



DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE ÓXIDO DE HÓLMIO PARA CALIBRAÇÃO DA ESCALA DE COMPRIMENTO DE ONDA DE ESPECTRÔMETROS: ESTUDOS DE VIABILIDADE



DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIAL OF HOLMIUM OXIDE FOR SPECTROMETERS WAVELENGTH CALIBRATION: FEASIBILITY STUDIES

GONÇALVES; Debora EmyFujii^{1*}; GOMES, Juliana Freitas Santos²; ALVARENGA, Ana Paula Dornelles²; ARAUJO, Thiago de Oliveira³; BORGES, Paulo Paschoal³

¹ Visomes Comercial Metrológica Ltda., Departamento de Material de Referência, Rua Joaquim dos Santos, 181, CEP.04823-080, São Paulo – SP, Brasil
(fone: +55 11 5662 9911)

² Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Divisão de Metrologia Óptica (Diopt), Avenida Nossa Senhora das Graças, 50, CEP.25250-020, Xerém, Duque de Caxias – RJ, Brasil
(fone: +55 21 26799363)

³ Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Divisão de Metrologia Química e Térmica (Dimqt), Avenida Nossa Senhora das Graças, 50, CEP.25250-020, Xerém, Duque de Caxias – RJ, Brasil
(fone: +55 21 2679 9069)

* Autor correspondente
e-mail: debora@visomes.com.br

Received 27 November 2017; accepted 29 November 2017

RESUMO

A utilização de material de referência certificado (MRC) emanálises químicas é um requisito importante para sistemas de garantia da qualidade, uma vez que permite garantir a rastreabilidade metrológica de resultados das medições, alcançando, assim, resultados confiáveis comparáveis entre si. Este trabalho descreve o desenvolvimento e a produção do material de referência de óxido de hólmio, que, após certificação, será utilizado na calibração da escala de comprimento de onda de espectrômetros UV-Vis, além dos estudos de viabilidade necessários para estabelecer os parâmetros de medição a serem utilizados nas próximas etapas da produção e certificação do material.

Palavras-chave: *Material de referência certificado (MRC); transmitância espectral de óxido de hólmio; rastreabilidade metrológica; metrologia óptica; espectrofotometria.*

ABSTRACT

The use of certified reference material (CRM) in chemical analyzes is an important requirement in quality assurance systems, since it allows the metrological traceability of results, thus achieving valid and comparable results. This work describes the development and production of holmium oxide reference material that, after certification, will be used in the calibration of the wavelength range of UV-Vis spectrometers and also the necessary feasibility studies to establish the measurement parameters to be used in the next steps of the material production and certification.

Keywords: *Certified reference material (CRM); holmium oxide spectral transmittance; metrological traceability; optical metrology; spectrophotometry.*

1. INTRODUÇÃO

Os materiais de referência certificados (MRC) são necessários para a garantia da precisão, exatidão, rastreabilidade e confiabilidade dos resultados de medição. Laboratórios analíticos utilizam MRC em diversas atividades, como, por exemplo, na calibração de equipamentos, validação de métodos e no controle de qualidade (QUEVAUVILLER, 1999). Eles fornecem rastreabilidade ao Sistema Internacional de Unidades (SI) e confiabilidade aos resultados de medição. Os MRC se distinguem de outros padrões por possuírem uma declaração de incerteza associada e a rastreabilidade estabelecida a padrões nacionais ou internacionais (AUGUSTO *et al.*, 2010).

A espectrometria é uma das principais técnicas utilizadas em laboratórios de análise para caracterização e quantificação de analitos, devido à robustez do equipamento, facilidade no manuseio do instrumento, rapidez na obtenção de dados e simplicidade na interpretação dos resultados (GALO; COLOMBO, 2009). Por meio da espectrometria, componentes desconhecidos de uma solução podem ser identificados por seus espectros característicos na região do ultravioleta (UV) ou visível (Vis). Os compostos químicos absorvem radiação em determinados comprimentos de onda do espectro, e o espectrômetro UV-Vis mede a quantidade de radiação absorvida, correlacionando a absorbância ou transmitância da amostra com a concentração do analito de interesse.

