

ATIVIDADES DO INMETRO VISANDO À CONFIABILIDADE DAS MEDIÇÕES DE CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

*I. C. S. Fraga*¹, *M. A. Getrouw*¹, *P. P. Borges*¹, *P.R.G. Couto*¹, *R. S. Couto*¹, *A. P. Ordine*¹,
*J. C. Damasceno*¹, *R. M. H. Borges*¹

¹ Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro, Diretoria de Metrologia Científica e Industrial – Dimci, Divisão de Metrologia Química – Dquim, Av. Nossa Senhora das Graças 50 - Prédio 4 - Xerém - Duque de Caxias, CEP 25250-020, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

Resumo: Medições de condutividade eletrolítica em soluções aquosas são importantes, porque fornecem informação valiosa sobre a qualidade das soluções e em particular da água, matéria-prima de inúmeros produtos das indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia, entre outras. Existem vários requisitos aos quais essas medições devem atender, entre os quais: ser rastreáveis a padrões de trabalho, secundários ou terciários, ter sua incerteza de medição declarada e seu método analítico devidamente validado. Neste artigo serão discutidas as realizações da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro visando à confiabilidade das medições de condutividade eletrolítica em soluções aquosas diluídas. As principais atividades focalizadas serão: a participação do Inmetro na comparação internacional CCQM-P47, que consistiu na determinação da condutividade eletrolítica de soluções com valores nominais iguais a $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, obtendo-se valores de medição de $(499,30 \pm 0,74) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $(48,95 \pm 0,59) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, com erros experimentais de 0,028% e 1,6%, respectivamente, em relação aos valores de referência da comparação; a produção de material de referência de trabalho para medições da condutividade eletrolítica de $(1422,90 \pm 0,70) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a organização de um ensaio de proficiência.

Palavras chave: condutividade eletrolítica, incerteza de medição e material de referência.

1. INTRODUÇÃO

A medição da condutividade eletrolítica de uma solução se baseia na determinação da quantidade de elétrons transportados entre duas placas condutoras separadas por uma determinada distância [1]. Nos laboratórios, ela é realizada com o auxílio de medidores de condutividade previamente calibrados com material de referência certificado. A procedência e a qualidade desses padrões [2] podem influenciar a incerteza das medições em até 47%, dependendo da concentração do eletrólito usado na preparação

desses padrões, sendo o restante relacionado ao método de medição empregado.

A Dquim inicialmente realizou as seguintes atividades a fim de atestar sua capacidade técnica em relação à confiabilidade das medições de condutividade eletrolítica: comparação entre seus pares, através da participação numa comparação piloto internacional coordenada pelo Comitê Consultivo de Quantidade de Substância (CCQM) e participação em ensaios de proficiência nacionais [3]. Com o intuito de prover os laboratórios industriais e de pesquisa com uma ferramenta para atestar sua competência técnica nas medições de condutividade, a Dquim preparou material de referência de trabalho, cujo valor fora certificado pelo Physikalisch – Technische Bundesanstalt (PTB), o Instituto Nacional de Metrologia da Alemanha, e organizou um ensaio de proficiência com este material de valor nominal igual a $(1422,90 \pm 0,70) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

O objetivo deste trabalho é apresentar as realizações acima mencionadas, desenvolvidas pela Divisão de Metrologia Química do Inmetro na área de condutividade eletrolítica visando à confiabilidade das medições de condutividade em soluções aquosas diluídas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. CCQM-P47

O Inmetro participou da comparação internacional CCQM-P47 [4] – Determinação da condutividade eletrolítica de 500 e $50 \mu\text{S}/\text{cm}$, usando-se um medidor de condutividade (Metrohm 712) e soluções padrão NIST 3191, lote 022401, de $(98,68 \pm 0,43) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $k=2$, nível de confiança = 95% e NIST 3193, lote 012703, de $(1000,00 \pm 0,59) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $k=2$, nível de confiança = 95%.

