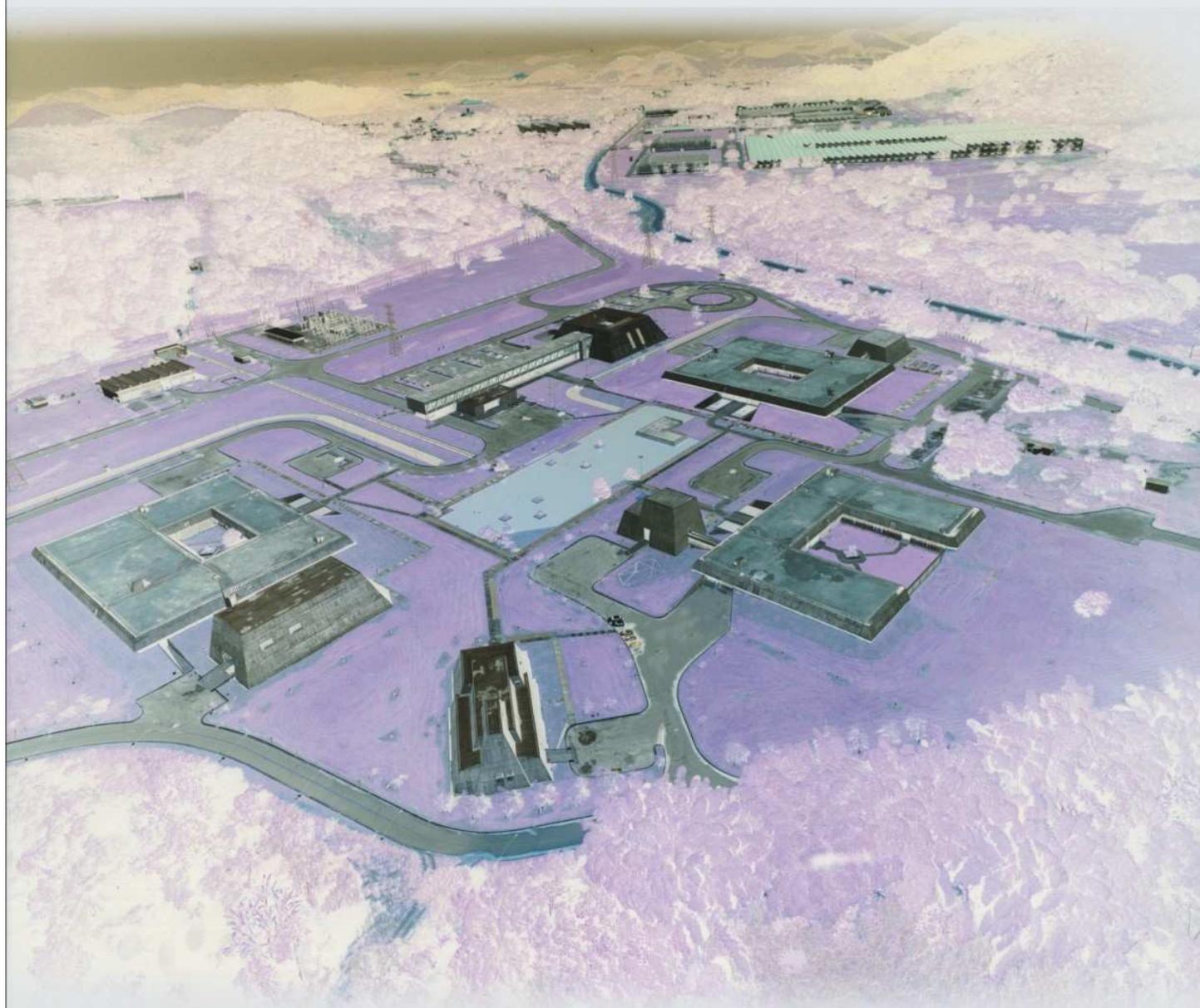


Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Condutividade
Eletrolítica - 3ª Rodada
10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$



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

3ª RODADA – 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$

RELATÓRIO FINAL – Nº 005/2011

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-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

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

Carla Matos Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dquim)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dimci/Dquim)

Isabel Cristina Serta Fraga (Inmetro/Dimci/Dquim)

Jéssica Corrêa Lopes (Inmetro/Dimci/Dquim)

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Paulo Paschoal Borges (Inmetro/Dimci/Dquim)

Sidney Pereira Sobral (Inmetro/Dimci/Dquim)

Werickson Fortunato de Carvalho Rocha (Inmetro/Dimci/Dquim)

Sumário

1. Introdução.....	02
2. Materiais e Métodos.....	03
2.1. Preparação do Item de Ensaio	03
2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio	03
2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios.....	04
2.3.1. Índice z	04
2.3.2. Erro Normalizado	05
3. Resultados e Discussões.....	05
3.1. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio	05
3.2. Resultados dos Laboratórios	07
3.2.1.Índice z	09
3.2.2. Erro Normalizado	10
3.2.3. Observações.....	11
4. Conclusão.....	14
5. Laboratórios Participantes	16
6. Referências Bibliográficas.....	18

1. Introdução

O ensaio de proficiência (EP) é uma ferramenta para a determinação do desempenho de laboratórios na execução de ensaios ou calibrações. A realização de ensaios de proficiência no País é fundamental para o aumento da credibilidade dos resultados das medições e, conseqüentemente, contribui para facilitar o comércio internacional e prevenir barreiras técnicas.