Diversos analitos têm sua absorbância alterada drasticamente em intervalos pequenos de comprimento de onda, por isso, a precisão e a exatidão da medição na escala de comprimentos de onda são requeridas e a calibração prévia do espectrômetro é, portanto, essencial. Para isso, são utilizados MRC específicos para calibrar a escala de comprimentos de onda. Dentre alguns materiais utilizados, destacam-se as soluções de óxido de hólmio (Ho_2O_3), que possuem uma utilização em uma faixa amplo espectro (do UV ao visível, de 240 nm a 640 nm) contendo até 14 picos de transmitância certificados, que são intrínsecos ao material, bem definidos e resolvidos. O espectro de transmitância do Ho_2O_3 em solução encontra-se ilustrado na Figura 1.

A produção de MRC envolve muitas etapas para o seu desenvolvimento como os estudos de homogeneidade, estabilidade e a caracterização. A Norma ABNT NBR ISO 17034 e

os Guias da série 30 apresentam uma sistemática para a produção de MRC abordando as definições relacionadas ao tema, o processo de certificação e as competências do produtor (ABNT, 2017). O ISO Guide 35 aborda princípios gerais para a caracterização e a avaliação da homogeneidade e estabilidade do material e, dentre as diversas etapas minuciosamente descritas, trata dos estudos de viabilidade.

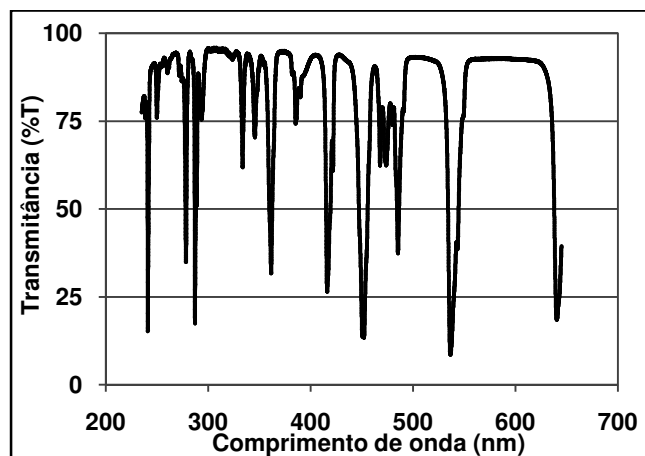


Figura 1. Espectro de transmitância da solução de Ho_2O_3

Os estudos de viabilidade são estudos curtos destinados a abordar questões sobre a viabilidade de produzir e caracterizar um material suficientemente homogêneo e estável. Algumas vezes, um estudo de viabilidade é proposto para que sejam efetuadas melhorias nos procedimentos de medição (ISO, 2017). Esses estudos são importantes no desenvolvimento de um novo material.

2. OBJETIVO

Este trabalho apresenta os resultados dos estudos de viabilidade para estabelecer alguns parâmetros para a medição e, assim, definir o procedimento e a metodologia a serem utilizados nos ensaios futuros de homogeneidade, estabilidade e caracterização do candidato a MRC de Ho_2O_3 . O MRC de solução de Ho_2O_3 , a ser produzido no Brasil, será utilizado na calibração de espectrômetros, primordial para garantir a rastreabilidade e confiabilidade dos resultados das medições espectrofotométricas na região UV-Vis.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção do candidato a MRC, foram necessários os seguintes materiais, além de béqueres de vidro, erlenmeyer, balões volumétricos, funil de vidro, espátulas, suporte universal e garras:

- Óxido de hólmio (Ho_2O_3) com pureza de 99,99 %, da Alfa Aesar, EUA.
- Ácido perclórico (HClO_4) *Suprapur* 70 % P.A., da Merck, Alemanha.
- Água deionizada, com condutividade menor ou igual a $1,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, obtida com osistema de purificador de água Elga, Inglaterra.
- Balança analítica digital com resolução de 0,1 mg da Mettler Toledo, EUA.
- Banho termostático Lauda, Alemanha.

