

Produção de solução de calibração certificada de Na no Inmetro

Ana C Osorio¹, R C Sena¹, T O Araújo¹, E S Dutra¹, M D Almeida¹

¹ Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Inmetro.

E-mail: mdalmeida@inmetro.gov.br

Resumo: No Setor de Laboratório de Análise Inorgânica (Labin) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) foi preparado um lote de solução de calibração de sódio em matriz de HNO₃ 3% (v/v). Foram envasadas 114 unidades com 100 mL cada. Os estudos de certificação foram realizados de acordo com as orientações da ABNT ISO GUIA 35. Todos os procedimentos foram realizados de acordo aos requisitos da ABNT ISO 17034:2017. A fração mássica certificada de Na foi de (1000 ± 23) mg/kg de Na (k = 2,02; 95% de confiança). O lote é válido até março de 2019.

Palavras-chave: soluções de calibração, material de referência certificado, incerteza de medição, metrologia química.

Abstract: A single-element sodium calibration solution batch was gravimetrically prepared at the Inorganic Analysis Laboratory Sector (Labin) from the National Institute of Metrology, Quality and Technology (Inmetro). Certification studies for the batch were performed according to ABNT ISO GUIDE 35 orientations. All the procedures were made according to ABNT ISO 17034:2017 requirements. The certified mass fraction of Na was (1000 ± 23) mg/kg de Na (k = 2.02; 95% of confidence). The batch has an expiration date of March of 2019.

Keywords: single-element calibration solution, certified reference material, measurement uncertainty, chemical metrology.

1. INTRODUÇÃO

As soluções de calibração monoelementares são utilizadas por laboratórios químicos para a calibração de instrumentos analíticos. Entretanto, soluções disponíveis no mercado são de qualidade metrológica questionável. Na maioria dos casos, a rastreabilidade a unidades do Sistema Internacional (SI) não foi evidenciada (KIPPHARDT et al., 2006;). A rastreabilidade metrológica é uma exigência da norma ABNT NBR ISO /IEC 17025: 2005, para laboratórios de calibração e ensaio.

Entre as diversas atribuições dum Instituto Nacional de Metrologia estão realizar, manter e disseminar as unidades de medição dum país, assegurando a sua rastreabilidade às unidades do SI. No caso de substâncias químicas, a disseminação dos padrões nacionais precisa da sua transformação em uma forma de fácil manipulação, o que pode ser realizado mediante a preparação de soluções de calibração certificadas a partir das substâncias puras (KIPPHARDT et al., 2006).

Seguindo essas considerações foi produzido no Setor de Laboratório de Análise Inorgânica

(Labin) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) um lote de solução de calibração monoelementar de sódio, com a finalidade de fornecer um produto com rastreabilidade e confiabilidade metrológica. Este produto servirá de apoio aos laboratórios analíticos brasileiros que precisam de materiais de referência certificados (MRCs) para assegurar a qualidade dos seus resultados, particularmente para aqueles laboratórios químicos que tem implementada a norma ABNT NBR ISO /IEC 17025: 2005. Por outro lado, o preparo deste lote de MRC apoia a missão do Inmetro de disseminação de padrões de medição nacionais.

Os estudos para a certificação do lote: homogeneidade, estabilidade e caracterização da fração mássica de Na no lote foram realizados de acordo às disposições do ABNT ISO GUIA 35. Ainda, todos estes procedimentos foram realizados dentro dos requerimentos da norma ABNT ISO 17034:2017.

