

Agradecimentos

Aos meus pais a quem devo tudo o que sou.

Ao meu marido pelo apoio incondicional, compreensão e estímulo ao longo de todo este tempo.

Ao Doutor Olivier Pellegrino pela oportunidade de me inserir num estágio no IPQ, pela sua preciosa e inestimável contribuição para o conteúdo deste trabalho, bem como pelo seu sentido crítico e disponibilidade.

Ao Doutor Paulo Silva o meu profundo e especial agradecimento pelo seu indispensável incentivo e apoio para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e têm uma palavra amiga para me animar nos momentos mais difíceis.

A todos os professores que tive no decorrer do curso pela contribuição que tiveram na minha formação académica.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto por proporcionar a realização desta tese e ao Instituto Português da Qualidade pela oportunidade de estagiar nas suas instalações.

Resumo

O presente relatório diz respeito ao trabalho de estágio curricular para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Este estágio foi realizado no Laboratório de Espectrofotometria, pertencente ao Laboratório Nacional de Metrologia (LNM) do Instituto Português da Qualidade (IPQ), localizado na Caparica, em Almada. O LNM tem como função garantir a qualidade das medições em Portugal através da realização e manutenção das unidades de base do Sistema Internacional de Unidades de Medida (SI).

O tema de estudo surgiu da necessidade de vários setores industriais, utilizadores de instrumentos de medição de cor, necessitarem da calibração dos mesmos, para garantir a qualidade dos resultados de medição.

Procedimentos técnicos de calibração de espectrofotómetros, para medições de fatores de transmissão e reflexão regular do Laboratório de Espectrofotometria do IPQ, foram adotados e aplicados ao domínio da colorimetria, de forma a garantir o rigor das medições neste domínio. Tais medições foram realizadas por dois instrumentos - Lambda 950 da *PerkinElmer* e Cary 5E da *Varian*. A adaptação dos procedimentos existentes consistiu na otimização da calibração do espectrofotómetro em fator de transmissão/reflexão e na apresentação dos certificados de calibração, segundo a nova definição de calibração, conforme o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM3).

Os métodos de referência usados estão publicados em normas internacionais sendo a otimização destes métodos um dos objetivos deste trabalho.

A rastreabilidade metrológica dos resultados de medição, do Laboratório de Espectrofotometria do IPQ, ao SI é assim obtida através da calibração dos espectrofotómetros com materiais de referência certificados pelo Laboratório Primário de Espectrofotometria do Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido, o *National Physical Laboratory* (NPL). Por sua vez, materiais de referência podem ser certificados com os espectrofotómetros calibrados, na configuração instrumental pretendida, i.e. em transmissão ou reflexão regular, garantindo a qualidade dos resultados de medição em colorimetria. Os materiais de referência usados, para medições de fatores de transmissão, são filtros de vidro com dimensões 33 mm x 10 mm ou 50 mm x 50 mm. Para medições de fatores de reflexão, foram usadas placas cerâmicas brilhantes ou mates com 102 mm² de área.

Palavras-chave: calibração; colorimetria; espectrofotometria; fator de reflexão; fator de transmissão; metrologia.

Abstract

This report deals with the internship work done obtaining a Masters Degree in Chemical Engineering. This internship was realized in the Spectrophotometry Laboratory, which belongs to the National Metrology Institute (NMI) of Portugal, the Portuguese Institute for Quality (IPQ), in Caparica. The NMI task is to ensure the quality of measurements in Portugal, through the development and maintenance of the base units of the International System of Units (SI).

The theme arose from the necessity of various industries that use colour measuring instruments needing those instruments to be calibrated, in order to ensure the quality of the measurement results

IPQ's Spectrophotometry Laboratory technical procedures of spectrophotometers calibration, for measurements of regular transmittances and regular reflectances, were adopted and applied to the colorimetry field, ensuring the rigour of the measurements in that domain. Such measurements were performed by two instruments, the *PerkinElmer's* Lambda 950 and *Varian's* Cary 5E. The adaptation of existing procedures consisted in spectrophotometer optimization of transmittance/reflectance and the presentation of calibration certificates, according to the new definition of calibration, defined by the International Vocabulary of Metrology (VIM3).

The reference methods used are published in international standards, being the optimization of these methods one of the goals of this work.

The metrological traceability of the measurements results to the SI is in this way obtained by calibrating the spectrophotometer with reference materials certified by UK's National Measurement Institute, the *National Physical Laboratory* (NPL). In turn, reference materials can be certified with calibrated spectrophotometers, in the intended configuration, i.e. in transmission or reflection. This ensures the quality of the measurement results in colorimetry. The reference materials used for transmittance measurements are glass samples with dimensions 33 mm x 10 mm or 50 mm x 50 mm. Glossy or matt ceramic tiles, with an area of 102 mm², were used for reflectance measurements.