Para os estudos de viabilidade, foram preparados 25 mL de solução 4 % (m/v) de Ho_2O_3 em 10 % (v/v) de HClO_4 , quantidade suficiente para a realização dos estudos. Também foram preparados, à parte, 25 mL de HClO_4 10 % (v/v), necessários para um dos estudos de viabilidade pretendidos. O procedimento de Weidner *et al.* (1985) foi utilizado como referência. As soluções preparadas estão ilustradas na Figura 2.



Figura 2. Soluções de Ho_2O_3 e HClO_4

Nos estudos de viabilidade, a transmitância espectral da solução de Ho_2O_3 produzida foi medida utilizando dois espectrofotômetros:

- Marca *Perkin Elmer*, modelo *Lambda* 25, que

possui feixe duplo, monocromador único e trabalha na faixa de comprimentos de onda de 190 nm a 1100 nm. Como fontes de radiação, são utilizadas uma lâmpada de deutério para a região UV e uma lâmpada de tungstênio para a região do visível. O sistema de detecção consiste de uma fotomultiplicadora e um detector de fotiodo, a grade é de 1053 linhas, a largura de banda é fixa em 1 nm, além de possuir precisão de comprimento de onda de 0,1 nm e reprodutibilidade melhor que 0,05 nm. As velocidades de varredura do instrumento utilizadas foram: $7,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $15 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $30 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $60 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $120 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $240 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $480 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $960 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $1920 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $2880 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. A incerteza expandida do equipamento foi avaliada em 0,22 nm, com um fator de abrangência $k = 2,00$, para uma probabilidade de abrangência de 95,45 %.

- Marca *Agilent*, modelo *Cary* 4000, que possui feixe duplo, duplo monocromador e trabalha na faixa de comprimentos de onda de 175 nm a 900 nm. Como fontes de radiação, são utilizadas uma lâmpada de deutério para a região UV e uma lâmpada de tungstênio para a região do visível. O sistema de detecção consiste de uma fotomultiplicadora, a grade é de 1200 linhas, a largura de banda é variável entre 0,01 nm e 5,00 nm com intervalo de 0,01 nm. Tal equipamento possui precisão de comprimento de onda de 0,08 nm e reprodutibilidade de 0,005 nm. A velocidade de varredura do instrumento é variável entre $3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a $2000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. A incerteza expandida do equipamento foi avaliada em 0,11 nm, com um fator de abrangência $k = 2,00$, para uma probabilidade de abrangência de 95,45 %.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos de viabilidade foram necessários para estabelecer os parâmetros de medição que serão utilizados nas próximas etapas para a produção e certificação do MR de Ho_2O_3 . Os parâmetros analisados foram: utilização do branco de medição, ambientação prévia da cubeta de quartzo com a solução de Ho_2O_3 , variação do comprimento de onda com o tempo (estabilidade da solução), velocidade de varredura e a largura da banda espectral, os quais serão apresentados adiante.

4.1. Branco de medição

Os espectrofotômetros necessitam de uma referência (branco de medição), que pode variar conforme o tipo de material a ser analisado, para ser utilizada durante as medições. De forma a avaliar a influência do branco na medição da solução de Ho_2O_3 com o espectrofotômetro, alguns testes foram realizados com a solução 10 % de HClO_4 , que é o meio ácido utilizado para preparar o candidato a MRC, colocada na cubeta de referência.

As medições foram realizadas no espectrofotômetro da *Perkin Elmer* (PE) e os parâmetros utilizados nas medições foram: largura de banda de 1 nm, velocidade de varredura de $480 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 1 ciclo de medição em 3 replicatas. A solução de Ho_2O_3 preparada foi analisada seguindo dois procedimentos diferentes: (1) utilizando, no compartimento de referência do espectrofotômetro, uma cubeta de quartzo contendo solução de 10 % de HClO_4 ; (2) deixando o compartimento de referência do espectrofotômetro vazio, isto é, sem solução, considerando o ar como referência.

Os espectros obtidos nas medições estão apresentados na Figura 3, e os valores dos comprimentos de onda dos picos de mínimo de transmitância estão descritos na Tabela 1.