2. METODOLOGIA

O lote de solução de calibração foi preparado a partir de um material de referência (MR) interno de NaCl (NaCl-Labin-1: 99,9978 % \pm 0,0006%), diluído em matriz aquosa de HNO₃ 3 % (v/v). Foram preparados gravimetricamente 15 kg de solução de calibração e foram envasadas 114 unidades. A homogeneidade do lote foi determinada ao analisar por ICP OES e calibração externa a fração mássica de Na em 14 unidades escolhidas por amostragem aleatória. A estabilidade de curta duração foi determinada utilizando o método isócrona, ao analisar por ICP OES e calibração externa com padrão interno^a a fração mássica de Na em 12 unidades que foram mantidas por: 0, 7, 13, 20, 26 e 32 dias na temperatura de estudo (50 °C). A estabilidade de longa duração foi avaliada utilizando o método

clássico, ao analisar a fração mássica de Na em 26 unidades mantidas na temperatura de armazenamento (25 °C) após: 73, 103, 126, 168, 195, 225, 259, 398, 475, 720 e 769 dias do preparo do lote. A caracterização foi realizada utilizando os dados do preparo gravimétrico do lote e os resultados da análise da fração mássica de Na em 6 unidades do lote por ICP OES de Alta Eficiência (HP ICP OES)^b.

3. RESULTADOS

A figura 1 mostra a média e o desvio padrão da fração mássica de Na (mg/kg) determinada para cada unidade selecionada no estudo de homogeneidade do lote. A análise de variância dos resultados (fator único) apontou para um valor-p > 0,05 e um valor de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, indicando que o lote é homogêneo (ISO, ABNT; 2012).

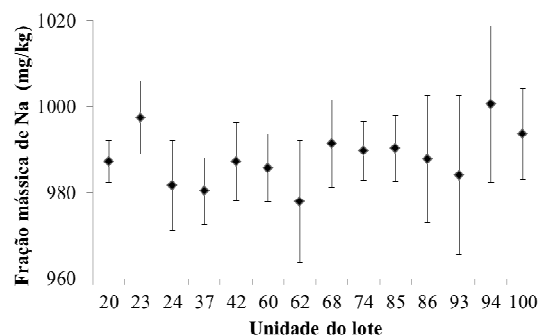


Figura 1 Avaliação da homogeneidade do lote.

A estabilidade de curta duração (50 °C) foi avaliada usando o método isócrona e a de longa duração (25 °C) utilizando o método clássico. Em ambos os casos foi utilizada a regressão linear (figuras 2 e 3) para avaliar se a fração mássica de Na é afetada pelo tempo na temperatura de estudo. Valores-p das inclinações das curvas analíticas maiores que 0,05 (ISO, ABNT; 2012) apontaram para a estabilidade do lote nas duas condições estudadas. A incerteza de medição da

^aO ICP OES (Optima 8300, Perkin Elmer) foi operado em condições padrão, vista do plasma axial, "delay" de 60s e integração de área de pico automática. Os comprimentos utilizados foram 589,597 nm para o Na e 361,390 para o Sc (quando aplicável).

^bO ICP OES foi operado em condições não robustas, com delay de 60s e integração de área de pico manual. Os comprimentos de onda foram de 589,597 nm para o Na e Sr 407,783 nm para o Sr (padrão interno).

estabilidade foi estimada segundo a equação 1, com resultados de 0,64 % e 0,74 %, para a estabilidade de curta e longa duração, respectivamente.

$$u_e = s_m \times t \quad (1)$$

Onde u_e é a fonte de incerteza, s_m é o erro da inclinação da curva analítica e t é o tempo de duração do estudo.

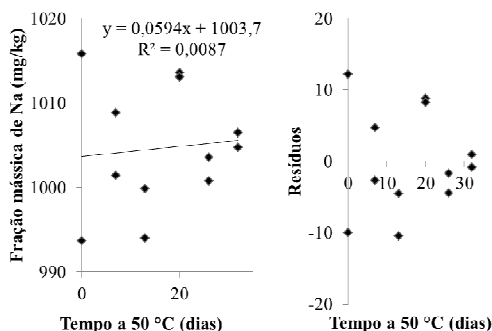


Figura 2 Gráficos de regressão e resíduos da avaliação da estabilidade de curta duração.

