

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Espectrofotometria - 1ª rodada



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ESPECTROFOTOMETRIA – 1ª RODADA
TRANSMITÂNCIA ESPECTRAL REGULAR E COMPRIMENTO DE ONDA**

RELATÓRIO FINAL

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém
Duque de Caxias - RJ - Brasil - CEP: 25250-020
E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Iakya Borrakuens Couceiro (Inmetro/Dimci/Diopt)
Juliana Freitas Santos Gomes (Inmetro/Dimci/Diopt/Lacoe)
Damares da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

COMITÊ TÉCNICO

Iakya Borrakuens Couceiro (Inmetro/Dimci/Diopt)
Joyce C. Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Juliana Freitas Santos Gomes (Inmetro/Dimci/Diopt)
Marcelo Bezerra Guedes (Inmetro/Dimci/Diopt)

ÍNDICE

1. Introdução	2
2. Objetivos	2
3. Itens de Ensaio	3
3.1. Transporte dos Itens de Ensaio	3
4. Metodologia de Medição	4
5. Valores de Referência	4
6. Análise dos Resultados	5
7. Análise Estatística	7
8. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes	8
8.1. Resultados dos Laboratórios Participantes	8
8.2. Erro de Medição dos Resultados dos Laboratórios	10
8.3. Erro Normalizado	13
9. Conclusões	17
10. Laboratórios Participantes	19
11. Referências Bibliográficas	20
Anexo 1: Gráficos do erro de medição dos resultados dos laboratórios	21
Anexo 2: Gráficos do erro normalizado dos laboratórios	25

1. Introdução

Ensaio de proficiência (EP) é o uso de comparações interlaboratoriais com o objetivo de avaliar a habilidade de um laboratório em realizar um determinado ensaio ou medição de modo competente e demonstrar a confiabilidade dos resultados gerados. Em um contexto geral, o ensaio de proficiência propicia aos laboratórios participantes: avaliação do desempenho e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis; identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Com a crescente demanda por provas regulares e independentes de competência pelos organismos regulatórios e clientes, o ensaio de proficiência é relevante para todos os laboratórios que testam a qualidade de produtos. Além de o número de provedores de ensaios de proficiência na área de espectrofotometria ser pequeno, principalmente de provedores nacionais, os custos cobrados para a participação nestes ensaios são, normalmente, muito elevados, o que inviabiliza, em muitos casos, a participação de um laboratório em um número maior de ensaios.

Uma avaliação dos erros da escala de fotométrica e de comprimento de onda do espectrofotômetro é extremamente importante para verificar o desempenho do equipamento e, caso estes não estejam dentro do critério de aceitação estabelecido pelo laboratório, permitir a tomada de medidas preventivas e de controle antes que os possíveis problemas do equipamento afetem os resultados das medidas e causem graves problemas.

Este relatório apresenta os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes da primeira rodada do Ensaio de Proficiência em Espectrofotometria – transmitância espectral regular e comprimento de onda, promovido pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci), através do Laboratório de Colorimetria e Espectrofotometria (Lacoe) da Divisão de Metrologia Óptica (Diopt) do Inmetro.

2. Objetivos

O objetivo deste ensaio de proficiência é fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência nas medidas realizadas em espectrofotômetros em comprimento e transmitância, utilizando suas metodologias de rotina. Este EP também contribui para:

- monitorar o desempenho dos laboratórios;
- identificar problemas na metodologia aplicada pelo laboratório participante e incentivar ações corretivas;
- aumentar a confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;

- conscientizar os laboratórios da importância da rastreabilidade metrológica;
- apoiar os laboratórios na solicitação da acreditação ou sua manutenção segundo a NBR ISO/IEC 17025.

3. Itens de Ensaio

Para medida de comprimento de onda foi utilizado um filtro de óxido de hólmio. Para as medições de transmitância espectral regular foram utilizados 3 filtros com transmitâncias nominais de 10%, 30% e 80% (inconel evaporado em substrato de quartzo). Este conjunto de filtros foi calibrado no Laboratório de Colorimetria e Espectrofotometria do Inmetro. Juntamente com os filtros, foi enviado aos laboratórios participantes 1 (um) suporte de filtro vazio (identificação AC-99-6K198- Newport). Cada filtro padrão apresenta uma identificação gravada no próprio suporte do filtro conforme apresentado na tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Itens de ensaio

Filtro Padrão	Identificação	Número de Série
Filtro de óxido de hólmio	AC-500-6H339-Newport	4166
Filtro com transmitância nominal 10%	MC-100-6H137-Newport	4176
Filtro com transmitância nominal 30%	MC-50-6B178-Newport	4112
Filtro com transmitância nominal 80%	MC-10-6H376- Newport	4155

Os filtros padrão foram apenas manuseados por pessoal previamente autorizado pelo responsável do laboratório participante.

3.1. Transporte dos Itens de Ensaio

Os laboratórios participantes foram previamente informados, pela coordenação do ensaio de proficiência, da data inicial do ensaio na qual o técnico da Divisão de Metrologia Óptica do Inmetro levaria ao laboratório, em armazenagem apropriada, os itens de ensaio.

No recebimento do item de ensaio, o laboratório participante fez a inspeção de recebimento para verificar algum dano que poderia invalidar ou inviabilizar as medições. O resultado das inspeções foi registrado no formulário de recebimento do item de ensaio. O mesmo procedimento foi adotado na devolução dos itens de ensaio. Nenhum dano foi registrado nos formulários de recebimento e de devolução dos itens de ensaio.

Após as medições, os filtros padrão foram novamente armazenados na embalagem de origem (estojo de madeira) e entregues ao técnico do Inmetro.

4. Metodologia de Medição

Os laboratórios participantes deste Ensaio de Proficiência utilizaram métodos de medição rotineiros na análise da amostra, observando as instruções contidas no protocolo e no formulário de registro dos resultados desta rodada. Os técnicos do Inmetro atuaram apenas como observadores durante as medições nos laboratórios participantes, não interferindo na metodologia de medição desenvolvida internamente pelo laboratório.

As medições das condições ambientais dos laboratórios foram registradas no formulário de registro dos resultados de ensaio de proficiência. Alguns laboratórios registraram apenas a temperatura ambiente.

O número de medições (n) adotado foi o usualmente empregado pelo laboratório participante. Cada laboratório registrou os dados de cada medição e a sua incerteza estimada.

A medição para comparação entre as escalas de comprimento de onda dos espectrofotômetros foi realizada no intervalo espectral de 230 nm a 700 nm com o emprego do filtro de óxido de hólmio, sendo registrados os valores de comprimento de onda das bandas de absorção (picos de mínima transmitância ou máxima absorbância). Apenas dois laboratórios não puderam realizar as análises no intervalo do ultravioleta, realizando as medições apenas no intervalo do visível devido a restrição do equipamento.

A medição para comparação entre as escalas de transmitância espectral regular dos espectrofotômetros foi realizada com o emprego dos filtros de transmitância nominal 10, 30 e 80%, e registrados os valores de transmitância nos comprimentos de onda selecionados a seguir 250; 280; 340; 360; 400; 465; 546,1; 590 e 635 nm. Apenas dois laboratórios não puderam realizar as análises no intervalo do ultravioleta, realizando as medidas apenas no intervalo do visível devido a restrição do equipamento.

5. Valores de Referência

Os itens de ensaio foram calibrados pelo LacoE antes do início do programa para determinar o valor de referência ($V_{ref 1}$). A calibração foi realizada em espectrofotômetro de alta resolução UV/VIS/NIR, Perkin Elmer, Modelo Lambda 19, N/S 65128. As condições da calibração foram: temperatura ambiente: $(23,2 \pm 0,3)$ °C, umidade $(46,4 \pm 1,1)$ %, abertura da fenda: 1nm, velocidade de varredura: 60 nm/min.

Após as calibrações pelos laboratórios participantes, os itens de ensaio foram calibrados novamente no LacoE obtendo-se um novo valor de referência ($V_{ref 2}$). Os números dos certificados de calibração emitidos pelo LacoE para os itens de ensaio foram: Certificado Dimci 0437/2008 de 20/03/2008 e

Dimci 0879/2008 de 26/05/2008. Os valores de referência utilizados nos cálculos do ensaio são as médias das duas calibrações realizadas pelo Laco. Nas tabelas 2, 3, 4 e 5 apresentamos os valores de referência para este ensaio. A incerteza de medição foi estimada de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição.