A calibração do medidor de condutividade foi realizada da seguinte forma: após um período de estabilização

de 30 minutos, a célula de condutividade (Metrohm 6.0901.040) e o termômetro de resistência (Metrohm 6.1103.000) foram imersos na solução padrão e iniciou-se a calibração depois de ter-se selecionado o valor nominal no medidor. As soluções de $(999,66 \pm 0,59) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $(98,68 \pm 0,43) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foram usadas para a calibração do medidor de condutividade e, em seguida, foram realizadas as medições nas soluções das amostras de valor nominal correspondente a $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. A temperatura de referência (25°C) foi digitada no medidor de condutividade e registrou-se a constante da célula, em cada caso.

Depois da calibração com a solução padrão, tanto a célula de condutividade quanto o béquer foram lavados com água deionizada, do Tipo 1, Milli-Q e secos com lenço de papel. Rinsou-se a célula de condutividade através de imersão na solução padrão. Em seguida, o padrão foi descartado e uma nova quantidade, de aproximadamente 50 mL, do padrão foi adicionada ao recipiente para a medição. As medições foram realizadas em intervalos de 5 minutos.

Para a determinação da condutividade da solução de valor nominal de $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foram realizadas doze medições à $25,0^\circ\text{C}$ e à pressão atmosférica média de $(1012,50 \pm 0,01)$ hPa, e para a solução de valor nominal de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, sete medições à $25,0^\circ\text{C}$ e à pressão atmosférica média de $(1012,00 \pm 0,01)$ hPa.

Adicionalmente, estudou-se a homogeneidade da solução padrão de $(98,68 \pm 0,43) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ através da análise de seis medições realizadas à $24,7^\circ\text{C}$, sete à $25,5^\circ\text{C}$ e seis à $25,1^\circ\text{C}$, com o objetivo de se avaliar a contribuição à estimativa da incerteza da grandeza de influência térmica.

2.2 Cálculo da estimativa da incerteza da medição de condutividade

Foram realizados cálculos da estimativa da incerteza de medição, considerando as seguintes fontes contribuintes: repetição das medições, reprodutibilidade, qualidade da solução padrão de calibração, homogeneidade da solução padrão de calibração, calibração do medidor de condutividade, temperatura e grandeza de influência térmica.

As incertezas padrão, os coeficientes de sensibilidade e os componentes de incerteza, os quais originam as incertezas combinada e expandida foram todos determinados de acordo com a "Guia Para a Expressão da Incerteza de Medição" [5]. A incerteza expandida foi obtida após a multiplicação da incerteza combinada pelo fator de abrangência.

2.3. Ensaio de Proficiência

A medição de soluções de condutividade eletrolítica de valor nominal igual a $(1422,90 \pm 0,70) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi o objetivo do ensaio de proficiência.

Inicialmente, o Inmetro preparou material de referência, adotando a norma ASTM D 1125-95 (1999), usando água de qualidade do Tipo 1 e sal de cloreto de potássio (Merck), lote K 30054336 203. Dissolveu-se 3,54 g do sal em 5000,06 g de água. Paralelamente, este material de referência foi certificado pelo PTB na Alemanha, e distribuído entre os laboratórios nacionais interessados em participar do ensaio de proficiência em medição de condutividade. Posteriormente, realizou-se estudos de estabilidade e homogeneidade no Inmetro.

3. RESULTADOS

3.1. CCQM-P47

A constante da célula encontrada após a calibração do medidor de condutividade foi igual a $0,095 \text{ cm}^{-1}$ a uma temperatura de $25,0^\circ\text{C}$ e umidade de 62% para a solução amostra de condutividade nominal de $500,00 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por outro lado, para a solução amostra de condutividade de valor nominal de $50,00 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, foi encontrada uma constante de célula igual a $0,094 \text{ cm}^{-1}$ na temperatura de $25,0^\circ\text{C}$ e umidade de 68%.

Na Tabela 1 estão mostrados os valores nominais da condutividade das soluções da comparação internacional CCQM-P47, os valores de referência, os resultados de medição com suas respectivas incertezas, e os erros experimentais em relação aos valores de referência. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os cálculos de incerteza de medição da condutividade para os valores nominais de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabela 1 – Valores nominais de condutividade das soluções da comparação internacional CCQM-P47, seus valores de referência e resultados das medições realizadas pelo Inmetro com os respectivos erros experimentais.