Afinado com as políticas públicas de apoio à indústria brasileira, que visa maior competitividade e melhor qualidade de seus produtos e seguindo as diretrizes da Norma ABNT ISO/IEC 17043:2010, o Inmetro realiza o EP em Condutividade Eletrolítica, 3ª rodada.

A definição de condutividade eletrolítica é baseada na medição da quantidade de cargas transportadas pelos íons presentes em uma solução [1]. Além disso, é um parâmetro essencial na determinação da pureza da água, matéria-prima usada principalmente nas indústrias farmacêuticas (produção de vacinas, medicamentos, entre outros) e alimentícias, mais especificamente as de bebidas (água mineral, refrigerantes, cervejas, etc.), bem como é um dos parâmetros estipulados em Normas nacionais e internacionais para a avaliação da qualidade de etanol combustível [2].

A faixa de valor da condutividade eletrolítica definida neste EP foi de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, a qual é apropriada para a determinação da pureza da água, sendo assim é extremamente necessário que os resultados destas medições sejam obtidos com confiabilidade e rastreabilidade metrológica [3]. Pois, quanto mais conhecidas forem as informações técnicas da pureza da água, maior será a confiabilidade na qualidade dos produtos que são injetáveis e consumíveis pelo cidadão.

Um EP compreende a organização, o desempenho e a avaliação de ensaios nos mesmos itens ou em itens de ensaio similares, por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições predeterminadas. Além disso, podem ser destacados os seguintes objetivos nesse EP: a) avaliar o desempenho de laboratórios na medição de condutividade eletrolítica na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$; b) monitorar o desempenho contínuo dos laboratórios em medições de condutividade eletrolítica; e c) identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza.

O presente relatório tem por finalidade apresentar os resultados da avaliação do desempenho dos laboratórios participantes do EP em Condutividade Eletrolítica – 3ª rodada, bem como os estudos realizados de homogeneidade, estabilidade e caracterização, na temperatura de 25,0 °C, da solução de condutividade eletrolítica, denominada de item de ensaio e usada no EP, ora proposto.

Nesse 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.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação do Item de Ensaio

Foram preparados 40 L de solução aquosa de condutividade eletrolítica com valor nominal na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Para isso, foi utilizado ácido clorídrico concentrado (HCl) (Merck, *Suprapur*, de pureza 31,2%), o qual foi diluído em água desionizada (Tipo 1) proveniente de um sistema de purificação (Millipore), cujo valor de condutividade foi de 0,054 $\mu\text{S cm}^{-1}$. O ácido clorídrico foi pesado dentro de um frasco de vidro pequeno em uma balança (Mettler Toledo, modelo AG285, de resolução 0,00001 g) e transferido para um recipiente de vidro de 40 L e, em seguida, foi adicionada gravimetricamente a água ao recipiente de vidro, utilizando-se para pesagem uma balança (Sartorius, modelo LA 64001S, de resolução 0,1 g). A solução foi homogeneizada utilizando um agitador de barra teflon magnética, no recipiente de 40 L, por 2 dias. Durante a homogeneização, o recipiente de vidro foi hermeticamente fechado. Após a homogeneização, toda a solução foi envasada em garrafas de vidro borossilicato 3.3 de 250 mL (tipo Boeco) previamente lavadas e secas em estufa. Após cada envase, os frascos foram etiquetados, fechados com tampa de rosca, lacrados (com plástico Parafilm[®]) e armazenados em laboratório, na temperatura de (20,0 \pm 2,0) $^{\circ}\text{C}$.

2.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

Os estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização do item de ensaio foram realizados durante o período das medições deste EP, onde foram selecionadas 20 garrafas numeradas aleatoriamente e estocadas em laboratório. Mais informações sobre esses estudos podem ser encontradas em relatórios de EP realizados anteriormente pelo Inmetro [4, 5, 6, 7].

Nos estudos de homogeneidade e estabilidade foram usados um medidor de condutividade eletrolítica (Metrohm, modelo 712) acoplado com uma célula de condutividade eletrolítica platinizada de 0,850 cm^{-1} (Metrohm, modelo 6.0901.110), 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 termostatizado (Lauda), além disso as soluções medidas foram homogeneizadas com agitação magnética. Foi usado o material de referência certificado (MRC) de condutividade eletrolítica com valor nominal de 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$, do Inmetro, para a verificação intermediária do conjunto medidor/célula de condutividade. Para a identificação de valores dispersos ou *outliers* entre os resultados obtidos, foi utilizado o Teste de Grubbs [8]. Ambos os estudos foram realizados de acordo com a *ISO Guide 35* [9].

Para a caracterização do item de ensaio, foi utilizado o Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica do Label/Dquim/Inmetro, cuja metodologia de medição encontra-se publicada [1]. Foram usadas 2 garrafas do item de ensaio para este estudo com 3 replicatas de medições em cada garrafa (alíquotas diferentes).

