

PARTICIPAÇÃO DO INMETRO EM INTERCOMPARAÇÃO DO SIM: ANÁLISE DE ETANOL EM ÁGUA

Vanderléa de Souza¹, Janaína M. Rodrigues¹, Rafael A. L. da Silva¹, Leandro J. R. Pereira¹, Paulo R. G. Couto².

^{1,2} Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Diretoria de Metrologia Científica e Industrial, Av. Nossa Senhora das Graças, 50, CEP:25250-020, Duque de Caxias, RJ, Brasil

¹ Divisão de Metrologia Química – Prédio 4

² Divisão de Metrologia Mecânica, Laboratório de Pressão – Prédio 3

Resumo: O presente trabalho descreve a participação da Divisão de Metrologia Química do Inmetro, Dquim, no estudo piloto (SIM.8.14.P) do Sistema Interamericano de Metrologia (SIM), referente à análise de etanol em água em quatro concentrações diferentes. A análise de etanol em água possui relevância em todo o mundo, pois os equipamentos (etilômetros) utilizados para a determinação de etanol no ar expirado dos condutores de veículo, têm por determinação da Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), em sua maioria, o seu modelo aprovado a partir de ensaios com soluções aquosas de etanol. Desta forma, o SIM decidiu organizar uma intercomparação, a fim de avaliar como cada país, com base em sua metodologia usual de análise, está realizando esta medida. A diferença percentual do valor de referência daqueles obtidos pela Dquim foi, para cada concentração, correspondente a 0,72, 5,84, 0,10 e 0,83 %. A incerteza padrão combinada, assim como a incerteza expandida, foram também determinadas. A participação da Dquim foi considerada satisfatória, tendo sido este um passo primordial para a avaliação da metodologia de preparo de soluções de etanol em água e da metodologia de análise, já que a Dquim preparou os próprios padrões de calibração, não estando rastreada a qualquer outro laboratório/instituto.

Palavras chave: comparação interlaboratorial, etanol, SIM.

1. INTRODUÇÃO

A determinação com confiabilidade metrológica de etanol em matriz aquosa é de grande importância, uma vez que em diferentes países os órgãos reguladores de trânsito determinam o teor máximo permitido de etanol no sangue e no ar expirado dos condutores de veículos. Mundialmente, não há uma uniformidade quanto ao nível máximo de etanol que

indica se um condutor de veículo está legalmente habilitado ou não para conduzi-lo, pois de acordo com o país, ou até mesmo o estado, a legislação varia. No entanto, há a necessidade global de que as medições tenham confiabilidade e rastreabilidade, sendo estas pautadas na utilização de materiais de referência certificados e equipamentos, cujos modelos tenham sido aprovados e que sejam submetidos periodicamente a um controle metrológico. Em todo o mundo, seguindo determinações da Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), o controle do consumo de álcool pelos condutores de veículos é realizado através de testes com etilômetros. No Brasil, tais medições, que estão em fase de implementação, seguem a Portaria Inmetro nº 006 de 2002 [1], que prevê a determinação de etanol no ar expirado. Devido a importância forense da determinação de etanol no corpo humano, o Sistema Interamericano de Metrologia (SIM) decidiu promover uma comparação interlaboratorial de etanol em matriz aquosa (SIM.8.14P), uma vez que em vários países, como o Brasil e a Alemanha, a aprovação de modelos de etilômetros, e o controle metrológico destes equipamentos, ocorre a partir de ensaios com materiais de referência certificados (MRC's), que correspondem a soluções de etanol em matriz aquosa, logo há a necessidade de que estes MRC's tenham um valor certificado da mais alta confiabilidade.

A participação em comparações interlaboratoriais é uma ferramenta importante para os laboratórios participantes, pois permite, dentre outros: [2], [3]

- determinar o desempenho do laboratório para ensaios ou medições específicas, além de monitorar o desempenho contínuo do laboratório;
- identificar problemas e iniciar ações corretivas;
- estabelecer a efetividade e a comparabilidade de novos métodos de ensaios ou de medições, além de monitorar os métodos já estabelecidos;

d) fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório.