Tabela 2: Valores de Referência de Comprimento de Onda

Valores de Referência de Comprimento de Onda											
λ / nm Nominal	279	287	333	360	385	418	453	460	484	536	637
λ / nm	279,25	287,48	333,93	360,86	386,07	418,70	453,67	460,19	484,30	536,41	637,71
$u_{ref} = 0,06 \text{ nm} / k = 1$											

Tabela 3: Valores de Referência de Transmitância Espectral Regular 10%

Valores de Referência de Transmitância Espectral Regular 10%									
λ / nm	250	280	340	360	400	465	546,1	590	635
%T	11,75	11,89	11,04	10,68	10,00	9,32	9,10	9,09	9,11
$u_{ref} = 0,31 \%T / k = 1$									

Tabela 4: Valores de Referência de Transmitância Espectral Regular 30%

Valores de Referência de Transmitância Espectral Regular 30%									
λ / nm	250	280	340	360	400	465	546,1	590	635
%T	36,31	36,80	35,32	34,74	33,22	31,19	29,91	29,53	29,27
$u_{ref} = 0,31 \%T / k = 1$									

Tabela 5: Valores de Referência de Transmitância Espectral Regular 80%

Valores de Referência de Transmitância Espectral Regular 80%									
λ / nm	250	280	340	360	400	465	546,1	590	635
%T	72,78	74,68	77,31	78,08	78,93	79,64	80,26	80,58	80,87
$u_{ref} = 0,31 \%T / k = 1$									

6. Análise dos Resultados

Os laboratórios receberam quatro filtros para análise e foram apresentados apenas o resultado final, independente do número de medidas realizadas, e suas respectivas incertezas associadas. Desta forma, cada laboratório informou, para o filtro de comprimento de onda, 11 picos de absorção, em comprimento de onda (nm) com a incerteza associada. Para os filtros de transmitância, cada laboratório informou os valores de transmitância medidos para 9 valores diferentes de comprimento de onda em transmitância % (%T), com a incerteza associada.

Com o intuito de identificar problemas relacionados às técnicas empregadas e fomentar a tomada de ações corretivas, os laboratórios foram orientados também a prestarem algumas informações relevantes, através do Formulário de Registro de Resultados, sobre as técnicas e os equipamentos utilizados nos ensaios.

Foi solicitado aos laboratórios que prestassem as seguintes informações: a temperatura ambiente durante a calibração, a umidade ambiente durante a calibração, os parâmetros utilizados nos respectivos equipamentos (velocidade de varredura, largura da fenda, etc). Essas informações são apresentadas nas tabelas 6, 7, 8 e 9.

Tabela 6: Informações de cada laboratório participante do ensaio - Filtro de Óxido de Hólmio

Item de ensaio: Filtro de Óxido de Hólmio					
Código dos Laboratórios	Nº de análises	T (°C)	U (%)	Largura da Fenda (nm)	Velocidade de Varredura (nm/min)
CO11	3	24,5	-	7	-
CO19	5	25	-	1	24,74
CO27	3	20,6	56	-	-
CO35	3	23,4	65	2	900
CO54	3	26,2	46	0,5	240
CO62	3	24	50	5	20
CO67	3	23	48	1	5
CO90	3	24	62	1	5

Tabela 7: Informações de cada laboratório participante do ensaio - Transmitância nominal 10%

Item de ensaio: Filtro com Transmitância Nominal 10%					
Códigos dos Laboratórios	Nº de análises	T (°C)	U (%)	Largura da Fenda (nm)	Velocidade de Varredura (nm/min)
1TR07	3	23,5	48	1	5
1TR09	3	24	50	5	20
1TR20	3	27,1	46	1	-
1TR28	4	24,5	-	7	-
1TR55	6	20,5	61	-	-
1TR63	3	23,4	65	2	900
1TR81	3	25	55	1	5
1TR98	5	25	-	1	-

Tabela 8: Informações de cada laboratório participante do ensaio - Transmitância nominal 30%

Item de ensaio: Filtro com Transmitância Nominal 30%					
Códigos dos Laboratórios	Nº de análises	T (°C)	U (%)	Largura da Fenda (nm)	Velocidade de Varredura (nm/min)
3TR15	3	27,1	46	1	-
3TR21	3	25	55	1	5
3TR32	3	24	50	5	20
3TR40	6	22,9	68	-	-
3TR61	4	24,5	-	7	-
3TR77	5	25	-	1	-
3TR80	3	23,5	48	1	5
3TR96	3	23,4	65	2	900

Tabela 9: Informações de cada laboratório participante do ensaio - Transmitância nominal 80%

Item de ensaio: Filtro com Transmitância Nominal 80%					
Códigos dos Laboratórios	Nº de análises	T (°C)	U (%)	Largura da Fenda (nm)	Velocidade de Varredura (nm/min)
8TR03	3	24	50	5	20
8TR30	6	22,6	67	-	-
8TR44	4	24,5	-	7	-
8TR50	3	23,4	65	2	900
8TR69	3	27,1	46	1	-
8TR89	5	25	-	1	-
8TR93	3	23,5	48	1	5
8TR99	3	25	55	1	5

7. Análise Estatística

Os laboratórios participantes apresentaram para ambas escalas os componentes de incerteza contendo os parâmetros de maior influência, suas estimativas e indicações para a determinação dessas estimativas. Os valores foram apresentados considerando um fator de cobertura igual a 1 ($k=1$).

Foi determinado o erro de medição, isto é, a diferença entre o valor medido e o valor de referência.

$$E = V_{\text{lab}} - V_{\text{ref}}$$

Onde: V_{lab} = Valor do laboratório participante

V_{ref} = Valor do laboratório de referência

Seguindo a ABNT ISO/IEC 43-1, o erro normalizado $|E_n|$ para avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, é definido por:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$$

Onde:

x = Valor do laboratório participante

X = Valor do laboratório de referência

u_{lab} = Incerteza padronizada expandida do laboratório participante

u_{ref} = Incerteza padronizada expandida do laboratório de referência

A interpretação do valor do $|E_n|$ está descrita abaixo:

$|E_n| \leq 1$ Resultado Satisfatório

$|E_n| > 1$ Resultado Insatisfatório

8. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

8.1. Resultados dos Laboratórios Participantes

Os dados reportados pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência são apresentados nas tabelas 10, 11, 12 e 13.

Tabela 10: Resultados dos laboratórios para o Filtro de Óxido de Hólmio.

Valores de Comprimento de Onda (nm)								
λ (nm) Nominal	Códigos dos Laboratórios							
	CO11	CO19	CO27	CO35	CO54	CO62	CO67	CO90
279	-	279,30	278	278,6	279,66	-	279,27	279,25
287	-	287,60	287	287,5	287,69	-	287,56	287,48
333	-	333,40	334	333,9	334,10	334,43	333,92	333,93
360	-	360,90	361	360,9	361,01	360,77	360,86	360,86
385	-	385,90	383	385,6	386,04	386,23	385,92	386,07
418	418	418,70	418	418,7	418,90	418,97	418,71	418,70
453	447	453,60	445	453,7	453,85	453,73	453,66	453,67
460	456	460,10	460	460,6	460,24	460,73	460,13	460,19
484	486	484,40	483	484,5	484,35	485,57	484,43	484,30
536	536	536,50	536	536,5	536,40	536,63	536,39	536,41
637	637	637,50	636	637,3	637,54	637,67	637,69	637,71

Tabela 11: Resultados dos laboratórios para o Filtro de Transmitância nominal 10%.

Valores de Transmitância (T%)								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	1TR07	1TR09	1TR20	1TR28	1TR55	1TR63	1TR81	1TR98
250	11,57	-	11,55	-	12,0	11,3	11,54	11,55
280	11,73	-	11,57	-	12,3	11,5	11,77	11,72
340	10,93	-	10,46	-	11,0	10,5	11,01	10,88
360	10,57	-	10,06	-	10,8	10,1	10,63	10,57
400	9,90	9,77	9,61	10,3	10,2	9,7	9,83	9,90
465	9,25	9,09	9,03	9,7	9,4	9,1	9,33	9,25
546,1	9,02	8,86	8,82	9,3	9,0	8,8	9,18	9,02
590	9,01	8,87	8,81	9,1	8,9	8,8	9,20	9,02
635	9,04	8,85	8,82	9,1	9,0	8,9	9,25	9,04

Tabela 12: Resultados dos laboratórios para o Filtro de Transmitância nominal 30%.

Valores de Transmitância (T%)								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	3TR15	3TR21	3TR32	3TR40	3TR61	3TR77	3TR80	3TR96
250	36,11	35,67	-	37,0	-	35,98	35,98	35,5
280	36,51	36,35	-	37,4	-	36,50	36,53	36,1
340	34,87	34,93	-	35,4	-	35,05	35,08	34,4
360	34,20	34,35	-	34,8	-	34,49	34,56	33,8
400	32,87	32,36	33,04	33,4	33,4	32,98	33,01	32,8
465	30,91	30,94	30,97	31,0	31,9	30,99	31,08	30,8
546,1	29,65	29,71	29,66	29,7	30,3	29,75	29,71	29,6
590	29,28	29,30	29,19	29,3	29,6	29,39	29,34	29,1
635	29,02	28,96	28,93	29,2	29,3	29,14	29,06	28,9

Tabela 13: Resultados dos laboratórios para o Filtro de Transmitância nominal 80%.