No estudo de homogeneidade foram selecionadas aleatoriamente 10 garrafas que foram analisadas em 3 replicatas, totalizando 30 medições. Os testes estatísticos foram realizados de acordo com a *ISO Guide 35* [9] que recomenda a utilização da análise da variância (ANOVA) com fator único, para estimar a homogeneidade de uma amostragem.

Para o estudo de estabilidade foi utilizado o modelo clássico [9], no qual 6 garrafas do lote foram selecionadas e ficaram armazenadas no mesmo laboratório. Em períodos de tempo preestabelecidos (0, 2, 4, 6, 8 e 12 semanas), a determinação da condutividade eletrolítica de uma garrafa foi realizada com 5 replicatas de medições (alíquotas diferentes). A avaliação estatística dos resultados foi realizada por meio de regressão linear da média das replicatas em função do tempo de armazenagem [9].

2.3. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios

2.3.1. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi aplicado o índice z (z-score) [8,10,11]. Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório 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 de referência. O índice z para este EP foi calculado conforme a Equação 1.

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

Onde:

y_{ref} é o valor de condutividade eletrolítica de referência, designado pelo Label/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio da medição de condutividade eletrolítica de um laboratório específico i;

s é o valor de incerteza padrão combinada do valor de condutividade eletrolítica de referência.

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

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

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

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

2.3.2. Erro Normalizado

O erro normalizado foi utilizado para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza expandida de medição do seu resultado e seu respectivo fator de abrangência (k), os quais eram opcionais. Similar ao índice z , tal parâmetro serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência, mas levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas de medição [12]. O erro normalizado foi calculado neste EP com o uso da Equação 2.

$$En_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (2)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de condutividade eletrolítica de referência, designado pelo Label/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio da medição de condutividade eletrolítica de um laboratório específico i ;

U_{ref} é o valor de incerteza expandida do valor de condutividade eletrolítica de referência;

U_i é o valor de incerteza expandida informado por um laboratório específico i .

A interpretação do erro normalizado é apresentada a seguir:

$|En| \leq 1$ - Resultado Satisfatório;

$|En| > 1$ - Resultado Insatisfatório.

3. Resultados e Discussões

3.1. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

A Tabela 1 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de homogeneidade do lote do item de ensaio. Como pode ser observado, o valor de $F_{calculado}$ é menor que o de $F_{tabelado}$ para 95% de confiança, indicando que os resultados das medições não apresentaram variação significativa entre si e que, portanto, o lote do item de ensaio é homogêneo. Os dados da média quadrática e número de graus de liberdade foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade da amostra.

Tabela 1. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade do lote do item de ensaio.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	Valor de p	F _{tabelado}
Entre grupos	0,01326	9	0,00147	0,52389	0,83854	2,45628
Dentro dos grupos	0,05063	18	0,00281			
Total	0,06390	27				

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes do estudo de estabilidade são mostrados na Tabela 2. Como pode ser observado, o valor de p calculado para o fator tempo foi maior do que 0,05, demonstrando que não houve diferença significativa entre os valores das medições de condutividade eletrolítica e que, desta forma, o lote do item de ensaio foi considerado estável na temperatura de $(20,0 \pm 2,0)$ °C durante o tempo de estudo.

Tabela 2. Regressão linear da estabilidade do lote do item de ensaio a $(20,0 \pm 2,0)$ °C.

	Coefficiente	Erro padrão	t _{calculado}	Valor de p
Interseção	51,960029	0,230076	225,838577	$2,30623 \times 10^{-9}$
Semana	-0,016443	0,034685	-0,474059	0,660176

A Tabela 3 apresenta o valor de condutividade eletrolítica de referência (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida [12] (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), na temperatura de 25,0 °C, para o item de ensaio deste EP.

Tabela 3. Estudos de certificação, valor de condutividade eletrolítica de referência, incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Condutividade eletrolítica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Incerteza combinada (u_{comb})	
Caracterização	51,10	0,07	
Homogeneidade		0,02	
Estabilidade		0,45	
	Condutividade eletrolítica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Incerteza combinada (u_{comb})	Incerteza expandida ($k = 2$)
Valor de Referência (25,0 °C)	51,10	0,46	0,91

3.2. Resultados dos Laboratórios

Os resultados das medições de condutividade eletrolítica enviados pelos 26 (vinte e seis) laboratórios participantes desse EP estão apresentados na Tabela 4. **Cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação.**

Tabela 4. Resultados das medições de condutividade eletrolítica dos laboratórios participantes.