No caso de intercomparações organizadas pelo Sistema Interamericano de Metrologia (SIM), assim como aquelas organizadas pelo Comitê Consultivo para a Quantidade de Matéria (CCQM), há um valor adicional agregado, pois há um valor de referência, fornecido por um Instituto Nacional de Metrologia, advindo de controle com material de referência certificado. Na intercomparação SIM.8.14P o National Institute of Standards and Technologies (NIST) foi o provedor das amostras, ou seja foi o laboratório piloto, também chamado de laboratório coordenador. A amostra controle utilizada pelo NIST foi o SRM 1828a.

2. MÉTODOS

Ao todo dezessete laboratórios participaram da intercomparação, sendo estes distribuídos entre Institutos Nacionais de Metrologia, laboratórios designados e laboratórios de análise em geral. A intercomparação SIM.8.14P ocorreu em quatro níveis, ou seja, em quatro concentrações diferentes, cujos valores nominais são os seguintes: 0,02%, 0,1%, 0,3% e 6%, sendo a relação percentual expressa em termos de massa de etanol (g) em 100 g de solução.

2.1. Procedimento Geral

Para cada participante foram enviados um protocolo de análise e seis ampolas seladas de cada concentração, sendo que destas somente quatro deveriam ser analisadas. De acordo com o protocolo de análise, as ampolas deveriam ser guardadas protegidas da luz e em temperatura ambiente, outra recomendação é que cada ampola deveria ser analisada em duplicata, de forma que para cada concentração oito análises seriam realizadas. A metodologia de análise, que deveria ser declarada, foi de livre escolha dos participantes, assim como as soluções padrão de calibração do equipamento utilizado. Com base no protocolo de análise, os participantes deveriam submeter, para cada concentração, o resultado das oito análises realizadas, assim como a média destas análises, acompanhada de um completo planejamento de incerteza das medições, baseado no ISO GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) [4], sendo a incerteza padrão combinada e a incerteza expandida declaradas, com os respectivos fatores de abrangência. A intercomparação ocorreu no período de junho a agosto de 2003. Em fevereiro de 2004, em uma reunião do Sistema Interamericano de Metrologia, os resultados obtidos por cada instituto/laboratório participante foram apresentados e discutidos.

2.2. Procedimento de análise utilizado pelo Inmetro

O Inmetro cumpriu com todas as determinações do protocolo de análise. Para cada nível da intercomparação foram preparadas oito soluções padrão de calibração. Estas soluções foram preparadas gravimetricamente, conforme a seguinte metodologia: o etanol (grau HPLC - High Liquid Performance Chromatography - com pureza de 99,9%) e a água (grau Mili-Q) foram pesados separadamente, e misturados, permanecendo a solução resultante em repouso por uma noite. Como método de quantificação utilizou-se 1-propanol como padrão interno, sendo a solução deste também preparada gravimetricamente. A metodologia analítica envolveu a análise num cromatógrafo gasoso com os seguintes parâmetros:

- Detector de ionização de chama: temperatura de 270 °C;
- Técnica de injeção: injeção split, com razão 100:1. Temperatura do injetor igual a 250 °C.
- Gás de arraste: He, na vazão de 25 mL/min;
- Coluna DB-FFAP (60 m, 0,32 mm, 0,5 µm). As condições da coluna foram as seguintes:

Para os níveis 1, 2 e 3: 95 °C (1 min), 10 °C/min, 120 °C (6 min);

Para o nível 4: 95 °C (1 min), 5 °C/min, 120 °C (6 min);

As amostras enviadas pelo laboratório piloto da intercomparação somente foram manipuladas no momento anterior a análise, seguindo a seguinte metodologia: as ampolas foram quebradas, sendo o seu conteúdo (solução de etanol em água) imediatamente transferido, através de uma seringa, para um vial. Cada amostra transferida para um vial, era imediatamente pesada, sendo adicionada sobre esta, numa razão 1:1, a solução do padrão interno.