Condutividade Valor nominal ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Valores de referência ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Resultados do Inmetro ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Erros (%)
500	$499,160 \pm 0,074$	$499,30 \pm 0,74$	0,028
50	$49,773 \pm 0,012$	$48,95 \pm 0,59$	1,6

Na Figura 1 estão apresentados os efeitos individuais dos componentes na estimativa da incerteza de medição da condutividade para os valores nominais de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, e a comparação da extensão desses efeitos no cálculo de incerteza de medição.

Tabela 2 - Planilha para o cálculo de incerteza da condutividade nominal de 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fonte de incerteza	Estimativa da incerteza	Distribuição	Incerteza padrão	Coefficiente de sensibilidade	Componente de incerteza ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Contribuição (%)
Repetição	0,26 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,09689 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,09689	12,79
Reprodutibilidade	0,39 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,13 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,13	17,72
Solução padrão	0,59 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,295 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,295	38,97
Repetitividade padrão	0,04 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,0178 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,0178	2,35
Medidor de condutividade	0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,05 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,05	6,61
Temperatura	0,1 K	Normal	0,05 K	30 $\mu\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,15	19,82
Grandeza da influência térmica	0,01 K	Retangular	0,00577 K	30 $\mu\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,0173	2,29

Tabela 3 – Planilha para o cálculo de incerteza da condutividade nominal de 50 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fonte de incerteza	Estimativa da incerteza	Distribuição	Incerteza padrão	Coefficiente de sensibilidade	Componente de incerteza ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Contribuição (%)
Repetição	0,03942 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,01138 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,01138	2,49
Reprodutibilidade	0,04346 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,0112 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,0112	2,45
Solução padrão	0,4300 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,215 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,215	47,06
Repetitividade padrão	0,005 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,002 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,002	0,44
Medidor de condutividade	0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Normal	0,05 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1	0,05	10,94
Temperatura	0,1 K	Normal	0,0500 K	30 $\mu\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,15	32,83
Grandeza da influência térmica	0,01 K	Retangular	0,00577 K	30 $\mu\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,0173	3,79