Código do laboratório	RESULTADOS ($\mu\text{S cm}^{-1}$)				
	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5
02	51,4	51,5	51,5	51,6	51,4
03	39,3	40,3	39,3	39,8	39,8
13	55,9	55,8	56,6	56,8	56,9
15	49,01	49	48,24	49,12	48,74
21	50,4	50,7	51,4	51,2	51,0
28	46,7	46,4	46,2	46,0	45,7
29	46,77	48,30	46,70	45,63	46,85
30	37,00	36,87	36,57	38,73	36,78
32	50,3	50,3	51,0	49,7	50,3
34	49,15	49,59	48,83	49,41	49,36
38	46,3	46,5	47,1	47,8	47
39	48,9	49,3	49,6	49,8	49,1
41	50,0	50,5	50,3	50,4	50,1
48	68,400	67,000	68,200	66,900	66,400
50	44,4	47,8	45,8	48,2	46,2
51	45,88	45,56	45,44	45,41	45,22
54	43,9	44,3	44,5	44,7	45,1
55	43,3	43,4	43,3	43,3	43,4
68	47,1	48,3	47,4	47,7	48
74	46,4	46,5	46,6	46,7	46,4
77	48,50	51,50	49,50	48,50	50,90
78	50,89	48,77	48,78	48,76	50,81
86	44,1	44,3	44,2	44,3	44,2
87	37,41	38,71	38,76	37,49	39,48
95	50,4	50,6	50,3	50,5	50,8
98	51,4	52,4	51,3	51,6	51,1

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante.

A Figura 1 mostra graficamente as médias (representada por um ponto) e os desvios padrão (representada por um segmento de reta) dos resultados reportados pelos laboratórios (Tabela 4). O valor de referência de condutividade eletrolítica é representado por uma linha contínua de cor preta e cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação. A linha contínua de cor cinza representa a dispersão do valor de referência com relação à incerteza combinada ($Ref \pm u_{comb}$), a linha contínua de cor azul representa a dispersão do valor de referência com a relação a 2 vezes a incerteza combinada ($Ref \pm 2u_{comb}$) e a linha contínua de cor vermelha, a dispersão do valor de referência com a relação a 3 vezes a incerteza combinada ($Ref \pm 3u_{comb}$).

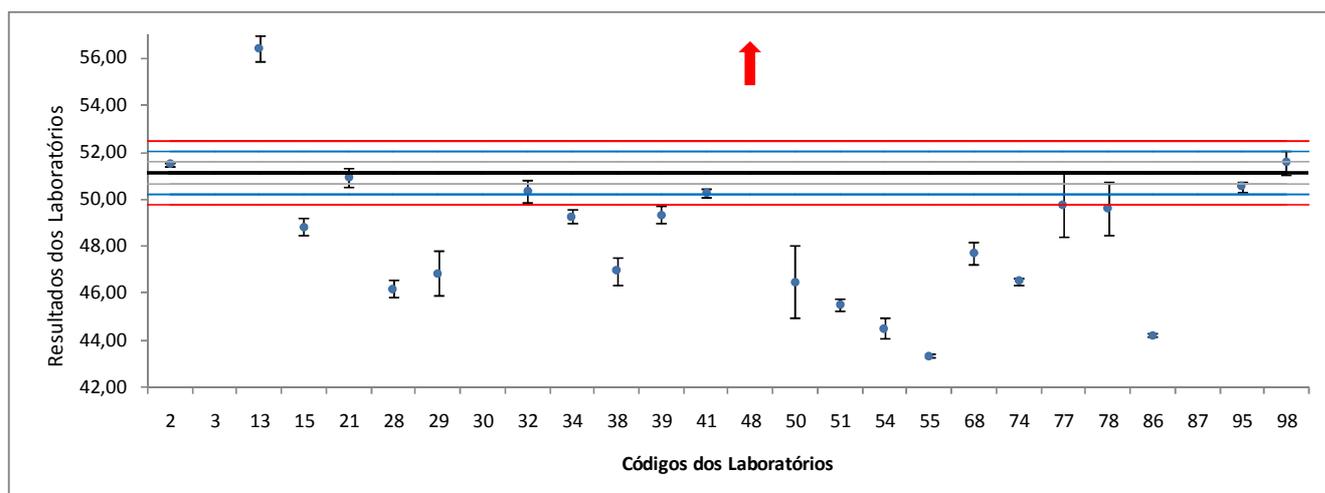


Figura 1. Resultados enviados pelos laboratórios participantes do EP.

Por meio do gráfico apresentado na Figura 1, pode-se observar que:

- 3 (três) laboratórios apresentaram resultados médios no intervalo entre 50,64 e 51,56 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), isto é, $Ref \pm 1u_{comb}$, delimitada pelas linhas cinzas do gráfico;
- 3 (três) laboratórios apresentaram resultados médios no intervalo entre 50,18 e 52,02 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), isto é, $Ref \pm 2u_{comb}$, delimitada pelas linhas azuis do gráfico (excluindo-se a faixa delimitada pelas linhas cinzas);
- 1 (um) laboratório apresentou resultado médio no intervalo entre 49,72 e 52,48 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), isto é, $Ref \pm 3u_{comb}$, delimitada pelas linhas vermelhas do gráfico (excluindo-se a faixa delimitada pelas linhas azuis); e
- 19 (dezenove) laboratórios apresentaram valores médios fora do intervalo delimitado pelas linhas vermelhas.

3.2.1. Índice z

Com a finalidade de avaliar o desempenho dos laboratórios, foram calculados os valores de índice z, os quais podem ser verificados tanto na Tabela 5 como, graficamente, na Figura 2.

Tabela 5. Resultados do índice z referente à medição de condutividade eletrolítica.