3. RESULTADOS

Para cada estudo realizado, ou seja, para as quatro concentrações estudadas, o valor de referência foi aquele obtido através da preparação gravimétrica das soluções enviadas aos laboratórios participantes. As soluções de estudo foram preparadas pelo laboratório piloto da intercomparação, ou seja, pelo Nist. A Tabela 1 apresenta os valores de referência para cada concentração:

Tabela 1: Concentrações de referência em %p/p.

Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
0,0194	0,1010	0,2970	6,040

Os resultados obtidos pelo Inmetro, representado pela Divisão de Metrologia Química, para cada duplicata, de cada amostra, em cada concentração, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de concentração de etanol para cada duplicata, de cada ampola, em cada nível.

	A 1		A 2		A 3		A 4		média
	D 1	D 1	D 2	D 2	D 3	D 3	D 4	D 4	
	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	
Nível 1	0,0194	0,0194	0,0196	0,0195	0,0195	0,0195	0,0194	0,0195	0,0195
Nível 2	0,1036	0,1022	0,1033	0,1031	0,1247	0,1099	0,1057	0,1025	0,1069
Nível 3	0,2985	0,2973	0,2942	0,2934	0,2975	0,2973	0,2978	0,2981	0,2968
Nível 4	6,139	6,127	6,061	6,068	6,111	6,106	6,062	6,049	6,090

* A #: ampola; * D#: duplicata.

Os valores médios obtidos pelo Inmetro em cada nível, com as respectivas incertezas expandidas (para um nível de confiança de 95%), assim como a diferença percentual do valor de referência (gravimétrico), estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração obtida pelo Inmetro, incerteza expandida e diferença percentual para cada nível da intercomparação SIM.8.14P

	Concentração (%p/p)	Incerteza expandida (%p/p)	Diferença percentual
Nível 1	0,0195	0,0037	0,72
Nível 2	0,1069	0,0065	5,84
Nível 3	0,2968	0,0070	0,10
Nível 4	6,090	0,083	0,83

O planejamento para o cálculo da incerteza padrão combinada para cada nível foi realizado conforme o diagrama de causa e efeito apresentado na Figura 1.

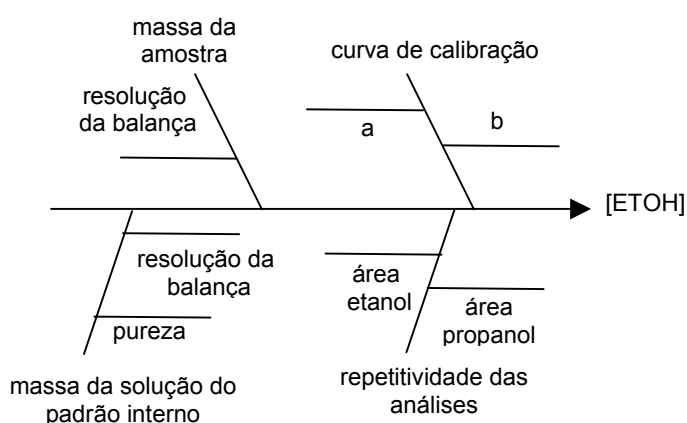


Figura 1: Diagrama de causa e efeito para a análise de etanol em água.

A contribuição de incerteza correspondente a cada grandeza de entrada, assim como a incerteza padrão combinada e o fator de abrangência, estão expressos, com dois algarismos significativos, na Tabela 4.

Tabela 4: Contribuição de incerteza de cada grandeza de entrada, incerteza padrão combinada e fator de abrangência em cada nível.

Grandezas de entrada	Tipo	Nível 1 (% p/p)	Nível 2 (% p/p)	Nível 3 (% p/p)	Nível 4 (% p/p)
massa da amostra	B	0,0013	0,0012	0,0012	0,00058
massa da solução do padrão interno	B	0,0013	0,0013	0,0013	0,0080
curva de calibração	A	0,000097	0,00013	0,00036	0,0023
repetitividade das análises	A	0,00019	0,0025	0,0027	0,034
Incerteza padrão Combinada		0,0019	0,0031	0,0033	0,035
Fator de abrangência		2	2,12	2,14	2,36

A Figura 2 expressa graficamente a contribuição de cada grandeza de entrada.