Key-words: calibration; colorimetry; spectrophotometry; reflectance; transmittance; metrology.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas	xix
Lista de Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Objetivos.....	1
1.2 Organização da Dissertação	2
2 Estruturas da Qualidade em Portugal	3
2.1 Instituto Português da Qualidade	3
2.2 Sistema Português da Qualidade.....	4
2.3 Metrologia	5
2.3.1 Laboratório Nacional de Metrologia.....	5
2.3.2 Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequência	5
Laboratório de Espectrofotometria.....	6
3 Colorimetria	7
3.1 Características e propriedades da luz	7
3.2 Instrumentos para a medição da cor	9
3.2.1 Espectrofotómetros	11
3.3 Espectrofotometria.....	15
4 Incertezas	19
4.1 Incerteza de Medição	20
4.2 Avaliação da Incerteza de Medição.....	21
4.2.1 Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo A.....	21
4.2.2 Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo B.....	22
4.3 Incerteza-Padrão da estimativa da grandeza de saída (mensuranda).....	24
4.4 Incerteza de medição expandida	24
5 Calibração segundo o VIM3	27
6 Validação de Métodos de Ensaio	29
6.1 Avaliação Indireta	29
6.1.1 Quantificação	29

6.1.2	Fidelidade	31
6.2	Avaliação Direta.....	32
7	Procedimento Experimental	35
7.1	Equipamentos e Condições de Trabalho	35
7.1.1	Medições das grandezas de influência e condições de trabalho	35
7.1.2	Medições das grandezas fotométricas	36
7.2	Certificação de amostras de tamanho standard, em fator de transmissão regular	38
7.2.1	Objetivo.....	38
7.2.2	Descrição dos Métodos.....	38
7.2.3	Calibração do Espectrofotómetro	38
7.2.3.1	Registo e Tratamento de dados	39
7.2.4	Validação dos Resultados.....	51
7.2.4.1	Validação do Modelo de Calibração	51
7.2.4.2	Avaliação dos Resultados	51
7.2.5	Certificação de filtros.....	52
7.2.6	Conclusão.....	54
7.3	Certificação de amostras de tamanho diferente da standard, em fator de transmissão regular	55
7.3.1	Objetivo.....	55
7.3.2	Descrição dos Métodos.....	55
7.3.3	Padrões utilizados para o modelo de calibração	55
7.3.4	Suporte para amostras de tamanho diferente da standard.....	55
7.3.5	Otimização do tamanho do feixe - Leitura do fator de transmissão regular para a amostra MEL Y2.....	56
7.3.6	Calibração do Espectrofotómetro	60
7.3.7	Certificação de filtros.....	62
7.3.8	Conclusão.....	63
7.4	Certificação de amostras, em fator de reflexão regular	64
7.4.1	Objetivo.....	64
7.4.2	Descrição dos Métodos.....	65
7.4.3	Padrões utilizados no modelo de calibração	65
7.4.4	Otimização do tamanho do feixe – Alinhamento dos espelhos.....	66
7.4.5	Calibração do Espectrofotómetro	67
7.4.5.1	Registo e Tratamento de dados	67
7.4.6	Validação dos Resultados.....	79
7.4.6.1	Validação do Modelo de Calibração	79

7.4.6.2	Avaliação dos Resultados	79
7.4.7	Certificação das placas cerâmicas	81
7.4.8	Conclusão	83
7.5	Uso de Espectrofotómetro de Qualidade Idêntica	84
7.5.1	Certificação de amostras de tamanho standard	85
7.5.1.1	Calibração do Espectrofotómetro Alternativo.....	85
7.5.1.2	Certificação de filtros.....	87
7.5.2	Certificação de amostras de tamanho diferente da standard.....	88
7.5.2.1	Suporte para amostras.....	88
7.5.2.2	Otimização do tamanho do feixe – Leitura do fator de transmissão para a amostra MEL Y2.....	89
7.5.2.3	Calibração do Espectrofotómetro	90
7.5.2.4	Certificação de filtros.....	92
7.5.3	Compatibilidade Metrológica dos Resultados de Medição entre os dois Instrumentos de Medição.....	93
7.5.3.1	Padrões e Amostras de Tamanho Standard.....	94
7.5.3.2	Padrões e Amostras de Tamanho Diferente da Standard.....	95
7.5.4	Conclusão.....	96
8	Conclusões	97
	Referências Bibliográficas	99
	Anexos	103
	Anexo A – Espectrofotómetros	105
	Anexo B – Valores certificados pelo NPL	109