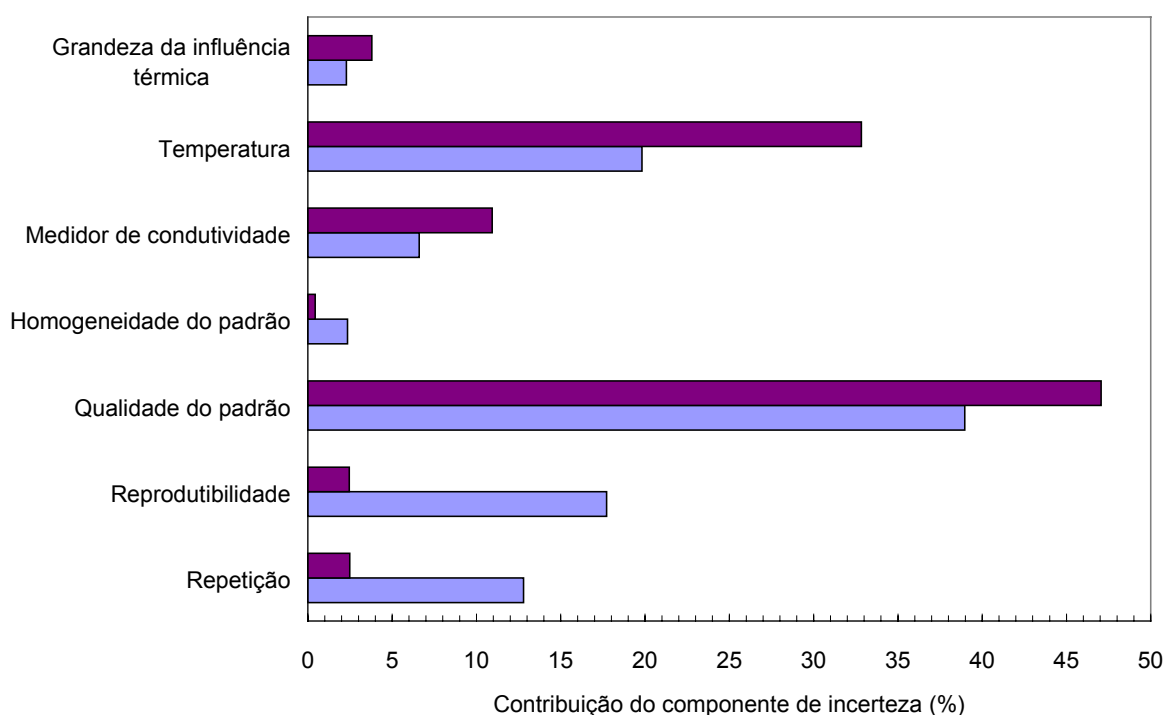


Figura 1 – Comparação das contribuições dos componentes de incerteza nas medições de condutividade de valor igual a 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (representadas pelas barras inferiores), e de valor igual a 50 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (representadas pelas barras superiores).

3.2. Ensaio de Proficiência

A Tabela 4 apresenta as medições de condutividade realizadas pelos laboratórios participantes.

Tabela 4 – Valores de condutividade e suas incertezas.

Laboratórios participantes	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Incerteza ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	1300,0	100,0
2	1350,0	10,0
3	1399,0	30,0
4	1400,0	não declarada
Inmetro	1426,0	24,4
PTB*	1422,9	0,70
7	1401,0	20,0
8	1410,0	10,0
9	1421,0	30,0

* Valor de referência.

Na Figura 2 estão mostrados os resultados de medição de condutividade dos laboratórios participantes, na solução amostra preparada pelo Inmetro (Brasil) e certificada pelo PTB (Alemanha), objeto do ensaio de proficiência realizado pelo Inmetro, conforme apresentado na Tabela 4.

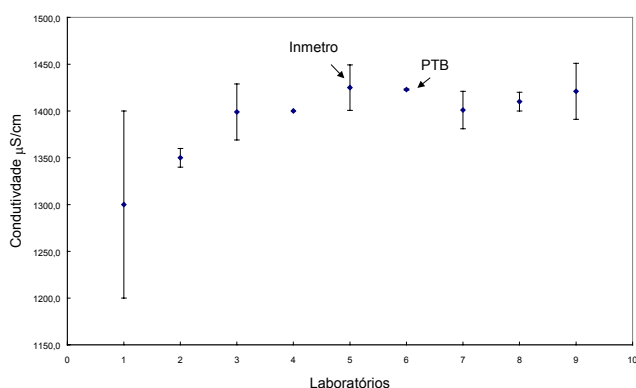


Figura 2 – Grau de equivalência entre os laboratórios participantes, organizador (Inmetro) e certificador (PTB) do ensaio de proficiência.

4. DISCUSSÃO

4.1. CCQM-P47

Os valores relativamente baixos dos erros experimentais de 0,028% e de 1,600%, obtidos na comparação entre os valores de referência, $(499,160 \pm 0,074) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $(49,773 \pm 0,012) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e os valores das medições realizadas pelo Inmetro na comparação internacional CCQM-P47, $(499,30 \pm 0,74) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $(48,95 \pm 0,59) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente para ambas as faixas (Tabela 1), demonstram uma boa proficiência do Inmetro nas medições de condutividade na faixa de medição mais elevada ($500\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$).

Observa-se nas Tabelas 2 e 3, que a qualidade da solução padrão de calibração é o fator de maior contribuição para a estimativa de incerteza de medição da condutividade das soluções de valores nominais de $500\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ e $50\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, tendo efeito sobre a incerteza de 39% e 47%, respectivamente.

Na Figura 1 pode ser verificado que a qualidade do padrão é o componente de incerteza que mais afeta a estimativa de incerteza de medição, seguida pelos parâmetros temperatura, reprodutibilidade e medidor de condutividade.

Observou-se que a qualidade do padrão afeta a estimativa de incerteza de medição numa maior extensão no caso da solução de menor condutividade, provavelmente devido ao fato de os medidores de condutividade laboratoriais comuns gerarem valores secundários, pouco adequados à obtenção de medições de condutividade exatas em amostras de condutividade extremamente baixa, além da dificuldade de se conseguir uma calibração adequada de um medidor de condutividade comum.