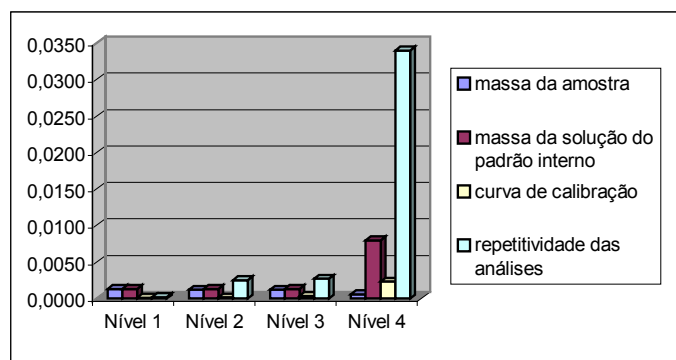


Figura 2: Fontes de incerteza para a análise de etanol em água.

A incerteza padrão combinada para cada nível, expressa na Tabela 4, foi calculada através da soma quadrática das incertezas das grandezas de entrada, conforme apresenta a Equação 1. [4]

$$u_c([ETOH]) = \text{raiz}(u^2(m.amostra) + u^2(m.pi) + u^2(curva) + u^2(repe.an.)) \quad (1)$$

Onde:

$u_c([ETOH])$ = incerteza padrão combinada da concentração de etanol;
 $u_{m.amostra}$ = incerteza da massa de amostra;
 $u_{m.pi}$ = incerteza da massa da solução do padrão interno;
 u_{curva} = incerteza da curva de calibração;
 $u_{repe.an.}$ = incerteza da repetitividade das análises.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros relevantes para cada grandeza de influência.

Tabela 5: Parâmetros correspondentes às grandezas de influência.

Grandeza de influência	Tipo	Divisor
Resolução da balança	B	$K = 2$
Pureza	B	Raiz (3)
Área etanol	A	Raiz (n), n = 8
Área propanol	A	Raiz (n), n = 8

n = número de replicatas.

O fator de abrangência K , nos casos em que a maior contribuição de incerteza foi uma grandeza do tipo A, foi obtido a partir do cálculo do grau de liberdade efetivo de $u_c([ETOH])$, V_{eff} , expresso pela equação de Welch-Satterthwaite, apresentada na Equação 2: [4]

$$V_{eff} = \frac{u_c^4([ETOH])}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4([ETOH])}{v_i}} \quad (2)$$

Onde:

V_{eff} = grau de liberdade efetivo;
 $u_c([ETOH])$ = incerteza padrão combinada da concentração de etanol;
 $u_i([ETOH])$ = incerteza da grandeza de entrada i ;
 N = número de grandezas de entrada;
 v_i = grau de liberdade.

Uma vez calculados a incerteza padrão combinada e o fator de abrangência, calcula-se a incerteza expandida, através da Equação 3: [4]

$$U = ku_c([ETOH]) \quad (3)$$

Onde:

U = incerteza expandida;
 K = fator de abrangência;
 $u_c([ETOH])$ = incerteza padrão combinada da concentração de etanol.

As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam graficamente o resultado obtido pelo Inmetro, sob o código Lab 11(NMI), assim como os resultados dos demais dezessete laboratórios/institutos participantes da intercomparação SIM.8.14.P. Em cada Figura, os laboratórios participantes estão apresentados através de códigos, já que num estudo piloto não há a identificação dos laboratórios participantes. Desta forma, tem-se que a codificação Lab # (NMI) é correspondente aos laboratórios no âmbito do SIM que pertencem a institutos nacionais de metrologia, como o Inmetro, ou que são laboratórios designados; o código Lab # (in) corresponde a laboratórios que pertencem ao continente americano, ou seja, que estão no âmbito do SIM, porém que não são de institutos nacionais de metrologia ou laboratórios designados; já o código Lab # (out) refere-se a laboratórios que não pertencem a região do SIM. A codificação CCQM – Lab # é correspondente a laboratórios que já participaram no âmbito do Comitê Consultivo para a Quantidade de Matéria (CCQM) da comparação chave CCQM-K27, referente à análise de etanol em matriz aquosa e etanol em vinho comercial.[5] É importante ressaltar que no âmbito do CCQM já ocorreu um estudo piloto (CCQM-P35)[6] e, conforme apresentado, a comparação chave CCQM-K27, ambas referentes a análise de etanol. A comparação chave é a intercomparação que segue a um estudo piloto, sendo que neste tipo de intercomparação os laboratórios são identificados e as metodologias analíticas devem ser aquelas utilizadas no estudo piloto.

