboratório   |
| 58.         | M Cassab Comercio e Industria Ltda.   |
| 59.         | Magma Análises Ambientais Ltda.   |
| 60.         | MEC-Q Comércio e Serviços de Metrologia Industrial Ltda. (Unidade Camaçari)                   |
| 61.         | MEC-Q Comércio e Serviços de Metrologia Industrial Ltda. (Unidade Santo André)                |
| 62.         | Mettler-Toledo Indústria e Comércio Ltda.   |
| 63.         | NSF Brasil - Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda.                           |
| 64.         | Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  |
| 65.         | Orgânica Laboratório de Análises Químicas Ltda.   |
| 66.         | Prominer Projetos Ltda.   |
| 67.         | SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Ist Ambiental                           |
| 68.         | Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial   |
| 69.         | Setng Com. Ind. e Serv. de Calibrações e Ensaio Ltda.   |
| 70.         | SGS do Brasil Ltda.   |
| 71.         | Silcon Ambiental  |
| 72.         | Solução Análises Petroquímicas  |

| Instituição |  |
|-------------|--|
| 73.         | SPR Soluções Metrológicas Ltda.                        |
| 74.         | Sylvestre Ingredientes Naturais                        |
| 75.         | TECMA - Tecnologia em Meio Ambiente                    |
| 76.         | TÜV Rheinland do Brasil Ltda.                          |
| 77.         | TÜV SÜD SFDK Laboratório de Análise de Produtos Eireli |
| 78.         | Visomes Comercial Metrológica Ltda. EPP                |
| 79.         | VWA Serviços E Consultoria Ambiental Ltda. EPP         |

Fonte: Inmetro/Dimci/Colab/GT-PEP

Total de participantes: 79.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] F.B. Gonzaga, J.C. Dias, D. Jehnert, B. Werner, K. Schräpler, L. Vyskocil, Evaluation of a compact differential cell for secondary pH measurements by a bilateral interlaboratory comparison, *Electroanalysis* 25 (2013) 1955–1959.
- [2] L.S. Pardellas, K.C. Cunha, F.B. Gonzaga, Stability studies of pH reference materials under repeated use conditions by the primary measurement method, *Anal. Bioanal. Chem.* 412 (2020) 5307–5314.
- [3] 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.
- [4] ABNT NBR ISO 17034, Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência, 2017.
- [5] ABNT NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, ABNT, Rio de Janeiro, 2017.
- [6] 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.
- [7] <https://www.gov.br/inmetro/pt-br/assuntos/metrologia-cientifica/servicos/ensaios-de-proficiencia/medicao-de-ph>
- [8] ABNT NBR ISO/IEC 17043, Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência, ABNT, Rio de Janeiro, 2011.
- [9] ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, ISO, Geneva, 2015.
- [10] Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM 2008, do BIPM*. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.