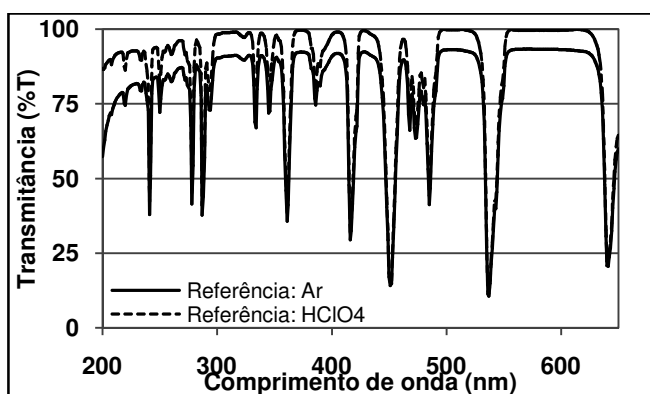


Figura 3. Espectros de transmitância do Ho_2O_3 , utilizando como referências: ar e HClO_4

Observando os espectros da Figura 3, visualmente percebe-se que há diferenças entre a linha de base da medição utilizando o ar ou HClO_4 como referência, gerando diferenças entre os valores de transmitância. Porém, analisando os dados da Tabela 1, verifica-se que, para o parâmetro comprimento de onda (propriedade que será certificada no MRC de interesse), a maior diferença encontrada correspondeu a 0,05 nm (no pico de 333 nm), equivalente a

incerteza do MRC utilizado (NIST, 2016).

Tabela 1. Média dos valores de comprimento de onda, utilizando como referências: ar e HClO_4

Referência: Ar (nm)	Referência: HClO_4 (nm)	Diferença ^a (nm)
241,11	241,10	0,01
250,06	250,06	0,00
278,08	278,08	0,00
287,20	287,20	0,00
333,69	333,64	0,05
345,38	345,37	0,01
361,10	361,08	0,02
385,83	385,83	0,00
416,23	416,23	0,00
451,42	451,41	0,01
467,92	467,92	0,00
485,10	485,10	0,00
536,54	536,57	0,03
640,45	640,42	0,03

^a Em módulo.

Dessa forma, definiu-se que, nas medições a serem realizadas com as unidades do lote de solução de Ho_2O_3 a ser produzido, o compartimento de referência do espectrofotômetro deverá ser o ar, devendo, portanto, ser deixado vazio. Essa informação deverá constar no campo de instruções de uso do material, no certificado do MRC produzido.

4.2. Ambientação prévia da cubeta

Foi analisada também a necessidade de se ambientar previamente a cubeta de quartzo com um pouco da solução de Ho_2O_3 antes de preencher a cubeta com a solução de medição. Para isso, foram realizadas medições no espectrofotômetro da PE considerando: (1) ambientando previamente a cubeta de medição com uma alíquota de Ho_2O_3 e depois, preenchendo-a com a solução a ser analisada; (2) sem ambientar previamente a cubeta, preenchendo-a diretamente com a solução de Ho_2O_3 a ser medida. A configuração do espectrofotômetro utilizada para as medições foi: largura de banda de 1 nm, velocidade de varredura de $480 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 1 ciclo de medição em 3 replicatas.

Os espectros com o resultado das medições estão mostrados na Figura 4, e os valores obtidos dos comprimentos de onda dos

picos de mínimo de transmitância estão descritos na Tabela 2.

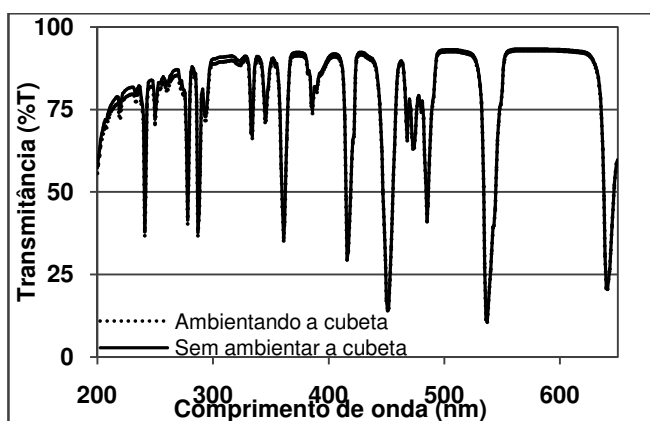


Figura 4. Espectros de transmitância do Ho_2O_3 , ambientando-se (ou não) previamente a cubeta