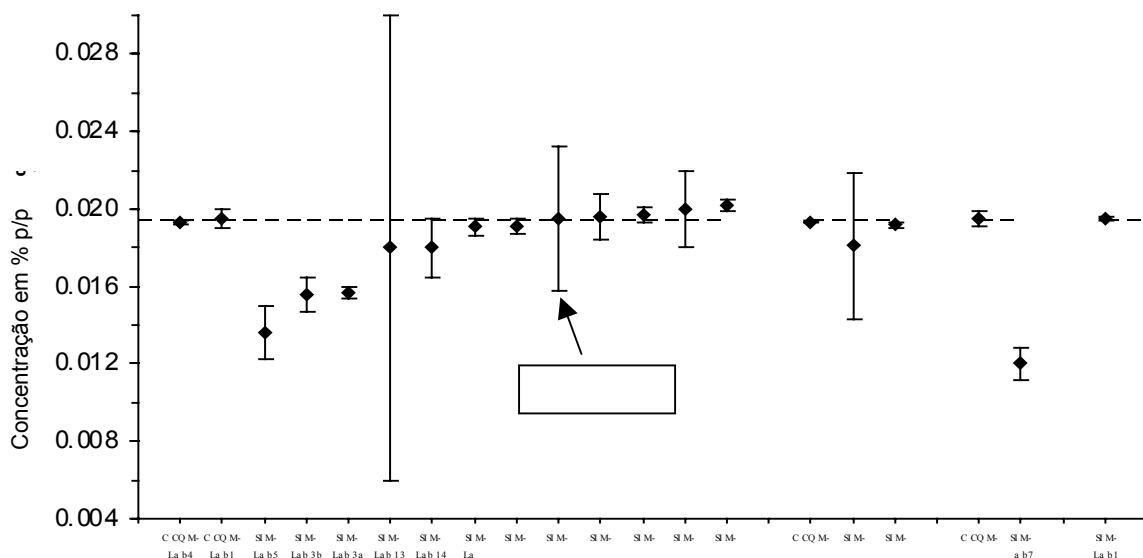


Figura 3: Resultados obtidos para o nível 1 na intercomparação SIM.8.14P.

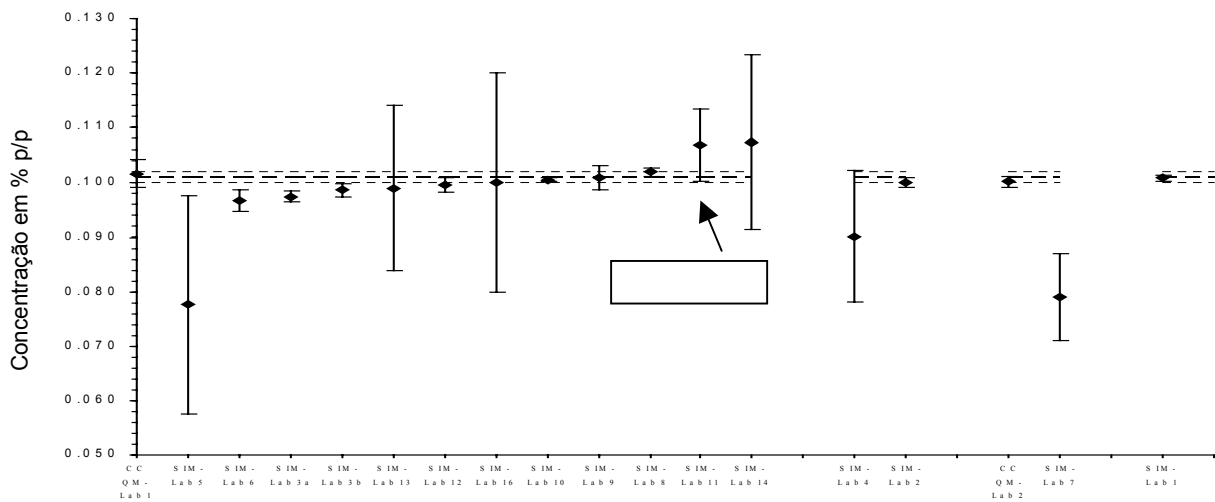


Figura 4: Resultados obtidos para o nível 2 na intercomparação SIM.8.14P.