Valores de Transmitância (T%)								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	8TR03	8TR30	8TR44	8TR50	8TR69	8TR89	8TR93	8TR99
250	-	74,6	-	72,4	72,62	72,73	72,70	72,40
280	-	76,7	-	74,3	74,47	74,63	74,56	74,29
340	-	78,4	-	77,1	77,08	77,41	77,38	77,26
360	-	79,3	-	77,8	77,72	78,10	78,04	78,00
400	78,89	79,3	79,0	78,7	78,70	78,97	78,94	77,48
465	79,43	80,0	80,2	79,4	79,47	79,70	79,65	79,62
546,1	80,01	80,5	80,3	80,0	80,08	80,33	80,29	80,26
590	80,08	80,7	80,7	80,3	80,39	80,61	80,61	80,64
635	80,24	80,8	80,8	80,6	80,07	80,89	81,90	80,87

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, além do erro (E) e da diferença percentual dos resultados foi calculado o erro normalizado (En) de cada laboratório para cada filtro, cujos resultados serão apresentados nos itens subseqüentes.

8.2. Erro de Medição dos Resultados dos Laboratórios

Conforme descrito no item 7, o erro dos resultados enviados pelos laboratórios participantes foi avaliado a partir da equação apresentada, sendo considerados os valores reportados por cada laboratório para os quatro filtros. Os resultados encontrados são apresentados nas tabelas 14, 15, 16 e 17. Estão destacados em vermelho os valores de erros maiores que os valores de incerteza declarados pelos laboratórios.

Tabela 14: Resultados dos erros de medição dos laboratórios para o Filtro de Óxido de Hólmio.

Erro de medição dos Valores de Comprimento de Onda (nm)								
λ (nm) Nominal	Códigos dos Laboratórios							
	CO11	CO19	CO27	CO35	CO54	CO62	CO67	CO90
279	-	0,06	-1,24	-0,64	0,42	-	0,03	0,01
287	-	0,07	-0,53	-0,03	0,16	-	0,03	-0,05
333	-	-0,46	0,14	0,04	0,24	0,57	0,06	0,07
360	-	0,06	0,16	0,06	0,17	-0,07	0,02	0,02
385	-	0,03	-2,87	-0,26	0,18	0,37	0,06	0,20
418	-0,71	-0,01	-0,71	-0,01	0,19	0,26	0,00	-0,01
453	-6,58	0,02	-8,58	0,12	0,27	0,15	0,08	0,09
460	-4,10	0,00	-0,10	0,50	0,14	0,63	0,03	0,09
484	1,75	0,15	-1,25	0,25	0,10	1,32	0,18	0,05
536	-0,37	0,13	-0,37	0,13	0,03	0,26	0,02	0,04
637	-0,61	-0,11	-1,61	-0,31	-0,07	0,06	0,09	0,11

Tabela 15: Resultados dos erros de medição dos laboratórios para o Filtro de Transmissão nominal 10%.

Erro de medição dos Valores de Transmissão (T%)								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	1TR07	1TR09	1TR20	1TR28	1TR55	1TR63	1TR81	1TR98
250	-0,18	-	-0,20	-	0,25	-0,45	-0,21	-0,20
280	-0,16	-	-0,32	-	0,41	-0,39	-0,12	-0,17
340	-0,11	-	-0,58	-	-0,04	-0,54	-0,03	-0,15
360	-0,11	-	-0,62	-	0,12	-0,58	-0,05	-0,11
400	-0,10	-0,23	-0,39	0,30	0,20	-0,30	-0,17	-0,10
465	-0,07	-0,23	-0,29	0,38	0,08	-0,22	0,01	-0,07
546,1	-0,08	-0,24	-0,28	0,20	-0,10	-0,30	0,08	-0,07
590	-0,08	-0,22	-0,28	0,01	-0,19	-0,29	0,11	-0,07
635	-0,07	-0,26	-0,29	-0,01	-0,11	-0,21	0,15	-0,07

Tabela 16: Resultados dos erros de medição dos laboratórios para o Filtro de Transmitância nominal 30%.

Erro de medição dos Valores de Transmitância (T%)								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	3TR15	3TR21	3TR32	3TR40	3TR61	3TR77	3TR80	3TR96
250	-0,20	-0,64	-	0,69	-	-0,33	-0,33	-0,81
280	-0,29	-0,45	-	0,60	-	-0,30	-0,27	-0,70
340	-0,45	-0,39	-	0,08	-	-0,28	-0,24	-0,92
360	-0,54	-0,39	-	0,06	-	-0,25	-0,18	-0,94
400	-0,35	-0,86	-0,18	0,18	0,18	-0,23	-0,21	-0,42
465	-0,28	-0,25	-0,22	-0,19	0,71	-0,20	-0,11	-0,39
546,1	-0,26	-0,20	-0,25	-0,21	0,39	-0,16	-0,20	-0,31
590	-0,25	-0,23	-0,34	-0,23	0,07	-0,15	-0,19	-0,43
635	-0,25	-0,31	-0,34	-0,07	0,03	-0,13	-0,21	-0,37

Tabela 17: Resultados dos erros de medição dos laboratórios para o Filtro de Transmitância nominal 80%.

Erro de medição dos Valores de Transmitância (T%)								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	8TR03	8TR30	8TR44	8TR50	8TR69	8TR89	8TR93	8TR99
250	-	1,82	-	-0,38	-0,16	-0,05	-0,08	-0,38
280	-	2,02	-	-0,38	-0,21	-0,05	-0,12	-0,39
340	-	1,09	-	-0,21	-0,23	0,10	0,07	-0,05
360	-	1,22	-	-0,28	-0,36	0,03	-0,03	-0,08
400	-0,04	0,37	0,07	-0,23	-0,23	0,04	0,01	-1,45
465	-0,21	0,36	0,56	-0,24	-0,17	0,07	0,01	-0,02
546,1	-0,25	0,24	0,04	-0,26	-0,18	0,07	0,03	0,00
590	-0,50	0,12	0,12	-0,28	-0,19	0,03	0,03	0,06
635	-0,63	-0,07	-0,07	-0,27	-0,80	0,02	1,03	0,00

De acordo com os resultados obtidos, para o filtro Óxido de Hólmio AC-500-6H339, os laboratórios PEP9.1/CO11, PEP9.1/CO19, PEP9.1/CO27, PEP9.1/CO35, PEP9.1/CO54, PEP9.1/CO62 e PEP9.1/CO67 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados.

Para o filtro Transmitância nominal 10%, MC-100-6H137, os laboratórios PEP9.1/1TR09, PEP9.1/1TR20, PEP9.1/1TR28, PEP9.1/1TR55, PEP9.1/1TR63 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados, ressaltando os laboratórios PEP9.1/1TR09, PEP9.1/1TR20 e PEP9.1/1TR63 onde todos os erros encontrados foram maiores que a incerteza declarada.

Para o filtro Transmitância nominal 30%, MC-50-6B178, os laboratórios PEP9.1/3TR15, PEP9.1/3TR21, PEP9.1/3TR32, PEP9.1/3TR40, PEP9.1/3TR61, PEP9.1/3TR77, PEP9.1/3TR96 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados, ressaltando os laboratórios PEP9.1/3TR15 e PEP9.1/3TR96 onde todos os erros encontrados foram maiores que a incerteza declarada.

Para o filtro Transmitância nominal 80%, MC-10-6H376, os laboratórios PEP9.1/8TR30, PEP9.1/8TR69, PEP9.1/8TR93 e PEP9.1/8TR99 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados, ressaltando o laboratório PEP9.1/8TR69 onde todos os erros encontrados foram maiores que a incerteza declarada.

Todos os demais laboratórios apresentaram erros de medição inferiores aos valores de incerteza declarados para as medições.

É importante ressaltar que a análise do erro da medição dos resultados dos laboratórios apresentada considera os valores apresentados pelos laboratórios, e a incerteza considerada na análise acima foi a declarada pelo laboratório. Sendo assim, com base nos dados reportados observa-se que alguns laboratórios apresentam elevados erros em suas medições, indicando que estes laboratórios apresentam alguma deficiência ou na metodologia de medição ou no equipamento utilizado ou na análise de incerteza realizada.

Diante destes dados, é importante que cada laboratório avalie o resultado encontrado em cada análise realizada, com o objetivo de avaliar o erro de medição encontrado. Assim como é imprescindível, a fim de avaliar o desempenho do laboratório, a análise criteriosa da incerteza declarada pelo laboratório para cada filtro analisado e ainda, avaliar criticamente os resultados encontrados para todos os filtros analisados.

Os gráficos dos erros de medição dos resultados dos laboratórios participantes, para cada filtro presente neste estudo, encontram-se nas Figuras 1, 2, 3 e 4 no anexo 1.

8.3. Erro Normalizado

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, expressa através do erro normalizado, (item 7) é apresentada nas tabelas 18, 19 e 20 e 21.

Tabela 18: Erro Normalizado dos laboratórios para o Filtro de Óxido de Hólmio.