Código do Laboratório	Índice z	Código do Laboratório	Índice z
02	0,8	48	35,4**
03	-24,8**	50	-10,0**
13	11,5**	51	-12,2**
15	-5,0**	54	-14,3**
21	-0,3	55	-16,9**
28	-10,7**	68	-7,4**
29	-9,2**	74	-10,0**
30	-30,2**	77	-2,9*
32	-1,7	78	-3,3**
34	-4,0**	86	-15,0**
38	-9,0**	87	-27,7**
39	-3,8**	95	-1,3
41	-1,8	98	1,0

* resultado questionável

** resultado insatisfatório

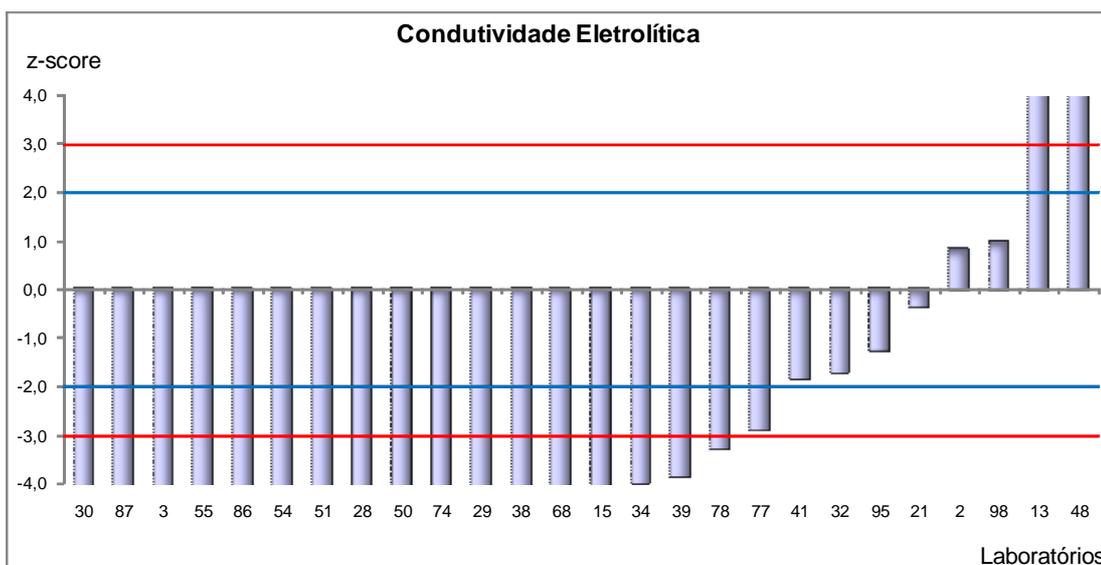


Figura 2. Gráfico de desempenho pelo índice z.

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

- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 1 (um) laboratório apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 19 (dezenove) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

3.2.2. Erro Normalizado

Para os laboratórios que informaram as incertezas de medição de seus resultados e os fatores de abrangência, também foram avaliados o desempenho de cada um deles através do cálculo do erro normalizado. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 6 bem como, graficamente, na Figura 3.

Tabela 6. Resultados do erro normalizado referente à medição de condutividade eletrolítica.

Código do Laboratório	Erro normalizado	Código do Laboratório	Erro normalizado
02	0,2	48	2,3*
03	-4,5*	50	-1,4*
13	10,2*	51	-0,6
15	-1,0	54	---
21	-0,1	55	-1,0
28	-1,9*	68	-22,7*
29	-3,9*	74	-1,2*
30	-4,5*	77	-0,3
32	-0,3	78	-0,4
34	-5,0*	86	-3,4*
38	---	87	-10,0*
39	-2,2*	95	-1,9*
41	-2,1*	98	0,2