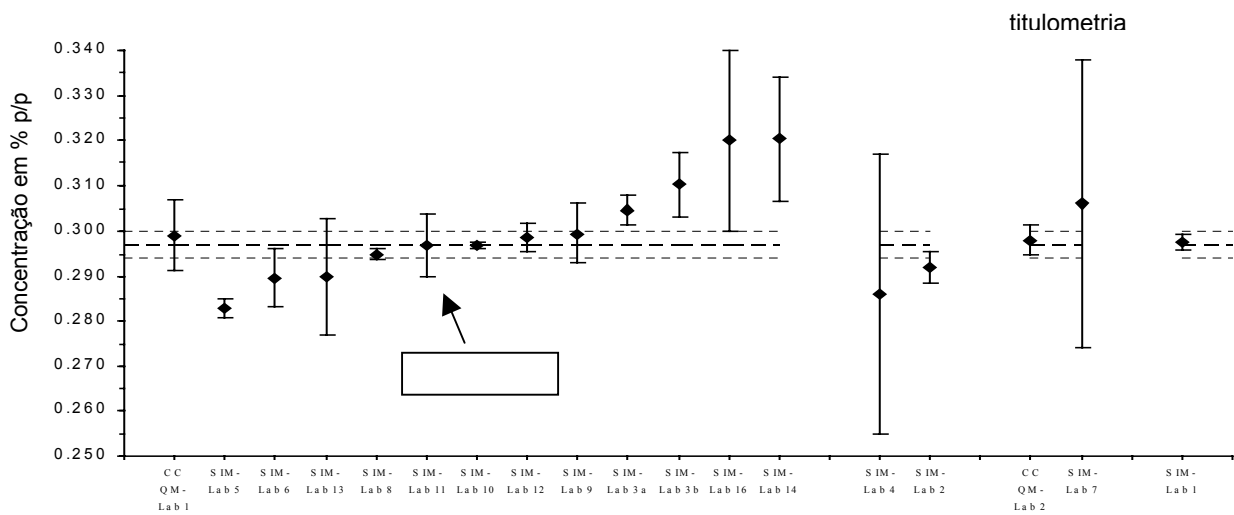


Figura 5: Resultados obtidos para o nível 3 na intercomparação SIM.8.14P.