Erro Normalizado dos Valores do Comprimento de Onda (nm)								
λ (nm) Nominal	Códigos dos Laboratórios							
	CO11	CO19	CO27	CO35	CO54	CO62	CO67	CO90
279	-	1,00	-5,94	-3,96	5,38	-	0,24	0,05
287	-	1,17	-2,54	-0,19	2,05	-	0,24	-0,24
333	-	-7,67	0,67	0,25	3,07	3,53	0,48	0,34
360	-	1,00	0,77	0,37	2,18	-0,43	0,16	0,10
385	-	0,58	-13,72	-1,64	2,24	2,26	0,44	0,98
418	-0,35	-0,17	-3,40	-0,06	2,43	1,61	0,00	-0,05
453	-3,29	0,33	-41,09	0,74	3,46	0,93	0,64	0,43
460	-2,05	0,00	-0,48	3,09	1,79	3,90	0,24	0,43
484	0,87	2,50	-5,99	1,55	1,28	8,17	1,44	0,24
536	-0,18	2,17	-1,77	0,80	0,38	1,61	0,16	0,19
637	-0,30	-1,75	-7,69	-1,89	-0,83	0,40	0,68	0,50

Tabela 19: Erro Normalizado dos laboratórios para o Filtro de Transmitância Nominal 10%.

Erro Normalizado dos Valores de Transmitância - Filtro de Transmitância Nominal 10%								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	1TR07	1TR09	1TR20	1TR28	1TR55	1TR63	1TR81	1TR98
250	-0,38	-	-0,63	-	0,69	-1,30	-0,45	-0,64
280	-0,35	-	-1,02	-	1,11	-1,14	-0,26	-0,56
340	-0,23	-	-1,84	-	-0,10	-1,56	-0,06	-0,49
360	-0,24	-	-1,97	-	0,33	-1,68	-0,11	-0,35
400	-0,22	-0,67	-1,24	0,92	0,54	-0,92	-0,37	-0,31
465	-0,16	-0,69	-0,94	1,15	0,21	-0,69	0,01	-0,24
546,1	-0,16	-0,69	-0,88	0,63	-0,26	-0,91	0,18	-0,23
590	-0,16	-0,63	-0,88	0,05	-0,50	-0,87	0,25	-0,22
635	-0,14	-0,75	-0,91	-0,02	-0,28	-0,63	0,32	-0,22

Tabela 20: Erro Normalizado dos laboratórios para o Filtro de Transmitância Nominal 30%

Erro Normalizado dos Valores de Transmitância - Filtro de Transmitância Nominal 30%								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	3TR15	3TR21	3TR32	3TR40	3TR61	3TR77	3TR80	3TR96
250	-0,64	-1,30	-	1,87	-	-1,06	-0,67	-2,19
280	-0,93	-0,92	-	1,63	-	-0,96	-0,55	-1,90
340	-1,46	-0,80	-	0,20	-	-0,90	-0,50	-2,51
360	-1,74	-0,80	-	0,15	-	-0,81	-0,37	-2,56
400	-1,11	-1,75	-0,43	0,50	0,50	-0,75	-0,42	-1,28
465	-0,90	-0,51	-0,54	-0,52	1,92	-0,66	-0,22	-1,20
546,1	-0,82	-0,40	-0,60	-0,56	1,07	-0,52	-0,40	-0,94
590	-0,82	-0,48	-0,84	-0,64	0,18	-0,48	-0,40	-1,33
635	-0,82	-0,64	-0,84	-0,20	0,07	-0,42	-0,44	-1,15

Tabela 21: Erro Normalizado dos laboratórios para o Filtro de Transmitância Nominal 80%.

Erro Normalizado dos Valores de Transmitância - Filtro de Transmitância Nominal 80%								
λ (nm)	Códigos dos Laboratórios							
	8TR03	8TR30	8TR44	8TR50	8TR69	8TR89	8TR93	8TR99
250	-	4,94	-	-0,60	-0,51	-0,16	-0,13	-0,63
280	-	5,48	-	-0,60	-0,66	-0,16	-0,20	-0,64
340	-	2,94	-	-0,34	-0,75	0,32	0,11	-0,09
360	-	3,32	-	-0,44	-1,13	0,09	-0,06	-0,12
400	-0,07	1,01	0,04	-0,36	-0,74	0,13	0,02	-2,39
465	-0,36	0,98	0,28	-0,38	-0,54	0,21	0,02	-0,03
546,1	-0,43	0,66	0,02	-0,41	-0,57	0,23	0,05	0,00
590	-0,87	0,33	0,06	-0,44	-0,60	0,10	0,06	0,10
635	-1,10	-0,19	-0,04	-0,43	-2,58	0,06	1,72	0,00

As Figuras 5, 6, 7 e 8 do Anexo 2 apresentam os resultados dos erros normalizados obtidos pelos laboratórios participantes para cada filtro.

De acordo com os resultados obtidos, os oito laboratórios participantes para o filtro óxido de hólmio obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um ponto de mínima transmitância analisado. Quatro laboratórios participantes para o filtro Transmitância nominal 10%, MC-100-6H137 obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um valor de transmitância analisado.

Seis laboratórios participantes para o filtro Transmitância nominal 30%, MC-50-6B178 obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um valor de transmitância analisado. Cinco laboratórios participantes para o filtro Transmitância nominal 80%, MC-10-6H376 obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um valor de transmitância analisado.

De um total de duzentos e setenta e três pontos analisados, aproximadamente 73% destes resultados foram considerados satisfatórios (198 resultados), 27% foram considerados insatisfatórios (75 resultados).

Cabe salientar que o valor de E_n é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório participante fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

9. Conclusões

Através de uma análise criteriosa dos dados deste Ensaio de Proficiência, podemos chegar às seguintes conclusões:

A norma ASTM 925-02 recomenda que o erro da escala de comprimento de onda não ultrapasse 1nm. Observamos que os laboratórios PEP9.1/CO11, PEP9.1/CO27 e PEP9.1/CO62 apresentaram erros nesta escala maiores que 1nm, sendo que laboratório PEP9.1/CO11 obteve erros na ordem de 4nm e 6nm. Cabe aos laboratórios verificarem a necessidade de ações corretivas diante destes resultados.

Para o filtro Óxido de Hólmio AC-500-6H339, os laboratórios PEP9.1/CO11, PEP9.1/CO19, PEP9.1/CO27, PEP9.1/CO35, PEP9.1/CO54, PEP9.1/CO62 e PEP9.1/CO67 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados.

Para o filtro Transmitância nominal 10%, MC-100-6H137, os laboratórios PEP9.1/1TR09, PEP9.1/1TR20, PEP9.1/1TR28, PEP9.1/1TR55, PEP9.1/1TR63 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados, ressaltando os laboratórios PEP9.1/1TR09, PEP9.1/1TR20 e PEP9.1/1TR63 onde todos os erros encontrados foram maiores que a incerteza declarada.

Para o filtro Transmitância nominal 30%, MC-50-6B178, os laboratórios PEP9.1/3TR15, PEP9.1/3TR21, PEP9.1/3TR32, PEP9.1/3TR40, PEP9.1/3TR61, PEP9.1/3TR77, PEP9.1/3TR96 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados, ressaltando os laboratórios PEP9.1/3TR15 e PEP9.1/3TR96 onde todos os erros encontrados foram maiores que a incerteza declarada.

Para o filtro Transmitância nominal 80%, MC-10-6H376, os laboratórios PEP9.1/8TR30, PEP9.1/8TR69, PEP9.1/8TR93 e PEP9.1/8TR99 apresentaram erros maiores que os valores de incerteza declarados, ressaltando o laboratório PEP9.1/8TR69 onde todos os erros encontrados foram maiores que a incerteza declarada. Cabe aos laboratórios verificarem seus procedimentos de estimativa de incerteza, de forma a considerarem, no mínimo, os parâmetros de maior influência em suas medições.

Sugerimos as normas ASTM E275-01, ASTM 387-04, E925-02, ASTM E958-93 (2005) e ASTM 1866 -97 (2002) como auxílio na verificação do desempenho de seus equipamentos e estimativa da incerteza de medição.

Quatro laboratórios participantes para o filtro Transmitância nominal 10%, MC-100-6H137 obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um valor de transmitância analisado. Seis laboratórios

participantes para o filtro Transmitância nominal 30%, MC-50-6B178 obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um valor de transmitância analisado. Cinco laboratórios participantes para o filtro Transmitância nominal 80%, MC-10-6H376 obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um valor de transmitância analisado. Os oito laboratórios participantes para o filtro óxido de hólmio obtiveram resultados insatisfatórios para, pelo menos, um ponto de mínima transmitância analisado.

Quanto ao desempenho dos laboratórios, de um total de duzentos e setenta e três pontos analisados, aproximadamente 73% destes resultados foram considerados satisfatórios (198 resultados), 27% foram considerados insatisfatórios (75 resultados).