Tabela 2. Resultados médios dos valores de comprimento de onda, ambientando-se (ou não) previamente a cubeta

Cubeta previamente ambientada (nm)	Cubeta sem ambientar (nm)	Diferença ^a (nm)
241,10	241,11	0,01
250,06	250,06	0,00
278,07	278,08	0,01
287,18	287,20	0,02
333,69	333,69	0,00
345,40	345,38	0,02
361,10	361,10	0,00
385,84	385,83	0,01
416,23	416,23	0,00
451,44	451,42	0,02
467,94	467,92	0,02
485,10	485,10	0,00
536,55	536,54	0,01
640,44	640,45	0,01

^a Em módulo.

Analisando os resultados, tanto nos espectros da Figura 4, quanto os dados da Tabela 2, percebe-se que os valores de comprimento de onda encontrados não foram tão diferentes, sendo que a maior diferença encontrada foi de 0,02 nm, menor que a incerteza do MRC utilizado.

Sendo assim, foi definido que, nas medições a serem realizadas com amostras do lote de Ho_2O_3 produzido, as cubetas de quartzo utilizadas não precisarão ser ambientadas previamente com uma alíquota do material antes da análise.

4.3. Estabilidade do material após aberta a embalagem

Para verificar a estabilidade das soluções preparadas, testes foram realizados para analisar se a solução de Ho_2O_3 permaneceria estável por, pelo menos, alguns dias após aberta a embalagem. Para isso, a solução, mantida dentro da cubeta de medição, foi monitorada durante 15 dias, realizando-se medições regularmente, e acompanhando o comprimento de onda dos picos de mínimo de transmitância.

Nesse estudo, foram realizadas medições no espectrofotômetro da Agilent (AG), utilizando os seguintes parâmetros: largura de banda de 0,1 nm, velocidade de varredura de $20 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ em 2 ciclos de medição.

Os picos monitorados foram os 13 picos certificados pelo National Institute of Standard and Technology (NIST) informados no certificado do padrão de referência SRM 2034 (NIST, 2016), e cada pico foi analisado de acordo com o ISO Guide 35 (2017), que sugere o uso da ferramenta estatística de regressão linear para verificar se há tendência nos resultados. Os resultados obtidos foram analisados através do coeficiente angular da regressão linear. Para considerar que a regressão não possui tendência, o p -valor deve ser maior que 0,05 (probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%) e a Equação 1 deve ser atendida.

$$|\beta_1| < t_{0,05;n-2} \times s(\beta_1) \quad (\text{Eq. 1})$$

em que β_1 é o coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear, t é o fator da distribuição-tou distribuição de Student, n é o número de observações e $s(\beta_1)$ é o “erro padrão” da reta obtida pela regressão linear.

Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 3 e um gráfico com as leituras (medições) de comprimento de onda obtido durante o monitoramento de um pico de transmitância (536 nm), tomado como exemplo, está ilustrado na Figura 4.

Analisando os resultados da Tabela 3, verifica-se que, para todos os 13 picos monitorados, o p -valor ficou maior que 0,05 e a inclinação da reta β_1 ficou menor que o produto $t \times s(\beta_1)$, indicando que não houve tendência nos resultados.

Tabela 3. Dados de regressão linear obtidos com o monitoramento da solução de Ho_2O_3 durante 15 dias

Picos monitorados (nm)	p-valor	β_1	$t \times s(\beta_1)$
241	0,51	0,0005	0,0016
249	0,38	0,0012	0,0029
278	0,41	0,0011	0,0029
287	0,75	0,0002	0,0014
333	0,92	0,0001	0,0017
345	0,87	0,0004	0,0055
361	0,17	0,0018	0,0027
385	0,06	0,0024	0,0024
416	0,99	0,0000	0,0029
467	0,13	0,0011	0,0014
485	0,38	0,0012	0,0030
536	0,98	0,0000	0,0026
640	0,12	0,0032	0,0043