* resultado insatisfatório

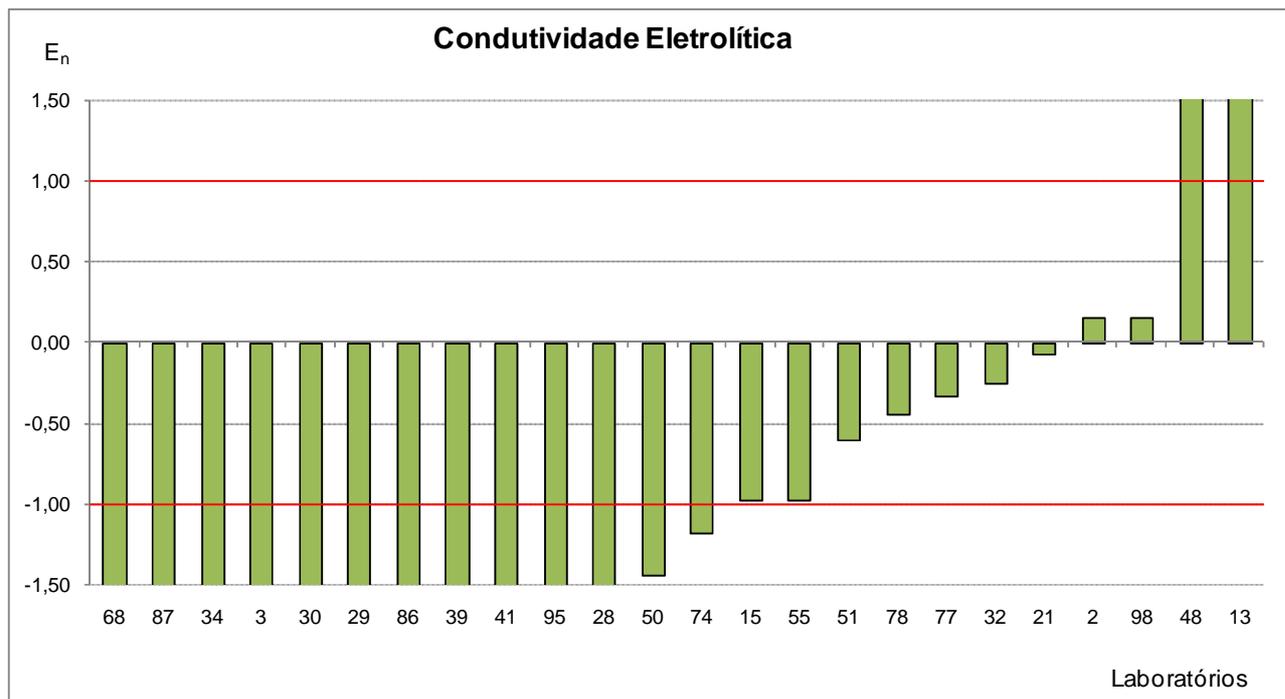


Figura 3. Gráfico de desempenho pelo erro normalizado.

Por meio da análise dos gráficos de erro normalizado, pode-se observar que:

- 9 (nove) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|En| \leq 1$; e
- 15 (quinze) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|En| > 1$.
- 2 (dois) laboratórios não informaram a incerteza de medição de seus resultados e o fator de abrangência.

3.2.3. Observações

Embora a introdução de textos explicativos sobre o preenchimento de todos os campos do formulário de registro de resultados tivesse como princípio o de auxiliar os laboratórios, foram observadas informações incorretas/inadequadas registradas pelos laboratórios participantes em seus formulários, bem como a falta de algumas informações, conforme detalhado a seguir:

Problema observado: informações incorretas do medidor de condutividade eletrolítica.

Detalhamento: uso incorreto da resolução do medidor de condutividade eletrolítica; pois o equipamento possui resolução com 3 casas decimais (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e resultados de medição foram registrados com 2 casas decimais.

Comentários: o laboratório deve rever o uso correto da resolução dos equipamentos do laboratório, uma vez que os resultados registrados podem ser equivocados em relação aos que foram realmente lidos durante a realização das medições.

Problema observado: informações incorretas sobre a constante de célula de condutividade.

Detalhamento: um laboratório registrou o valor da constante da célula de condutividade igual a $5,774 \text{ cm}^{-1}$, descrita no registro de resultados, sendo que o valor nominal dessa constante de célula, pela sua identificação (modelo e fabricante) é $0,57 \text{ cm}^{-1}$.

Comentários: o laboratório deve realizar a conferência dos dados rotineiramente, além de ser feita uma análise crítica de seus dados registrados, pois consequentemente os dados registrados digitados com erro podem acarretar resultados que não condizem com os que são realmente obtidos e isso pode impactar em qualquer área de aplicação, seja ela de pesquisa ou de produção.

Problema observado: medições de condutividade eletrolítica sem o uso de banho termostático.

Detalhamento: dos 26 (vinte e seis) laboratórios participantes desse EP somente 10 (dez) laboratórios usaram um banho termostático nas medições de condutividade eletrolítica.

Comentários: o valor da condutividade eletrolítica é influenciado fortemente com a variação da temperatura, por isso é necessário o uso de um banho com controle de temperatura durante a execução de sua medição, bem como o controle e registro da temperatura da solução que está sendo analisada.

Problema observado: preenchimento incorreto do registro de resultados.

Detalhamento: alguns laboratórios não preencheram o campo dos equipamentos (modelo, fabricante e resolução) usados nas medições de condutividade eletrolítica, tais como, banho termostático e sensor de temperatura, nem os campos referentes às condições ambientais, nem o valor da estimativa de incerteza da medição da condutividade eletrolítica. Além disso, um dos laboratórios participantes desse EP não informou nem a solução padrão de condutividade eletrolítica que foi usada.

Comentários: o laboratório deveria preencher o formulário de resultados com todas as informações nele requisitadas, pois além do laboratório ter acordado em atender aos requisitos do provedor ao se inscrever neste EP, tais informações são importantes para o provedor avaliar o processo de medição do laboratório. Recomenda-se utilizar um banho termostático nas medições de condutividade eletrolítica, bem como um sensor de temperatura imerso na célula de medição, de forma a monitorar a temperatura e mantê-la constante durante as medições. Os medidores de condutividade e sensores de temperatura devem estar devidamente calibrados, sendo os valores de incerteza informados nos certificados de calibração. Deve-se ter conhecimento da incerteza do valor de condutividade de um MRC empregado na verificação intermediária do medidor de

condutividade. Tal valor é comumente informado no certificado que acompanha o MRC. O conhecimento de todas as fontes de incerteza permite uma melhor avaliação da incerteza de medição. Recomenda-se a monitoração contínua da temperatura, pressão atmosférica e umidade do laboratório, uma vez que tais parâmetros podem influenciar os resultados das medições de condutividade eletrolítica.