Verificou-se que a influência da temperatura de medição independe da condutividade sob medição. A influência de repetição e reprodutibilidade foi mais expressiva no caso da solução de maior condutividade, o que se explica pela maior instabilidade, relacionada à presença de impurezas, das soluções de cloreto de potássio comumente usadas como padrões para a medição de valores de condutividade maiores, como foi o caso da amostra do valor nominal de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Devido à maior disponibilidade de materiais ultra-puros usados na preparação da solução padrão do ácido clorídrico diluído, que é uma das soluções padrão para medições de baixos valores de condutividade, a citada instabilidade na solução de condutividade de valor nominal de $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ não foi observada de modo a contribuir para a estimativa da incerteza.

4.2. Ensaio de Proficiência

Na Figura 2 onde está mostrado o grau de equivalência entre os resultados das medições dos laboratórios participantes, incluindo o organizador (Inmetro) e o certificador (PTB), pode ser observado uma excelente concordância entre o valor medido no Inmetro, mediante o uso do medidor de condutividade descrito acima, e o do PTB, determinado com o sistema primário de medição de condutividade, tendo como diferença básica a magnitude da incerteza de medição.

Na Tabela 4 pode ser verificado que a incerteza de medição primária foi igual a $0,70 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, enquanto que a medição secundária (Inmetro) teve uma incerteza de $24,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Considerando-se a diferença entre os métodos, aquela observada na incerteza de medição é perfeitamente aceitável.

Submetendo-se os resultados dos laboratórios participantes no ensaio de proficiência aos testes de detecção de valores extremos (*outliers*), verificou-se pelo Teste de Grubbs [6] para um nível de confiança de 95%, que o resultado do laboratório 1 apresentou um valor extremo, enquanto que pelo Teste de Diagrama de Box [6], os laboratórios 1 e 2 apresentaram valores extremos em relação ao conjunto.

Pode se concluir pela descrição acima e observando a Figura 4, que houve uma concordância entre cinco laboratórios (3, 4, 7, 8 e 9) dos sete participantes do ensaio de proficiência, sendo necessário melhorar a técnica de medição do valor nominal de apenas dois participantes (laboratórios 1 e 2). Recomenda-se a todos os laboratórios participantes, com exceção do PTB, que realizem estudos visando à diminuição da incerteza de medição.

Na Figura 3, pode ser observado como as realizações da Dquim estão relacionadas, se completam e resultam em melhorias nas medições de condutividade realizadas pelos laboratórios industriais, de controle de qualidade e de pesquisa. Destaca-se, ainda, que, através da participação do Inmetro em comparações internacionais, a capacitação técnica deste Instituto é continuada. A produção e certificação de materiais de referência pelo Inmetro, seguida pelo fornecimento desses padrões aos laboratórios, bem como a participação voluntária destes laboratórios em ensaios de proficiência são ferramentas valiosas que contribuem para a confiabilidade das medições em condutividade eletrolítica.