Muitas vezes o resultado insatisfatório pode estar relacionado a uma metodologia errônea e não ao mau desempenho do equipamento. Para os laboratórios que obtiveram resultados insatisfatórios, ações corretivas devem ser adotadas para o aprimoramento das suas medições. Uma avaliação detalhada de todos os passos da metodologia de análise, será importante para a identificação dos pontos críticos.

Em relação ao preenchimento do formulário, cabe ainda ressaltar que alguns laboratórios não preencheram o formulário com as informações solicitadas, não descrevendo o procedimento de análise nem a metodologia de estimativa de incerteza, nem informações sobre o equipamento utilizado, o que dificulta a análise dos dados.

Este ensaio de proficiência em espectrofotometria, com medições de comprimento de onda e de transmitância espectral regular, é a segunda comparação interlaboratorial que da Divisão de Metrologia Óptica do Inmetro realizou na área de espectrofotometria com o intuito de promover a melhoria da qualidade das medições realizadas no país em espectrofotômetros.

A participação dos laboratórios em comparações interlaboratoriais possibilita a avaliação da sua capacidade metrológica. O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios e a confiabilidade das medidas nacionais.

10. Laboratórios Participantes

Onze laboratórios se inscreveram na 1ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Espectrofotometria. Foram recebidos oito formulários de resultados. Um dos laboratórios participou com duas inscrições, sendo considerado como dois laboratórios distintos, apesar de seu nome constar apenas uma vez na lista dos laboratórios.

A tabela 22 apresenta a lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa.

Tabela 22: Laboratórios participantes da 1ª rodada do EP em Espectrofotometria.

Instituição
CETESB – CIA de Tecnologia de Saneamento Ambiental Setor de Química Orgânica – EAAQ
CIENTEC Laboratório de Análises Orgânicas
CTC – Centro de Tecnologia Canavieira Laboratório de Análises
G.M. Assistência Técnica Ltda ME - Glutty Max
Hexis Científica S/A Laboratório Óptico Hexis
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo Laboratórios de Equipamentos Elétricos e Ópticos
SENAI/CETIQT - Laboratório de Colorimetria

- ➔ Total de participantes: 8
- ➔ Total de laboratórios: 7
- ➔ O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

A identidade dos participantes em relação aos resultados da comparação é confidencial, sendo apenas do conhecimento da organização deste ensaio. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios.

11. Referências Bibliográficas

- ABNT ISO/IEC GUIDE 43-1:1999: Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência.
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais da Metrologia (VIM), 3ed, 2003.
- Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados (VIM) - Nota Técnica, Dimec/NT-02/v.00, julho 2008.
- ASTM E275-01, Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Ultraviolet, Visible and Near Infrared Spectrophotometers
- ASTM E958-93 (2005), Standard Practice for Measuring Practical Spectral Bandwidth of Ultraviolet-Visible Spectrophotometers.

ANEXO 1: Gráficos do erro de medição dos resultados dos laboratórios

Erro de Medição dos Valores de Comprimento de Onda - Filtro AC-500-6H339

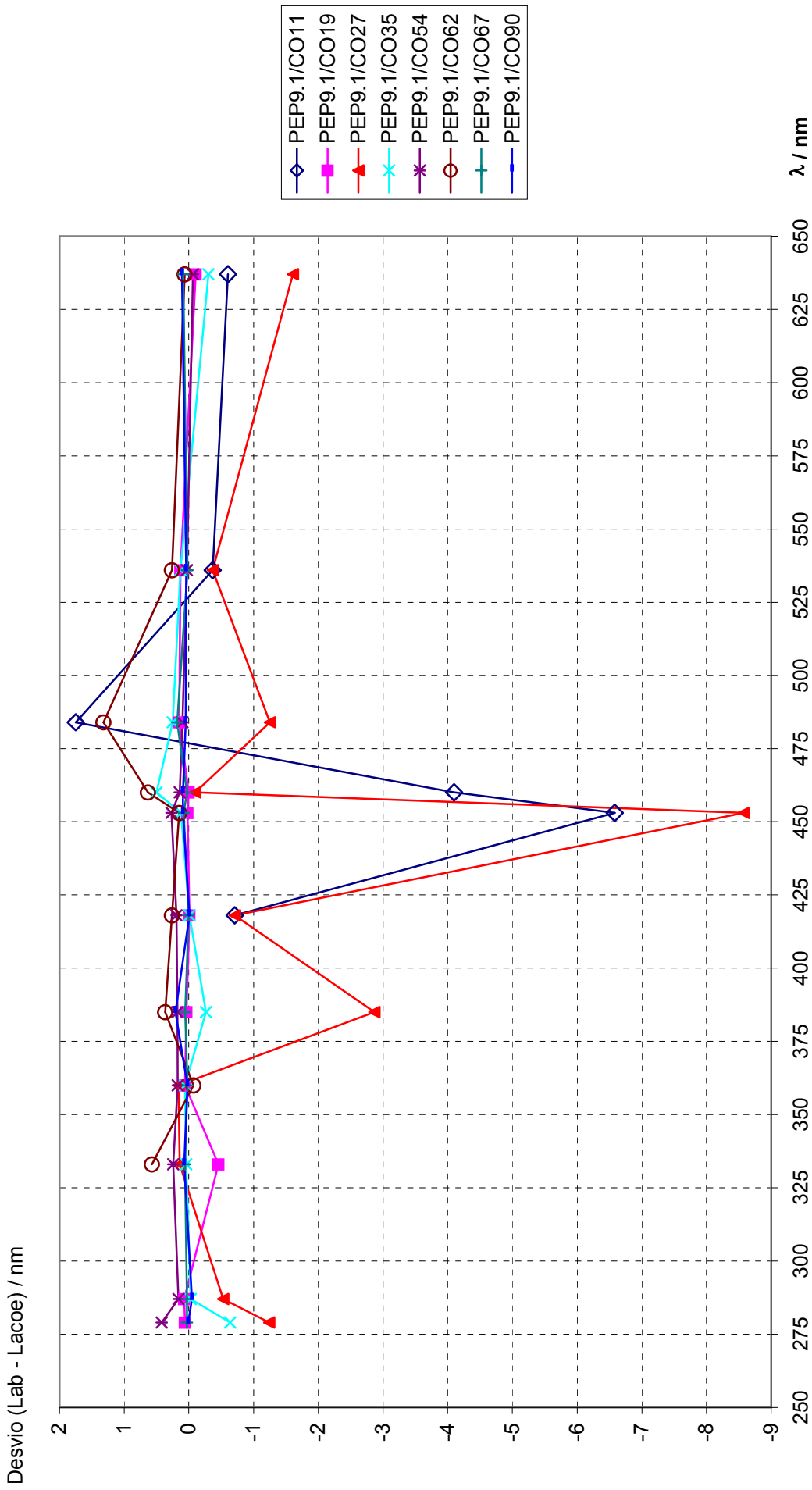


Figura 1. Gráfico do erro de medição para o Filtro de Óxido de Hólmio AC-500-6H339.

Erro de Medição dos Valores de Transmitância - Filtro Transmitância Nominal 10% MC-100-6H137