Problema observado: informações incorretas sobre a solução padrão de condutividade (material de referência certificado (MRC)).

Detalhamento: preenchimento no campo da solução padrão de condutividade (material de referência certificado) com valores nominais (25; 50; 146 e 1408 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e no campo de leitura dessa solução foi registrado esse mesmo valor e não o valor de condutividade realmente lido após a calibração do equipamento. Além disso, alguns registros de resultados constavam as datas do padrão de condutividade com a validade vencida. Vale ressaltar que um laboratório usou um MRC de etanol combustível com valor de condutividade eletrolítica de 1,006 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para calibrar o equipamento de medição e os resultados das medições foram expressos com uma casa decimal.

Comentários: o laboratório deve realizar um treinamento técnico para maiores esclarecimentos do uso de um MRC, que uma das finalidades é a de calibração de um equipamento ou a comparação de um resultado com outro, de como interpretar em um certificado a diferença entre o valor nominal e o valor certificado, de como controlar a data de validade, além de como selecionar o MRC apropriado para um determinado fim, por exemplo, verificar a matriz da solução do MRC e o valor o mais próximo da faixa de medição da amostra que será determinada.

Problema observado: informações incorretas da rastreabilidade metrológica da solução padrão de condutividade (material de referência certificado (MRC)).

Detalhamento: alguns laboratórios não utilizaram solução padrão de condutividade (MRC) com rastreabilidade metrológica e sim materiais de referência descritos com rastreabilidade metrológica ao NIST e ao PTB; outros só como material de referência, além de um laboratório ter usado um MRC proveniente de um sal de cloreto de potássio (KCl) e não ter descrito mais nenhuma informação.

Comentários: um resultado de medição deve ser emitido com confiabilidade e rastreabilidade metrológica, pois qualquer resultado de análise sem estes requisitos pode impactar seriamente na tomada de decisão.

Problema observado: informações incorretas sobre a pressão atmosférica.

Detalhamento: valores não expressos em Pascal (unidade do Sistema Internacional de Unidades).

Comentários: foi solicitado o registro da pressão atmosférica em Pascal, cujo valor é de aproximadamente 101.325 Pa em nível do mar.

Problema observado: informações incorretas sobre o preenchimento do valor de incerteza da solução padrão de condutividade.

Detalhamento: dois laboratórios preencheram o campo destinado à incerteza expandida ($k = 2$) da solução padrão de condutividade utilizando dois valores (um deles utilizando ponto no lugar de vírgula): **1.02 +- 0.05 e 1,02 ± 0,10 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$** ; enquanto que não preencheram corretamente o campo destinado ao valor certificado de condutividade da solução padrão, que constam na parte de dados da calibração do medidor de condutividade (verificação intermediária).

Comentários: parece que os laboratórios informaram tanto o valor certificado de condutividade da solução padrão quanto sua incerteza expandida no campo destinado apenas à incerteza. O correto seria, por exemplo, ter informado o valor de 1,02 no campo destinado ao valor certificado de condutividade da solução padrão e o valor de 0,10 no campo destinado à incerteza expandida da solução padrão.

Problema observado: valores de incerteza expandida de medição superestimados.

Detalhamento: alguns laboratórios apresentaram valores de incerteza de medição que parecem estar superestimados quando se observa aos valores de incerteza informados pelos próprios laboratórios para o medidor de condutividade e/ou para o MRC empregado na verificação intermediária do medidor.

Comentários: é recomendável que os laboratórios realizem um treinamento técnico com seus analistas sobre como expressar um valor de estimativa de incerteza de uma medição e ainda, orientem na consulta de referências bibliográficas pertinentes para esta finalidade. Além disso, os valores de incerteza de medição para alguns resultados podem estar superestimados, pois são superiores aos valores de incerteza informados pelos próprios laboratórios para o medidor de condutividade e/ou para o MRC empregado na verificação intermediária do medidor, indicando que o cálculo de incerteza necessita ser revisado. Os laboratórios devem estimar a sua incerteza de medição contemplando todas as fontes de incertezas conhecidas e que possam influenciar o resultado de sua medição [12].

4. Conclusão

Ao longo dos últimos anos o Inmetro vem organizando Ensaio de Proficiência para a medição de condutividade eletrolítica, sendo que dos anteriores, um foi para realizar esta medição em solução de etanol combustível e três foram para soluções aquosas. Para a 3ª rodada deste EP a medição foi feita em uma solução aquosa com valor de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Neste EP houve a participação de 26 (vinte e seis) laboratórios e os resultados do desempenho destes laboratórios foram avaliados e calculados por dois testes estatísticos, o índice z e o erro normalizado. Pelo cálculo do índice z, 23% dos laboratórios apresentaram um desempenho

satisfatório, 3,8% apresentaram resultados questionáveis e 73% apresentaram resultados insatisfatórios, enquanto que pelo cálculo do erro normalizado, 37,5% dos laboratórios obtiveram desempenho satisfatório e 62,5% desempenho insatisfatório.