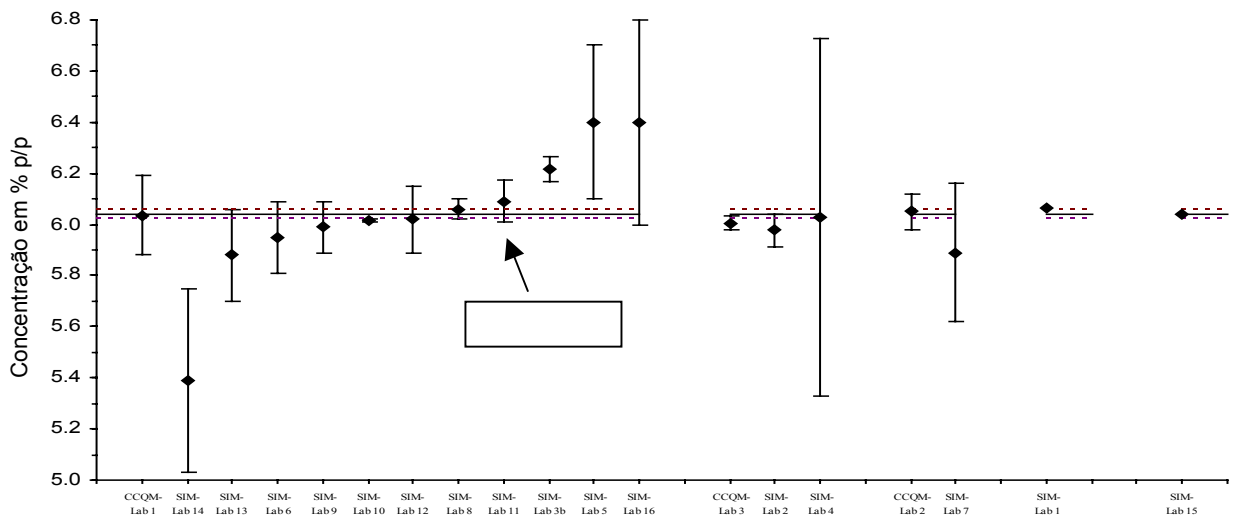


Figura 6: Resultados obtidos para o nível 4 na intercomparação SIM.8.14P.

4. DISCUSSÃO

Na análise da Tabela 4 e da Figura 2, verifica-se a variação, em função da concentração de etanol, de cada grandeza de entrada como fonte de incerteza. Uma consideração importante, é que a incerteza proveniente da repetitividade das análises, ou seja, uma fonte proveniente do equipamento (cromatógrafo gasoso) – incerteza tipo A, possui maior preponderância, quanto maior for a concentração de etanol na amostra. Já em concentrações extremamente baixas de etanol (nível 1 = 0,0194 % p/p), a maior contribuição para a incerteza é proveniente da pesagem, seja da massa de amostra, seja da massa de solução do padrão interno, ou seja, em concentrações reduzidas de etanol, a resolução da balança utilizada é o fator dominante. Neste estudo utilizou-se para todas as pesagens uma balança com resolução de 0,01mg, que estava devidamente calibrada pelo Laboratório de Massas da Divisão de Metrologia Mecânica da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial do Inmetro, o que garante a total rastreabilidade das medições realizadas nesta balança, ao Sistema Internacional de Unidades (SI).

Os resultados obtidos nos níveis 1, 3 e 4 foram considerados satisfatórios, permitindo inclusive a validação de toda a metodologia do processo, incluindo a preparação dos padrões de calibração e o método de análise. É importante ressaltar, que a preparação dos padrões de calibração, assim como a manipulação das amostras de análise, foram realizadas através do método gravimétrico, uma vez que a gravimetria é um método primário. [7] Nos laboratórios de análises químicas em geral, é comum utilizar a volumetria no preparo de soluções, no entanto a incerteza advinda de processos volumétricos é maior do que quando se utiliza o método gravimétrico, de forma que recomenda-se este método como aquele a ser utilizado no preparo de soluções e manipulação de amostras em geral. [8] Outro ponto a ser destacado, é que devido a volatilidade do etanol, nenhum processo de diluição foi utilizado, sendo, para cada nível, as soluções de calibração preparadas separadamente, e numa faixa estreita, a qual englobava o valor nominal de cada nível.

No que concerne as fontes de incerteza para cada nível, observa-se com base na Figura 2, que para o nível 1, que corresponde aquele de menor concentração (0,0194 %p/p), a maior contribuição é advinda das pesagens da amostra e do padrão interno, sendo as massas pesadas da ordem de 0,0001 g e a incerteza, tipo B, proveniente da pesagem da ordem de 0,000015 g. Para os demais níveis, as massas pesadas já são da ordem de 0,01 g, sendo que a incerteza oriunda da pesagem se mantém inalterada. Desta forma, para os níveis 2, 3 e 4 a maior fonte de incerteza de medição é devida à repetitividade das análises (duplicata), que possui caráter mais acentuado quanto maior a concentração de etanol a ser determinada. Para minimizar este efeito, será estudada a melhor técnica de injeção no equipamento utilizado. Para a intercomparação SIM.8.14P foi utilizada a injeção split, espera-se que com a injeção on-column esta fonte de incerteza seja minimizada.