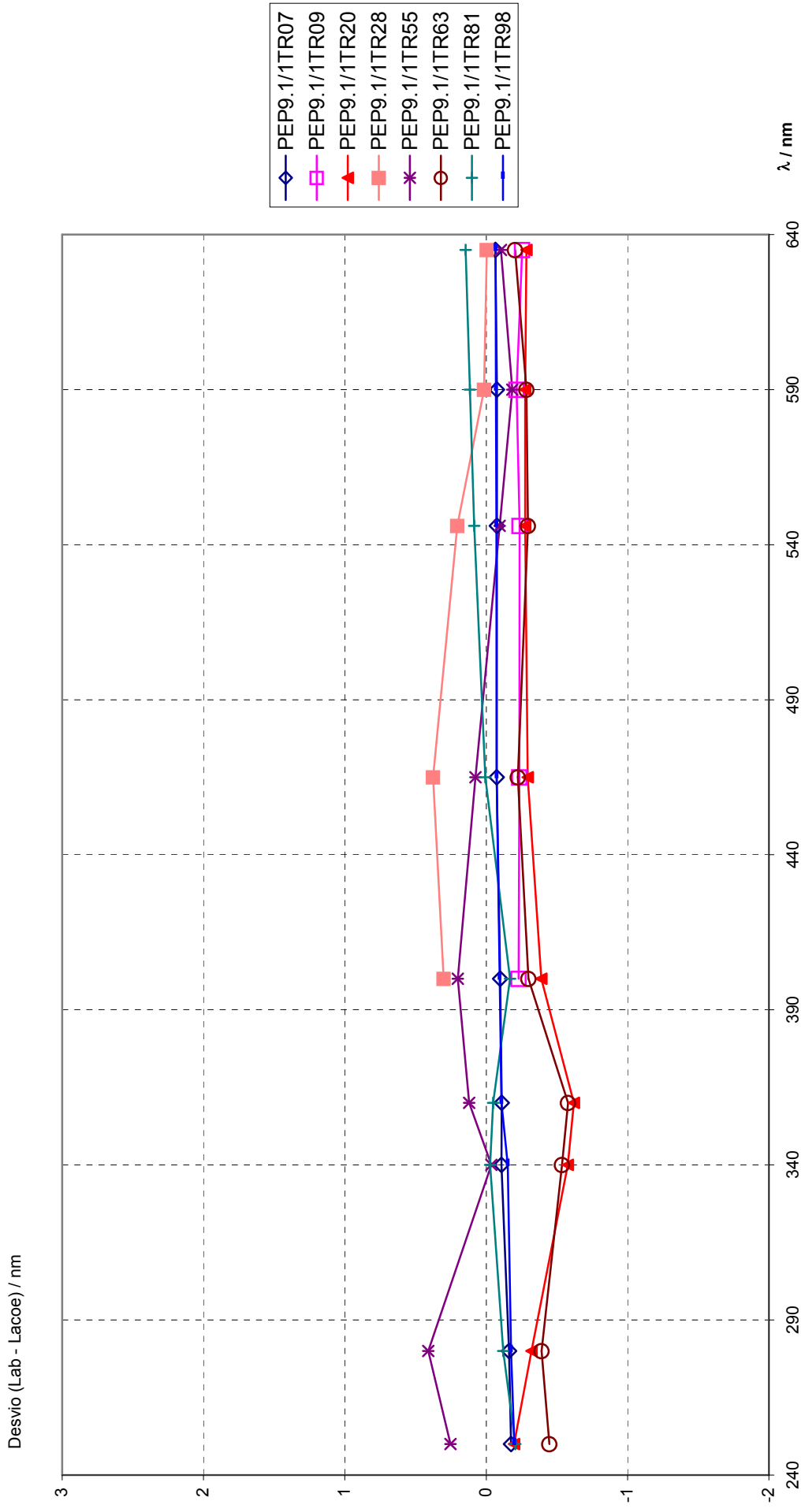


Figura 2. Gráfico do erro de medição para o Filtro de Transmitância nominal 10%, MC-100-6H137.

Erro de Medição dos Valores de Transmissão - Filtro Transmissão Nominal 30% MC-50-6B178

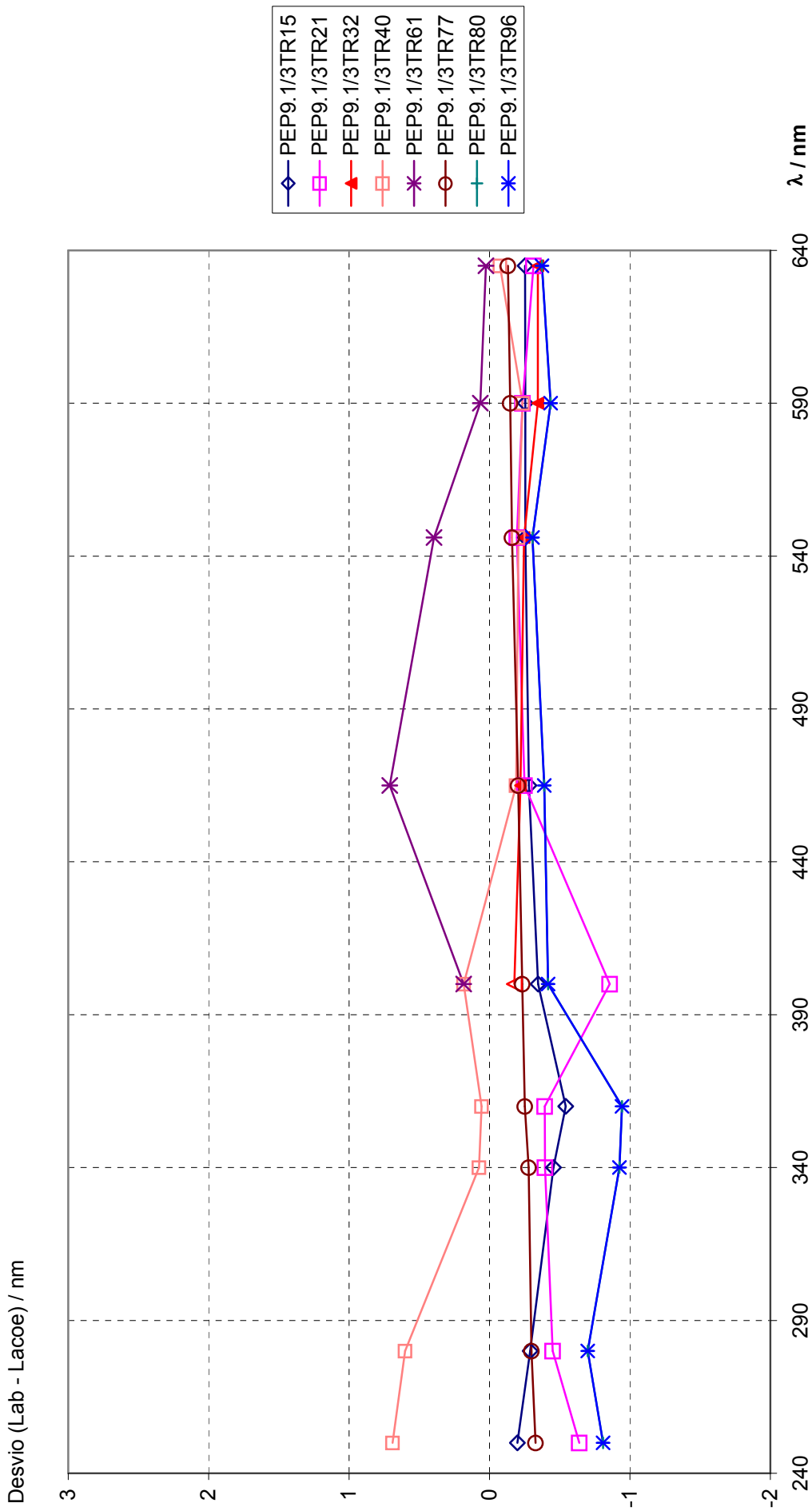


Figura 3. Gráfico do erro de medição para o Filtro de Transmissão nominal 30%, MC-50-6B178.

Erro de Medição dos Valores de Transmissão - Filtro Transmissão Nominal 80% MC-10-6H376