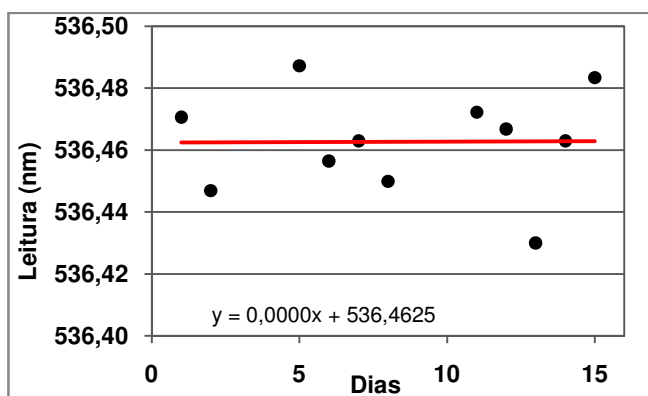


Figura 4. Monitoramento da solução de Ho_2O_3 no pico de 536 nm

Verifica-se que os comprimentos de onda dos picos da solução de Ho_2O_3 se mantiveram estáveis durante os 15 dias de monitoramento. Desta forma, conclui-se que o estudo de homogeneidade pode ser realizado dentro de um período de até duas semanas.

4.4. Influência da velocidade de varredura

Um parâmetro de medição importante é a velocidade de varredura. Dependendo da velocidade de varredura utilizada, pode ocorrer o deslocamento da posição do pico de mínima transmitância, gerando erros na escala de comprimento de onda. Para esse estudo, foram realizadas medições no espectrofotômetro

AGnas seguintes velocidades: $6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $12 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $20 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $30 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $40 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $50 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $75 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $100 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, $150 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ e $200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. A configuração do espectrofotômetro utilizada para as medições foi: largura de banda de 0,1 nm em 2 ciclos de medição.

Os resultados obtidos nas medições da solução de Ho_2O_3 foram comparados com os resultados apresentados no certificado do SRM-2034 do NIST (2016) e as diferenças obtidas entre esses valores estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Diferença entre os valores medidos e os certificados (NIST) nas velocidades de $6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ a $40 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$

Picos (nm)	Velocidade de varredura ($\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$)				
	6	12	20	30	40
241	-0,03	-0,02	-0,02	0,00	-0,01
249	-0,01	0,03	0,02	0,04	0,01
278	-0,02	-0,06	-0,03	-0,01	0,00
287	-0,02	-0,01	-0,01	-0,03	-0,01
333	-0,05	0,01	0,02	-0,01	0,01
345	0,04	0,13	0,08	0,09	0,08
361	0,00	-0,07	-0,04	-0,02	0,01
385	0,01	0,03	0,00	-0,01	0,05
416	-0,04	-0,07	-0,02	-0,02	-0,04
467	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02
485	-0,05	-0,01	-0,01	-0,01	0,01
536	-0,05	-0,02	0,00	-0,02	-0,04
640	-0,03	0,02	-0,02	-0,02	-0,01

Tabela 5. Diferença entre os valores medidos e os valores certificados (NIST) nas velocidades de $50 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ a $200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$

Picos (nm)	Velocidade de varredura ($\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$)				
	50	75	100	150	200
241	0,04	0,00	0,03	0,00	0,07
249	0,01	-0,04	0,09	-0,04	-0,06
278	-0,02	0,01	0,03	0,01	0,13
287	-0,01	-0,03	0,09	-0,03	0,00
333	0,03	-0,01	0,04	-0,01	0,14
345	-0,01	-0,02	0,03	0,04	0,01
361	-0,06	0,01	0,06	-0,12	-0,09
385	0,02	0,02	-0,04	0,14	-0,10
416	-0,01	0,03	-0,06	-0,10	0,13
467	0,03	-0,02	0,04	-0,02	0,07
485	0,01	-0,01	-0,08	-0,01	-0,10
536	-0,06	0,00	-0,05	0,00	-0,06
640	-0,06	-0,01	0,04	0,05	-0,11

Primeiramente, foi comparada a diferença entre os valores obtidos. Em termos de erro absoluto, observou-se que os resultados ficam com erros mais altos à medida que a velocidade de varredura atingiu maiores valores, como em $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $150 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Para velocidades menores que essas, os erros estão distribuídos de forma equivalente.