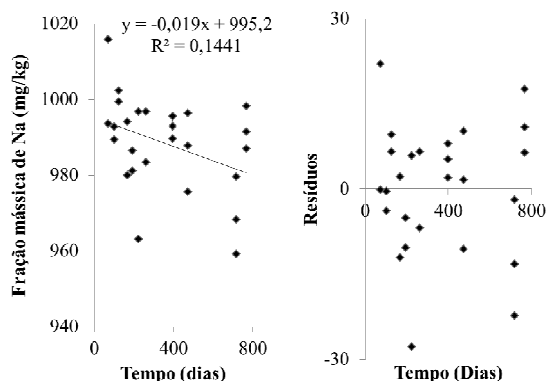


Figura 3 Gráficos de regressão e resíduos da avaliação da estabilidade de longa duração.

A caracterização gravimétrica da fração mássica de Na foi calculada utilizando: (i) a pureza do MR NaCl-Labin-1; (ii) o fator estequiométrico e (iii) as massas registradas durante as etapas do preparo gravimétrico do lote (resumo na figura 4). O erro de indicação das balanças analíticas e o efeito do empuxo do ar foram corrigidos para todas as massas.

A caracterização por HP ICP OES foi realizada utilizando um sistema de calibração análogo à diluição isotópica e uma modelagem polinomial

para corrigir a deriva instrumental (SALIT; TURK, 1998); (SALIT et al., 2001). A estimativa da fração mássica foi realizada segundo as equações 2 a 4. O resultado de cada parâmetro se mostra resumido na Tabela 1.

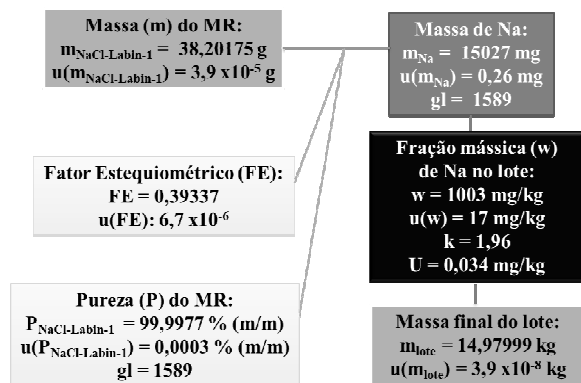


Figura 4 Esquema do cálculo da fração mássica de Na do lote pelo método gravimétrico.

$$Q = [R_a / (m_a/m_{pi})_a] \quad (2)$$

$$S = [R_c / (m_m/m_{pi})_c] \quad (3) \quad w = Q/S \quad (4)$$

Onde R é a razão do sinal (mensurando, m/ padrão interno, pi); S é a razão do sinal pela razão das massas (mensurando e padrão interno) das soluções calibrantes; Q é a razão de sinal pela razão de massas da amostra e w é a fração mássica do mensurando.

Tabela 1 Fração mássica de Na no lote determinada por HP ICP OES

	Valor	u	Unidade	gl
Q	0,521	0,009112	$I_A \times g_{pi} / I_{pi} \times g_{am}$	5
S	0,523	0,001978	$I_A \times g_{pi} / pi \times mg_A$	3
w	0,9972	0,00416	mg/g	4

I = intensidade do sinal (cps); gl = graus de liberdade.

Ambos os valores foram comparados (LISINGER, 2010) e como não foi encontrada uma diferença significativa ($\Delta_m < U_\Delta$), a fração mássica de Na no lote de solução de calibração foi estimada como a média dos dados obtidos pela determinação gravimétrica e por HP ICP OES. A incerteza foi estimada pelo método de combinação de variâncias (INMETRO; CICMA; SEPIN, 2012). O resultado foi 1000 mg/kg de Na com uma incerteza-padrão relativa de 0,43%.

A contribuição cada fonte de incerteza estudada

se encontra resumida na figura 5. A incerteza-padrão combinada da fração mássica de Na no lote de solução de calibração, e os graus de liberdade efetivos foram calculados utilizando as equações 6 e 7 (INMETRO; CICMA; SEPIN, 2012). Os resultados se encontram resumidos na tabela 2.