Índice de Figuras

Figura 2-1 - Instalações do IPQ no Monte da Caparica. [3].	3
Figura 2-2 - Subsistemas do SPQ – Normalização, Qualificação e Metrologia.	4
Figura 2-3 - Laboratório de Espectrofotometria do IPQ.	6
Figura 3-1 - Espectro eletromagnético [9].	8
Figura 3-2 - a) Secção transversal do olho humano; b) Anatomia da Retina (adaptação de [11] e [12]).	9
Figura 3-3 - Espectro da luz visível de uma lâmpada difratada por uma rede de difração [15].	12
Figura 3-4 - Monocromador de rede Czerny-Turner, com $\lambda_1 > \lambda_2$ [16].	12
Figura 3-5 - Esquema de um obturador eletromecânico (chopper) [14].	13
Figura 3-6 - Incidência do feixe luminoso no obturador eletromecânico [14].	13
Figura 3-7 - Esquema (vista de topo) da esfera integrante 150 mm do Lambda 950 da <i>Perkin Elmer</i> [17].	15
Figura 3-8 - Idealização do fenómeno reflexão e transmissão [19].	16
Figura 4-1 - Distribuição Normal.	23
Figura 4-2 - Distribuição Triangular.	23
Figura 4-3 - Distribuição Retangular.	24
Figura 7-1 - Termohigrómetro do laboratório de espectrofotometria.	35
Figura 7-2 - Garrafa de azoto comprimido usada na limpeza dos filtros/cerâmicas padrão e amostras.	36
Figura 7-3 - a) Filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, calibrados pelo NPL; b) amostras 0% T e 100% T.	39
Figura 7-4 - Amostras em certificação F2, F3 e F4.	52
Figura 7-5 - Padrões AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06 certificados pelo NPL.	55
Figura 7-6 - Suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard com duas posições diferentes, I e II.	56
Figura 7-7 - Dados de transmissão espectral, para a amostra MEL Y2, fornecidos pela <i>Hoffman Engineering Corporation</i> [27].	57
Figura 7-8 - Diferentes ângulos do suporte da amostra, -10° , -5° , 0° , $+5^\circ$ e $+10^\circ$.	58
Figura 7-9 - Valores do fator de transmissão, da amostra MEL Y2, em função do comprimento de onda, para a posição I e II com diferentes ângulos do feixe incidente, nas 4 posições da amostra.	59
Figura 7-10 - Feixes de luz para diferentes posições.	59

Figura 7-11 - Amostras em certificação: amostra MEL R2 (a); amostra G2 (b); Amostra B2 (c).....	62
Figura 7-12 - a) Placa cerâmica padrão Glossy White HX93; b) Placas cerâmicas padrão (Pale Grey, Deep Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93; c) Placa cerâmica padrão Glossy Black HV93; d) amostra 0 % <i>R</i> (“armadilha”); e) amostra 100 % <i>R</i> (Glossy White BN97).....	65
Figura 7-13 - a) Espectrofotómetro Lambda 950 com esfera de integração; b) Esfera integrante de 150 mm.....	66
Figura 7-14 - a) Feixe na porta da amostra; b) feixe na porta de referência.	66
Figura 7-15 - Placas cerâmicas: a) White HW93; b) Mide Grey HS93, Red HS93 e Green HS93; c) Black HU93.	81
Figura 7-16 - Esquema do suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard.	88
Figura 7-17 - Suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard.	88
Figura 7-18 - Diferentes posições do suporte da amostra, 0, +1,+2,+3,+4 e +5.....	89
Figura 7-19 - Valores do fator de transmissão, da amostra MEL Y2, em função do comprimento de onda, para as posições, 0, +1,+2,+3,+4,+5 e +6, nas 4 posições da amostra.	89
Figura 7-20 - Feixe de luz para a posição (+5).	90