Vale ressaltar que pela avaliação de desempenho do índice z, os laboratórios de códigos PEP6.3/15, PEP6.3/51, PEP6.3/55 e PEP6.3/78 obtiveram resultados insatisfatórios, enquanto que no cálculo do erro normalizado ambos os laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que foi possível realizar esse último cálculo porque os laboratórios enviaram a estimativa de incerteza de medição com o fator de abrangência, retificando assim a sua importância em qualquer emissão de resultados de medição.

Cabe aos laboratórios participantes deste EP avaliar seu resultado e realizar uma análise crítica de seu desempenho, tendo em vista que os principais pontos de melhoria foram enfatizados nas observações (item 3.2.3). Dois cuidados analíticos principais devem ser considerados na execução das medições de condutividade eletrolítica, um está relacionado com o material de referência certificado (MRC) que é usado na calibração do medidor de condutividade e o outro é com a temperatura de medição. Um MRC antes de ser usado, deve ser avaliado quanto à rastreabilidade metrológica, prazo de validade, possuir valor próximo ao do valor esperado. Além disso, no momento da calibração/verificação do equipamento de medição, o analista deve informar no equipamento o valor correto do MRC, o que consta no certificado e não o valor nominal do MRC. 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 termostático e um termômetro ou Pt-100 calibrados são necessários para uma correta medição de condutividade, destacando-se a necessidade da repetitividade nas medições.

É relevante destacar neste EP, em relação aos outros realizados anteriormente [4,5,6,7], que quase todos laboratórios enviaram os resultados de condutividade eletrolítica com os valores das respectivas estimativas de incerteza de medição.

Portanto, a participação dos laboratórios em exercícios de EP é uma forma de aperfeiçoamento e proporciona uma ferramenta para monitorar seus procedimentos de análises rotineiros, visando demonstrar controle sobre suas medições, o que contribui para garantir a melhoria da qualidade de seus resultados e a confiabilidade metrológica de suas medições.

5. Laboratórios Participantes

Foram inscritos 26 (vinte e seis) laboratórios neste EP, a lista dos laboratórios participantes está apresentada na Tabela 7. A numeração que consta na Tabela 7 é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 7. Laboratórios participantes no EP em condutividade eletrolítica.

Instituição	
1.	Acqualab Laboratório e Consultoria Ambiental
2.	Aferitec Comprovações Metrológicas e Comércio Ltda
3.	CTC – Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises – CTC
4.	Digicrom Analítica Ltda Laboratório DIGIMED
5.	Ecolabor Comercial Consultoria e Análise Ltda
6.	Elus Serviços de Instrumentação Ltda ME
7.	Evagon Gestão Analítica
8.	Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Águas – PUC-RIO
9	Faculdades Católicas Laboratório de BioCombustíveis - LABIO
10	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC Laboratório de Águas e Efluentes Líquidos
11	Fundação Educacional de Criciúma – FUCRI Laboratório de Águas e Efluentes – Iparque/IPAT
12	FUNPAR – Fundação da Universidade Federal do Paraná LACAUT ETs – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
13	Grandis Assessoria e Análises Ambientais Ltda
14	Hexis Científica S/A

15	Ind. Com. Eletro Eletrônica Gehaka Ltda Gehaka - Laboratório de Metrologia
16	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A – IPT Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
17	Instituto de Tecnologia de Alimentos Laboratório CTC/ITAL
18	KN Waagen Balanças Ltda Laboratório Metrológico
19	Laboratório Osvani Análises e Medições Ambientais Ltda
20	Laboratórios Químicos e Metrológicos Quimlab Ltda Laboratório QUIMLAB
21	Metrohm Pensalab Instrumentação Analítica Ltda Laboratório de Metrologia Metrohm Pensalab
22	QMC Saneamento EPP Laboratório Eletroquímica
23	Qualitylab Consultoria em Química Ltda
24	Tecnologia em Meio Ambiente Ltda – TECMA
25	Visomes Comercial Metrológica Ltda. Visomes Metrologia
26	Yokogawa América do Sul Ltda Laboratório de Metrologia Yokogawa

6. Referências Bibliográficas

- [1] Fraga, I. C. S., Borges, P. P., Marques, B. S. R., Junior. W. B. S., Ribeiro, C. M., Sobral, S. P., Lopes, J. C., Dias, J. C. Souza, V. “Implantação do Sistema Primário de Medição de Condutividade Eletrolítica no Inmetro” – CD do Enqualab 2008, São Paulo, 2008.
- [2] Resolução da ANP N° 36 de 06/12/2005 para especificação do álcool combustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.
- [3] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). 1ª Edição Brasileira. Rio de Janeiro, 2009.
- [4] http://www.quimlab.com.br/eventos/relat_forum_inmetro.pdf
- [5] http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/Rel_%201rodada_Condutividade.pdf
- [6] http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/Rel_2rodada_Condutividade.pdf
- [7] <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestras/palestraAlcoolEtilico/RelatorioAlcoolEtilico.pdf>
- [8] ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- [9] ISO *Guide 35 – Reference materials – General and statistical principles for certification*, 3rd edition, 2006.
- [10] Thompson, M., Ellison, S. L. e Wood, R., “The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories”, *Pure Appl. Chem.*, 78, pp. 145-196, 2006.
- [11] ISO/IEC 17043, “Conformity assessment — General requirements for proficiency testing”, 2010.
- [12] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.