Entretanto, a escolha não poder ser realizada apenas visualizando os valores. A escolha da velocidade de varredura foi obtida a partir da análise considerando qual velocidade minimiza os erros em todos os pontos. Foi, portanto, feito um ajuste de reta para cada conjunto de dados de comprimentos de onda em cada velocidade, em função de seu valor certificado. As curvas ajustadas estão apresentadas na Figura 6 e os resultados nas Tabelas 6 e 7. O gráfico da Figura 6, em que foi feito o ajuste linear, foi obtido com os dados das Tabelas 6 e 7.

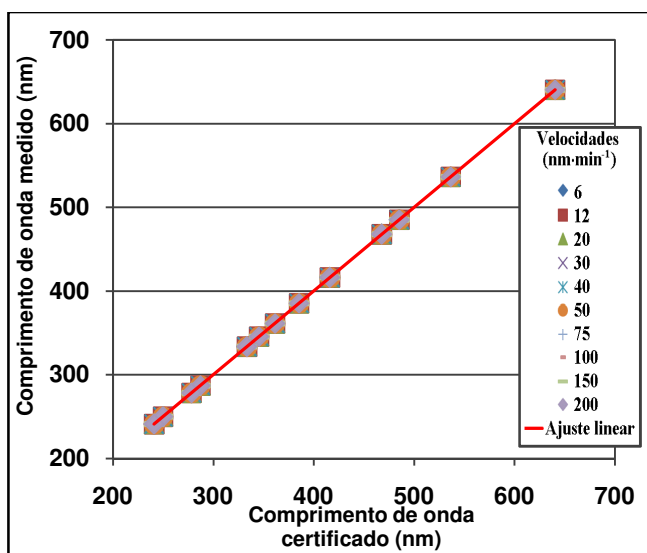


Figura 6. Variação entre o comprimento de onda medido e o comprimento de onda certificado do SRM-2034, em função das velocidades de varredura

Um critério de análise seria escolher a reta que possui coeficiente angular mais próximo de 45° , ou seja, com uma inclinação equivalente a 1, o que indicaria, ao mesmo tempo, a melhor velocidade para se obter a menor diferença entre todos os pontos. Por meio de ajuste linear e analisando os resultados, observou-se que a inclinação para todas as velocidades foi igual a 1, assim como o coeficiente de determinação, R^2 .

Verificou-se, assim, que o que diferencia a qualidade das velocidades de varredura é a soma quadrática dos resíduos. Com esse critério, com velocidades maiores, obtêm-se resíduos maiores, portanto, tais velocidades não devem ser escolhidas. Por outro lado, a velocidade de $6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ é uma das que possuem menor resíduo, porém essa é uma velocidade muito lenta, tornando-se impraticável utilizá-la nas medições.

Tabela 6. Dados do ajuste linear das velocidades de varredura de $6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a $40 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$

	Velocidade de varredura ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$)				
	6	12	20	30	40
Número de dados	13	13	13	13	13
Graus de liberdade	11	11	11	11	11
Soma quadrática dos resíduos	0,0087	0,0320	0,0116	0,0116	0,0109
R^2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Intercepção	0,002	-0,009	0,007	0,028	0,028
Inclinação	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabela 7. Dados do ajuste linear das velocidades de varredura de $50 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a $200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$

	Velocidade de varredura ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$)				
	50	75	100	150	200
Número de dados	13	13	13	13	13
Graus de liberdade	11	11	11	11	11
Soma quadrática dos resíduos	0,0110	0,0056	0,0274	0,0459	0,0928
R^2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Intercepção	0,051	-0,014	0,103	-0,042	0,137
Inclinação	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

As velocidades entre $20 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $75 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ são as que possuem resíduos bem baixos. Sendo assim, seria interessante utilizá-las nas medições por serem velocidades que fornecem os erros mais baixos e que geram espectros confiáveis em tempo hábil.

4.5. Análise da largura da banda espectral

Outro parâmetro de medição importante a ser estabelecido no espectrofotômetro é a largura da banda espectral (*spectral bandwidth* – SBW). Dependendo de qual SBW for utilizada, há comprometimento na identificação de picos de mínima transmitância que estão próximos no espectro, já que pode haver sobreposição deles e ocorrendo, assim, dificuldade na visualização. O número de picos identificados no espectro também pode variar conforme a SBW escolhida.