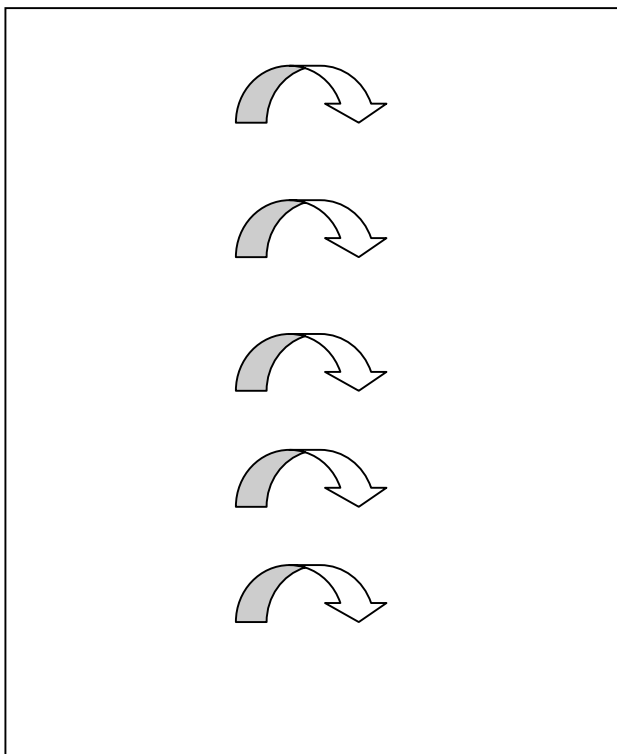


Figura 3 – Realizações da Dquim visando à confiabilidade das medições de condutividade em soluções aquosas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados das medições de condutividade realizadas pelo Inmetro, na comparação internacional CCQM-P47 em soluções de valores nominais de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foram iguais a $(499,30 \pm 0,74) \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ e $(48,95 \pm 0,59) \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$, com erros experimentais de 0,028% e 1,6%, respectivamente, demonstrando uma excelente proficiência do Inmetro nas medições de condutividade, principalmente na faixa de medição mais elevada ($500 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$).

Baseados nos resultados do CCQM-P47 pode-se concluir que a qualidade do material de referência usado na calibração de medidores de condutividade é preponderante e pode afetar a incerteza de medição numa extensão de até 39% e 47% para valores nominais de condutividade de $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Tendo por base os valores concordantes do Inmetro ($1426,00 \pm 24,4$) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ com os do PTB ($1422,90 \pm 0,70$) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, determinados no ensaio de proficiência em medições de condutividade, pode ser concluído que o método de medição não tem um efeito significativo no valor nominal da condutividade, mas sim, afeta a incerteza de medição.

Foi constatada que a participação do Inmetro na intercomparação piloto no âmbito do CCQM (CCQM P47) para atestar a sua competência técnica, foi bem sucedida, e que a organização de ensaios de proficiência pelo Inmetro em nível nacional, provê não somente aos laboratórios industriais, como também à comunidade científica, de uma ferramenta poderosa para verificar e melhorar seus procedimentos de medição de condutividade. Observou-se, ainda, a necessidade por uma maior produção de materiais de referência de trabalho num primeiro momento. Posteriormente, o Inmetro implantará um sistema primário para a medição de condutividade, e organizará novos ensaios de proficiência em condutividade eletrolítica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao Inmetro pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Brinkmann, N. E. Dam, E. Deák, F. Durbiano, E. Ferrera, J. Fükö, H. D. Jensen, M. Máriássy, R. H. Shreiner, P. Spitzer, U. Sudmeier, M. Surdu e L. Vyskocil, "Primary Methods for the Measurement of Electrolytic Conductivity", *Accred. Qual. Assur.*, Germany, 8:346-353, 2003.
- [2] "Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Genéricos em Metrologia (VIM)", Inmetro, Senai, CNI, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

- [3] V. de Souza, I. C. S. Fraga, P. P. Borges, M. A. Getrouw, P. R. G. Couto e R. S. Couto “Comparabilidade das Medições de Condutividade em um Ensaio de Proficiência”, CD do Encontro Nacional de Qualidade para Laboratórios – ENQUALAB, 2004, São Paulo, SP.
- [4] F. Brinkmann, A. Reyes, J. Ovtchinnikov, R. Shreiner, P. Spitzer, A. Vospelova, L. Vyskocil, V. Gavrilkin, W. Koslowki, R. Tchimpanova, F. Durbiano, H. Jensen, B. Magnusson, J. Willians, G. Jones, I. Kuselman, V. de Souza, J. Fűko, “Draft A Report, first version, CCQM – P 47”, Paris, 2004.
- [5] “Guia Para a Expressão da Incerteza de Medição”, ABNT e Inmetro, *SERIFA comunicação*, Rio de Janeiro, 2003.
- [6] J.K. Taylor, “Quality Assurance of Chemical Measurements”, Lewis Publishers Inc., **LOCAL, DATA**.
- [7] I. C. S. Fraga , M. A. Getrouw, P. R.G. Couto, P.P. Borges e R. S. Couto, “Avaliação da Confiabilidade Metrológica da Medição de Condutividade em Soluções Padrão”, *CD do Metrologia 2003 – Metrologia para a Vida*, Recife, 2003.