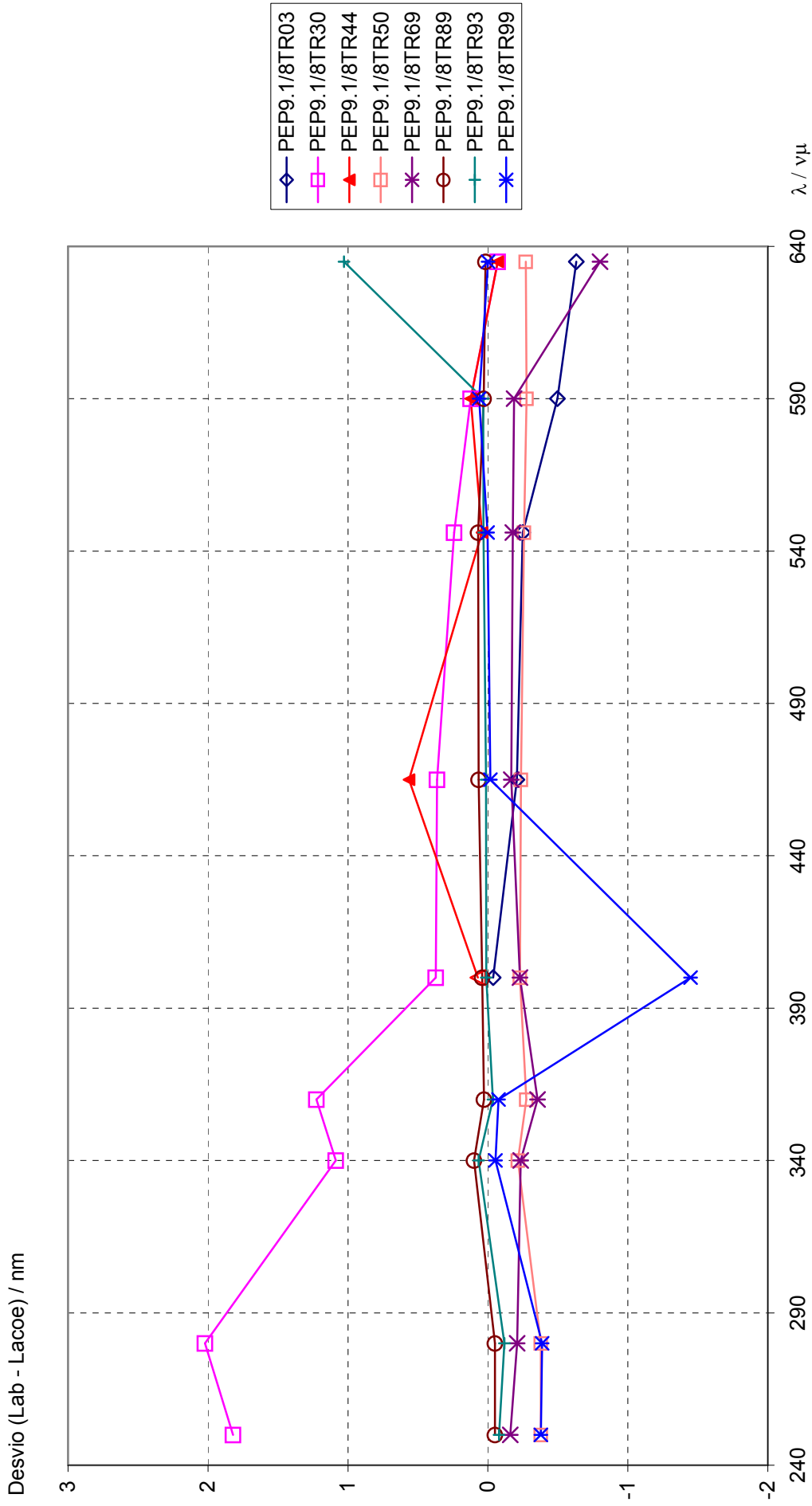


Figura 4. Gráfico do erro de medição para o Filtro de Transmissão nominal 80%, MC-10-6H376.

ANEXO 2: Gráficos do erro normalizado dos laboratórios

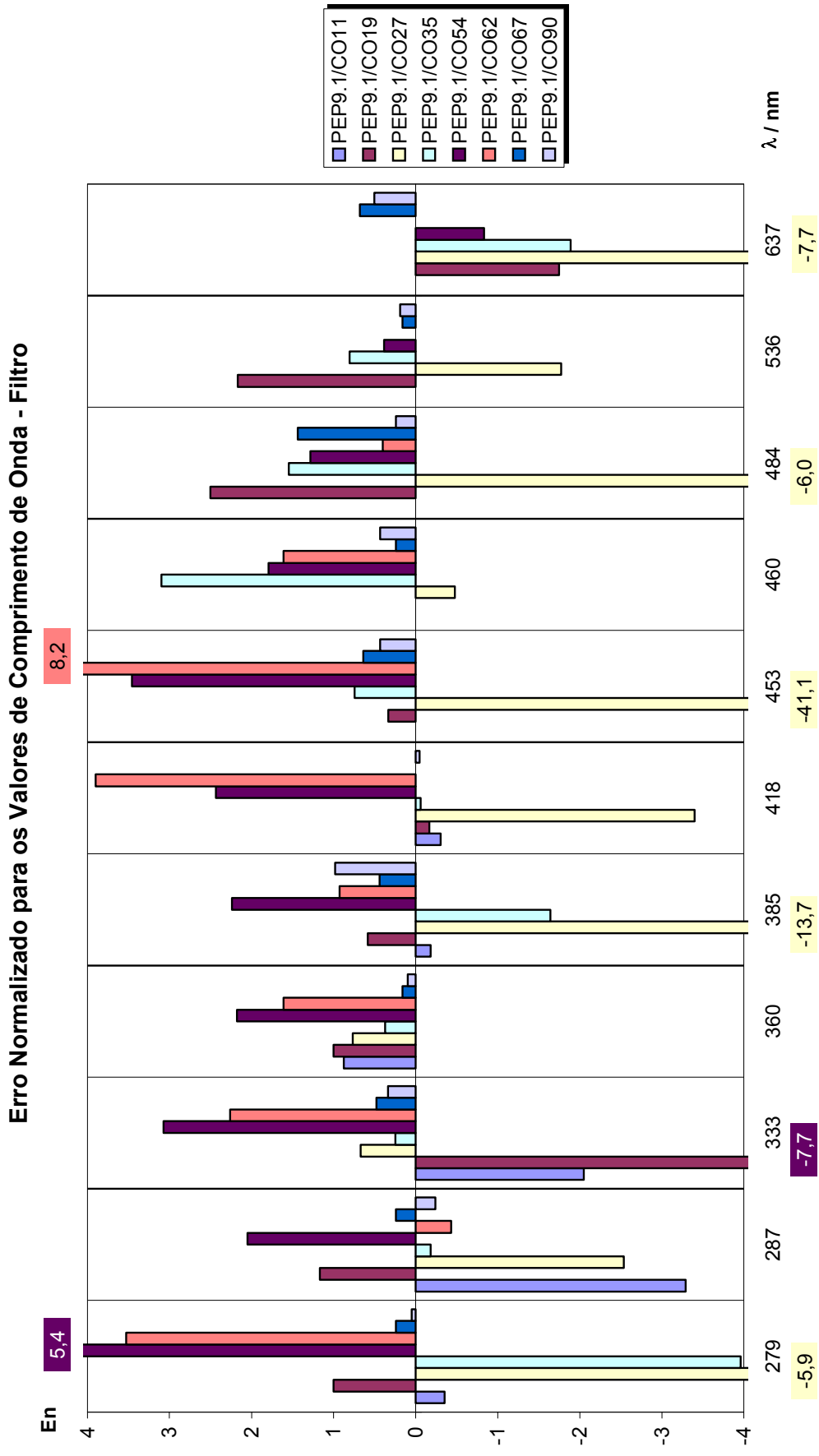


Figura 5. Gráfico do erro normalizado para o Filtro de Óxido de Hólmio AC-500-6H339.

Observação: Os valores numéricos reportados pelos laboratórios que extrapolam a escala do gráfico foram escritos na figura.

Erro Normalizado para os Valores de Transmitância Nominal 10%

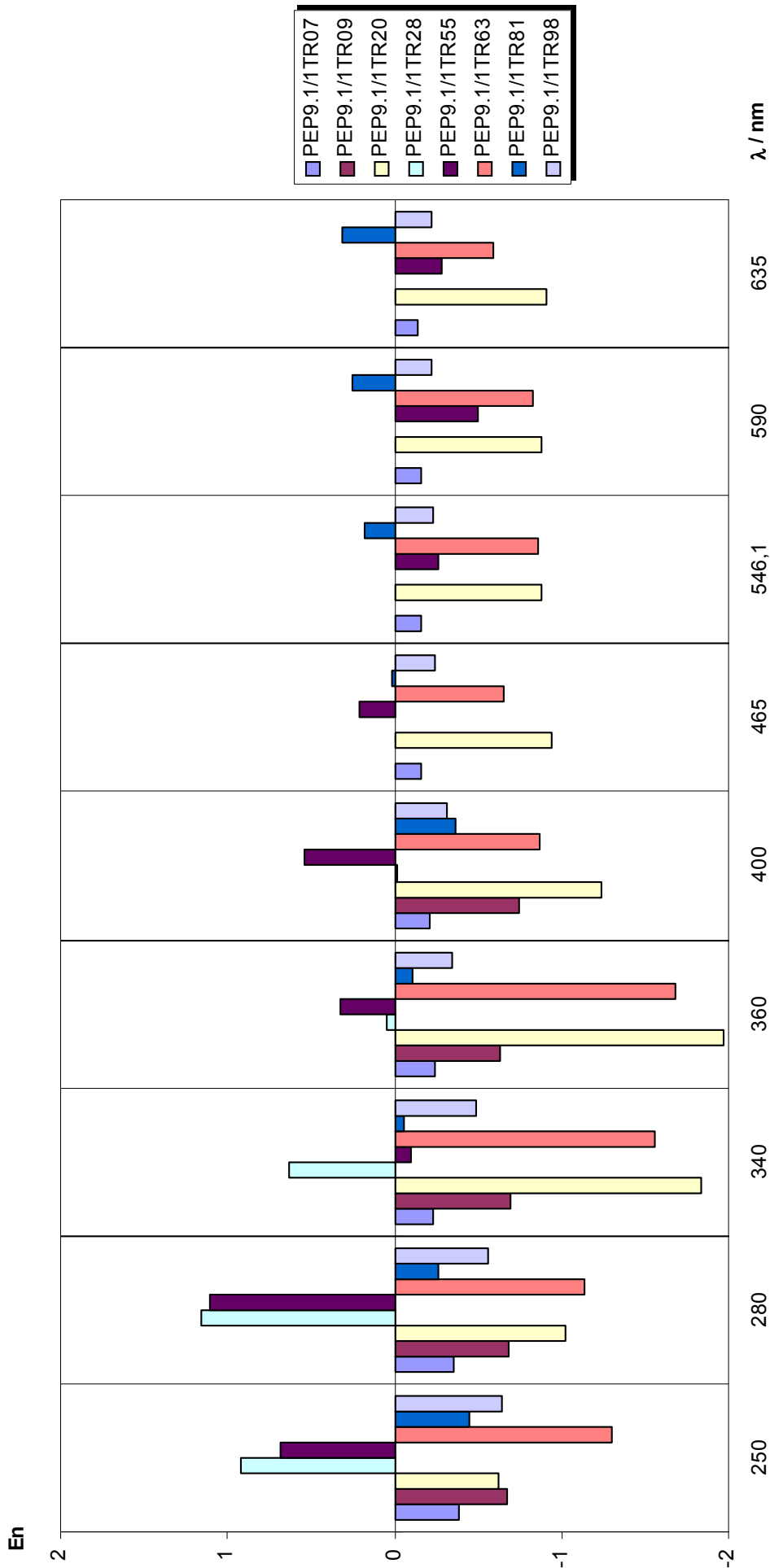


Figura 6. Gráfico do erro normalizado para o Filtro de Transmitância Nominal 10%, MC-100-6H137.