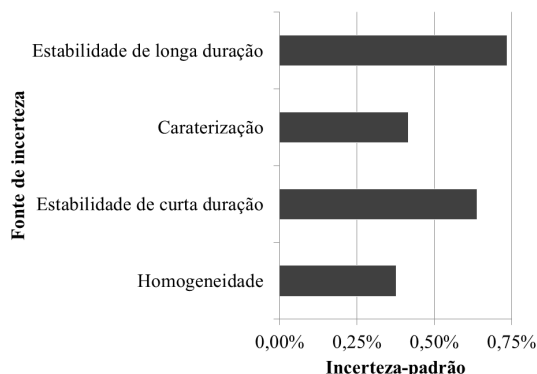


Figura 5 Contribuição relativa das fontes de incerteza estudadas para o lote.

$$u_c = \sqrt{(u_h^2 + u_{ec}^2 + u_{el}^2 + u_{car}^2)} \quad (6)$$

$$gl = u_c^4 / [(u_h^4/gl_h) + (u_{ec}^4/gl_{ec}) + (u_{el}^4/gl_{el}) + [(u_{car}^4/gl_{car})]] \quad (7)$$

Onde u_{ec} , u_{el} , u_{car} são as incertezas associadas à estabilidade de curta e longa duração, homogeneidade e caracterização, e gl denota graus de liberdade.

Tabela 2 Estimativa da fração mássica e incerteza expandida do lote.

Parâmetro	Valor
Fração mássica de Na (mg/kg)	1000
Incerteza-padrão combinada, u_c , (%)	1,13
Incerteza combinada, u_c , (mg/kg)	11,3
Graus de liberdade	44
k	2,02
Incerteza expandida, U (mg/kg)	23

O valor da fração mássica de Na no lote a ser certificado será de (1000 ± 23) mg/kg. A validade do lote de solução de calibração é até março de 2019, podendo ser prorrogada. Durante esse período, serão realizados estudos de monitoramento para avaliar a estabilidade da fração mássica de Na no lote.

4. CONCLUSÕES

Foi preparado adequadamente um lote de solução de calibração de sódio. O lote é homogêneo e é estável nas temperaturas de transporte (50 °C) e de armazenamento (25 °C). A fração mássica de Na caracterizada é de 1000 mg/kg com uma incerteza expandida de 23 mg/kg de Na, ($k = 2$ e 95% de confiança). Com a produção deste material de referência certificado, está dando-se apoio à missão do Inmetro de manter a cadeia de rastreabilidade dos padrões de medidas no Brasil e também se está fornecendo um produto com qualidade metrológica para os laboratórios de calibração e ensaios em química.

5. REFERÊNCIAS

- ABNT. **ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005.
- ISO; ABNT. **ABNT ISO GUIA 35. Materiais de referência - Princípios gerais e estatísticos para certificação.** Primeira Edição ed. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2012.
- ISO; ABNT. **ABNT NBR ISO 17034:2017. Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2017.
- INMETRO; CICMA; SEPIN. **Avaliação de dados de medição: Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008.** 1a. Edição Brasileira da 1a. Edição do BIPM de 2008. ed. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia., 2012.
- KIPPHARDT, H. et al. Traceability system for elemental analysis. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 10, n. 11, p. 633–639, 2006.
- LINSINGER, T. **Application Note 1 - Comparação do resultado de uma medição com o valor certificado.** European Reference Materials, jan. 2010. Disponível em: <http://www.erm-crm.org/ERM_products/application_notes/application_note_1/Documents/erm_application_note_1_portugese_rev3.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2016.
- SALIT, M. L.; TURK, G. C. A Drift Correction Procedure. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 15, p. 3184–3190, 1 ago. 1998.
- SALIT, M. L. et al. Single-element solution comparisons with a high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometric method. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 20, p. 4821–4829, 15 out. 2001.