5. CONCLUSÃO

A determinação com confiabilidade metrológica e rastreabilidade ao Sistema Internacional de Unidades da medição de etanol em

matriz aquosa é de suma importância, devido a sua utilização na área forense. Ao participar da intercomparação SIM.8.14P, o Inmetro, no escopo da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial, no âmbito da Divisão de Metrologia Química, deu um passo decisivo na implantação da rastreabilidade das medições de etanol no País, uma vez que utilizou padrões produzidos nos próprios laboratórios da Divisão de Metrologia Química, consolidando seus procedimentos de preparação e análise das soluções. Na segunda rodada deste estudo piloto, a se realizar no segundo semestre de 2004, a Divisão de Metrologia Química do Inmetro, que já avançou nas metodologias de análise de etanol em matriz aquosa, espera conquistar resultados ainda mais exatos com incertezas de medição reduzidas. Outro ponto preponderante, é que a participação do Brasil, representado pelo seu Instituto Nacional de Metrologia – Inmetro, em intercomparações internacionais, principalmente aquelas no âmbito do Sistema Interamericano de Metrologia e do Comitê Consultivo para a Quantidade de Matéria, é de extrema importância para o estabelecimento do reconhecimento mútuo, imprescindível num mundo globalizado, e para a sua inserção no mercado externo, ao passo que afirma a capacidade de medição numa determinada análise.

REFERÊNCIAS

- [1] Portaria Inmetro
- [2] iso 43 1
- [3] iso 43 2
- [4] ISO GUM
- [5] ata CCQM que fala da CCQM k-27
- [6] ata CCQM que fala da CCQM P-35
- [7] Artigo de métodos primários
- [8] artigo do pessoal da ino

Autor 1: Participação do Inmetro em Intercomparação do SIM: Análise de Etanol em Água, Janaina M. Rodrigues, INMETRO/DIMCI/DQUIM, Av. N. Sra. das Graças, 50, 25250-020, D. de Caxias, RJ, Brasil, (21) 2679-9069, jmrodrigues@inmetro.gov.br.

Autor 2: Participação do Inmetro em Intercomparação do SIM: Análise de Etanol em Água, Vanderléa de Souza, INMETRO/DIMCI/DQUIM, Av. N. Sra. das Graças, 50, 25250-020, D. de Caxias, RJ, Brasil, (21) 2679-9069, vsouza@inmetro.gov.br.

Autor 3: Participação do Inmetro em Intercomparação do SIM: Análise de Etanol em Água, Leandro J. R. Pereira, INMETRO/DIMCI/DQUIM, Av. N. Sra. das Graças, 50, 25250-020, D. de Caxias, RJ, Brasil, (21) 2679-9069, ljpereira@inmetro.gov.br.

Autor 4: Participação do Inmetro em Intercomparação do SIM: Análise de Etanol em Água, Rafael A. L. da Silva, INMETRO/DIMCI/DQUIM, Av. N. Sra. das Graças, 50, 25250-020, D. de Caxias, RJ, Brasil, (21) 2679-9069, rasilva@inmetro.gov.br.

Autor 5: Participação do Inmetro em Intercomparação do SIM: Análise de Etanol em Água, Paulo R. G. Couto, INMETRO/DIMCI/DIMEC, Av. N. Sra. das Graças, 50, 25250-020, D. de Caxias, RJ, Brasil, (21) 2679-9042, prcouto@inmetro.gov.br.

[1] E. Braun, P. Warnecke, H. Leontiew, "Reproduction of the Ohm using the quantum Hall effect", Metrologia, vol. 22, pp. 226-228, 1986.

[2] V. Bego, J. Butorac, D. Ilić, "Realization of the Kilogram by measuring at 100 kV with the Voltage Balance ETF", IEEE Trans. Instrum. Meas., vol. 48, no. 2, pp. 212-215, April 1999.

[3] J.R. Taylor, "An introduction to error analysis", University Science Books, Sausalito, CA, 1997.

Autor*: Título, nome, afiliação (departamento ou grupo; faculdade ou empresa), endereço postal (rua e número ou caixa postal, código postal, cidade, país), números de telefone e fax, e-mail.

* Se existir mais de um autor, forneça os dados solicitados para todos eles.