Erro Normalizado para os Valores de Transmitância Nominal 30%

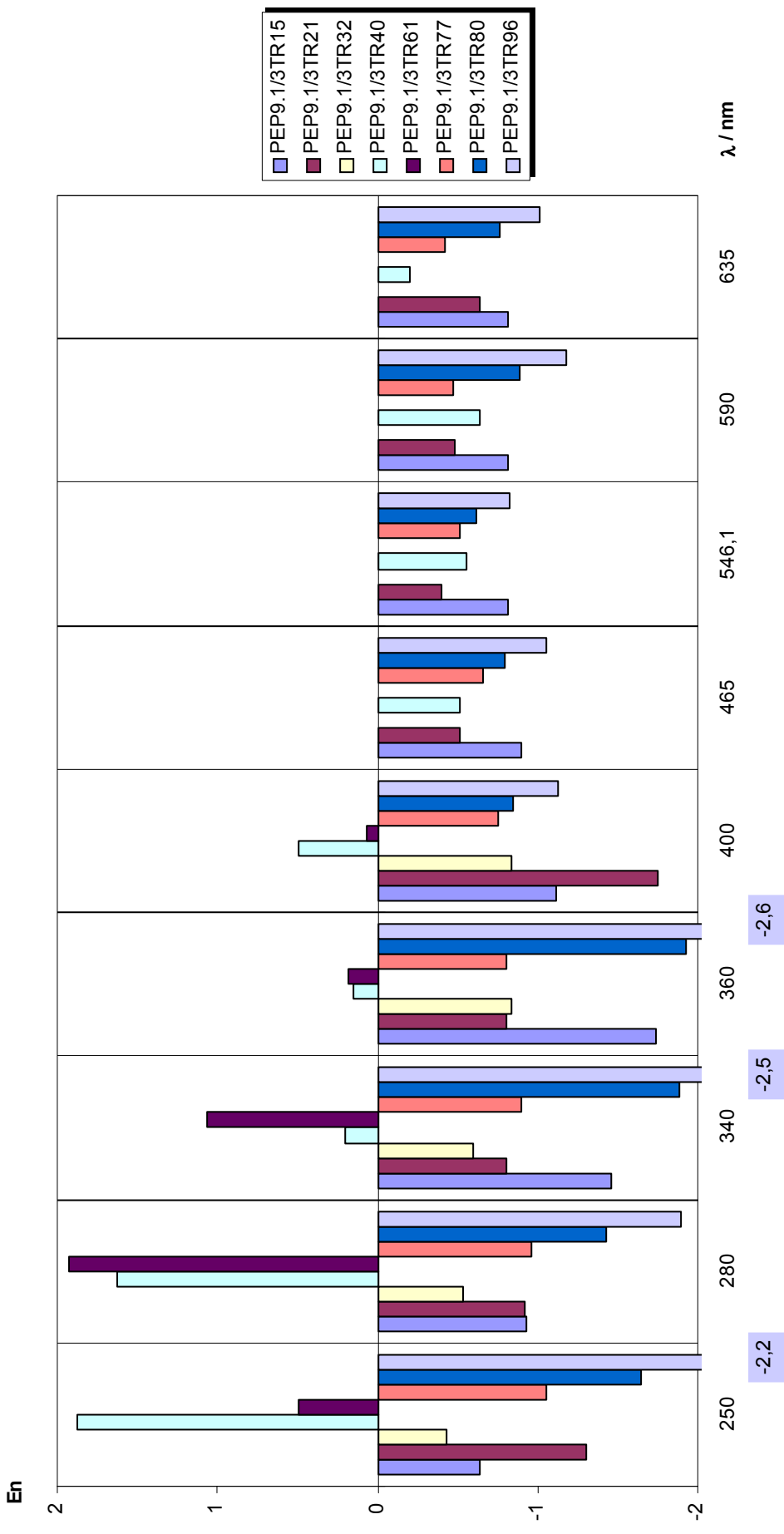


Figura 7. Gráfico do erro normalizado para o Filtro de Transmitância Nominal 30%, MC-50-6B178

Observação: Os valores numéricos reportados pelos laboratórios que extrapolam a escala do gráfico foram escritos na figura

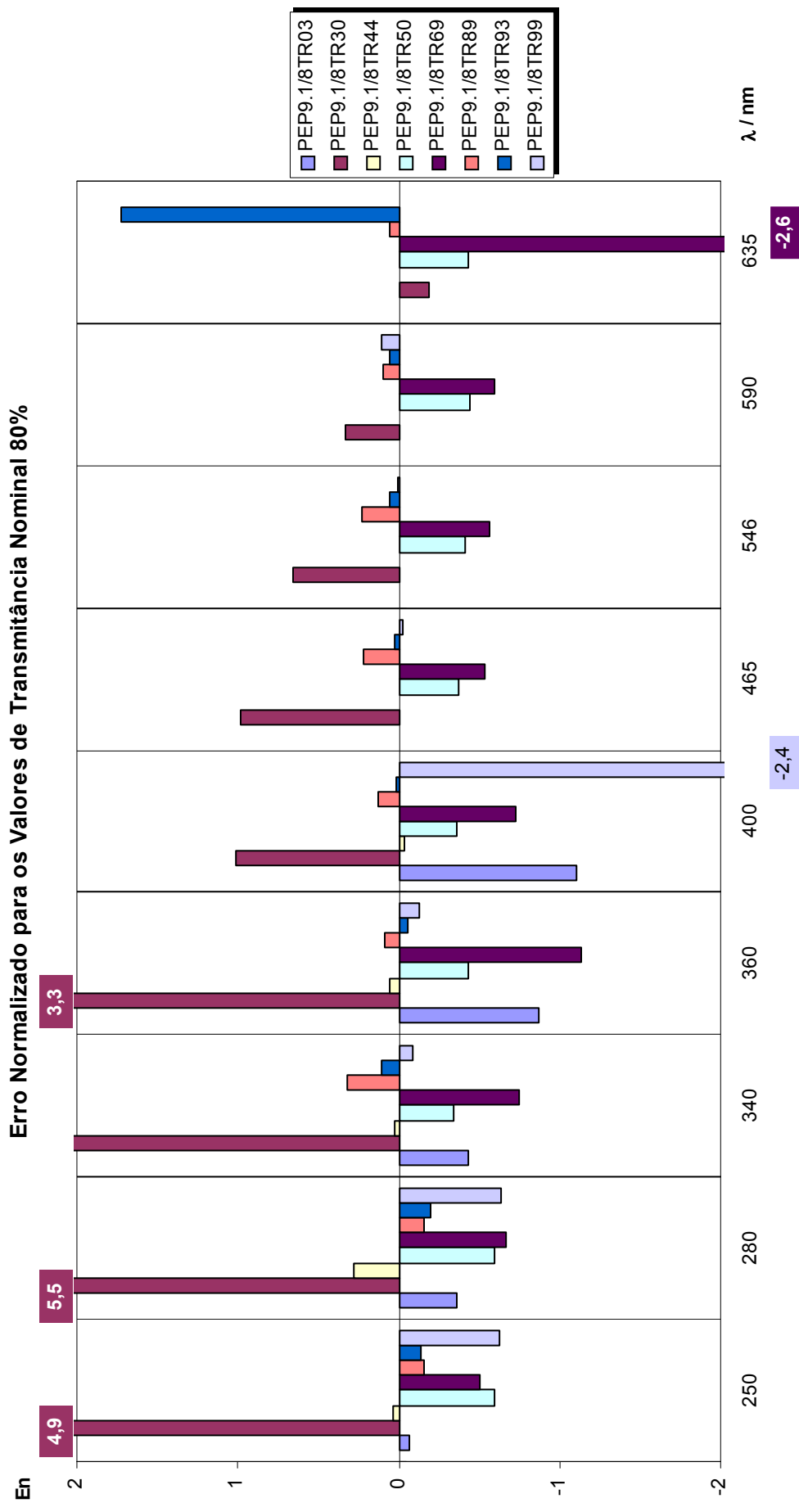


Figura 8. Gráfico do erro normalizado para o Filtro de Transmitância Nominal 80%, MC-10-6H376

Observação: Os valores numéricos reportados pelos laboratórios que extrapolam a escala do gráfico foram escritos na figura



Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br