Para esse estudo, foram realizadas medições no espectrofotômetro AG cuja configuração escolhida foi: velocidade de varredura de $20 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 2 ciclos de medição e SBW de 1 nm, 2 nm, 3 nm e 4 nm. Os espectros obtidos nas medições podem ser observados na Figura 7, em que houve a variação da SBW nas medições.

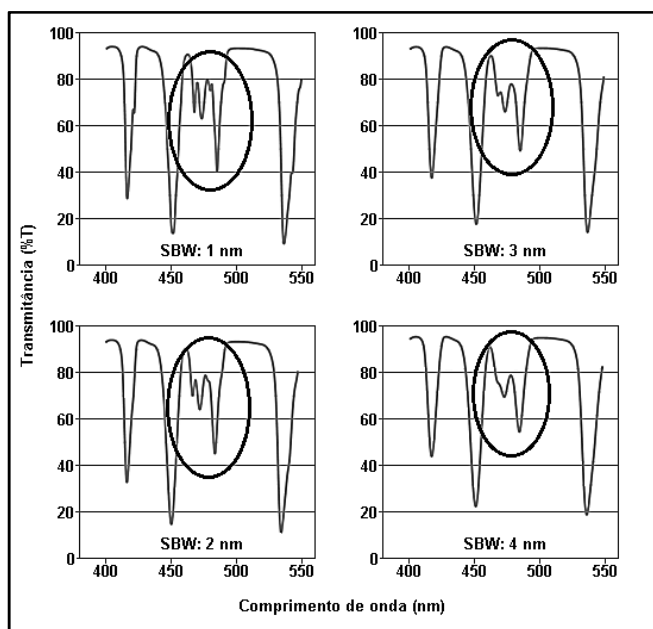


Figura 7. Comparação dos espectros de transmitância em diferentes larguras de banda espectral

Através da Figura 7, verifica-se que a resolução dos picos de transmitância fica pior com o aumento da SBW, em que dois ou mais picos próximos se sobrepõem, não podendo ser distinguidos e visualizando apenas um pico. Observa-se que, com a SBW de 1 nm, obtém-se uma melhor resolução dos picos.

5. CONCLUSÕES

Os estudos de viabilidade foram importantes para definir os parâmetros para a medição da solução de Ho_2O_3 candidata a MRC nos estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização. Portanto, a partir dos estudos realizados, os parâmetros a serem utilizados nos ensaios com o candidato a MRC foram: largura de banda espectral de 1 nm, velocidade de varredura de $30 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, não sendo necessário utilizar o branco de referência, nem ambientar previamente as cubetas de quartzo e realizando todas as medições com a amostra dentro do período de uma semana.

Os estudos de viabilidade realizados para a solução de Ho_2O_3 foram essenciais para aumentar a exatidão das medições, minimizar incertezas e otimizar o tempo dos experimentos.

Dessa forma, a próxima etapa será a produção de um lote do candidato a MRC de Ho_2O_3 e, assim, realizar os estudos de homogeneidade, estabilidade a curto e a longo prazo e a caracterização do candidato a MRC, além da avaliação da incerteza de medição, necessários para a certificação do material.

O desenvolvimento do MRC de Ho_2O_3 irá contribuir para garantir a confiabilidade e qualidade dos resultados das medições espectrofotométricas no país.

REFERÊNCIAS

1. ABNT NBR ISO 17034, 2017.
2. ISO Guide 35, 2017.
3. Augusto, C.R., Monteiro, T.M., Rodrigues, J.M., Cunha, V.S. *Congresso Inmetro*, 2010.
4. Galo, A.L., Colombo, M.F. *Quim. Nova*, 2009, 32, 2.
5. NIST. *Standard Reference Material*® 2034, 2016.
6. Quevauviller, P. *TrAC*, 1999, 18, 2.
7. Weidner, V.R., Mavrodineanu, K.D., Mielenz, K.D., Velapoldi, R.A., Eckerle, K.L., Adams, B. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1985, 90, 2.