Índice de Tabelas

Tabela 3-1 - Comprimentos de onda aproximados das cores, adaptado de [8].	8
Tabela 4-1 - Fator de expansão k , considerando o número de graus de liberdade efectivo vef , para uma distribuição t -Student avaliada para uma probabilidade expandida de 95,45 % [24].	25
Tabela 7-1 - En para 3 e 5 ciclos de leituras, dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, nos dias 2013-04-05 e 2013-04-08 e nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09 respetivamente.	37
Tabela 7-2 - Valores lidos de 0 % $T\lambda$ e 100 % $T(\lambda)$ com as respetivas médias e desvios-padrão, em 2013-04-08.	41
Tabela 7-3 - Valores lidos de % $T\lambda$ dos filtros padrão com respetivas médias e desvios-padrão. Valores do fator de transmissão resultante, $Ta(\lambda)$, e da respetiva incerteza, $u(Ta)$, calculada pelo método do Tipo A, em 2013-04-08.	42
Tabela 7-4 - Valores médios lidos, Ta , sr , e sR dos fatores de transmissão (%) de filtros padrão, numa média sobre os 2 dias.	44
Tabela 7-5 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida ao λ .	45
Tabela 7-6 - Componente de incerteza $u\lambda Ta$.	46
Tabela 7-7 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à exatidão fotométrica.	46
Tabela 7-8 - Componente de incerteza $uex. fot. (Ta)$.	47
Tabela 7-9 - Componente de incerteza-padrão devida à não linearidade dos detetores.	47
Tabela 7-10 - Componente de incerteza $un. lin. (Ta)$.	47
Tabela 7-11 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à luz parasita.	48
Tabela 7-12 - Componente de incerteza $uluz par. (Ta)$.	48
Tabela 7-13 - Componente de incerteza $u(Ta)$.	49
Tabela 7-14 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.	50
Tabela 7-15 - Erro normalizado dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.	52
Tabela 7-16 - $Ta(\lambda)$, $Tv\lambda$, $u(Ta)$, $ucomb. (Ta)$, $e\lambda$, para as amostras F2, F3 e F4, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.	53
Tabela 7-17 - $Tv\lambda$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras F2, F3 e F4, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.	54

Tabela 7-18 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão AG06, AH06, AK06, AL06 e AM06 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-08-26 e 2013-08-30.....	61
Tabela 7-19 - Erro normalizado dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, nos dias 2013-08-26 e 2013-08-30.....	62
Tabela 7-20 - $Tv\lambda$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras MEL R2, MEL G2 e MEL B2, nos dias 2013-08-28 e 2013-09-02.	63
Tabela 7-21 - Valores lidos de 0 % $R\lambda$, 100 % $R(\lambda)$ com as respetivas médias e desvios-padrão, em 2013-09-17.....	69
Tabela 7-22 - Valores lidos de % $R\lambda$ das cerâmicas padrão com respetivas médias e desvios-padrão. Valores do fator de reflexão resultante, $Ra(\lambda)$, e da respetiva incerteza, $u(Ra)$, calculada pelo método do Tipo A, em 2013-09-17.....	70
Tabela 7-23 - Valores médios lidos, Ra , sr , e sR dos fatores de reflexão (%) das cerâmicas padrão, numa média sobre os 2 dias.....	72
Tabela 7-24 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida ao λ	73
Tabela 7-25 - Componente de incerteza $u\lambda Ra$	74
Tabela 7-26 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à exatidão fotométrica. ...	74
Tabela 7-27 - Componente de incerteza $uex. fot. (Ra)$	75
Tabela 7-28 - Componente de incerteza-padrão devida à não linearidade dos detetores.....	75
Tabela 7-29 - Componente de incerteza $un. lin. (Ra)$	75
Tabela 7-30 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à luz parasita.	76
Tabela 7-31 - Componente de incerteza $uluz par. (Ra)$	76
Tabela 7-32 - Componente de incerteza $u(Ra)$	77
Tabela 7-33 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de reflexão das cerâmicas padrão Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-18.....	78
Tabela 7-34 - Erro normalizado das cerâmicas padrão Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-18.....	80
Tabela 7-35 - $Ra(\lambda)$, $Rv\lambda$, $u(R)$, $ucomb. (Ra)$, $e\lambda$, para as amostras White HW93, Mide Grey HS93, Red HS93, Green HS93 e Black HU93, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-19.....	82
Tabela 7-36 - $Rv\lambda$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras White HW93, Mide Grey HS93, Red HS93, Green HS93 e Black HU93, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-19.	83

Tabela 7-37 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-03-27 e 2013-03-28.	86
Tabela 7-38 - Erro normalizado dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, nos dias 2013-03-27 e 2013-03-28.....	87
Tabela 7-39 - $Tv\lambda$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras F2, F3 e F4, nos dias 2013-03-27 e 2013-03-28.....	88
Tabela 7-40 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-08-29 e 2013-09-02.....	91
Tabela 7-41 - Erro normalizado dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, nos dias 2013-08-29 e 2013-09-02.....	92
Tabela 7-42 - $Tv\lambda$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras MEL R2, MEL G2 e MEL B2, nos dias 2013-08-30 e 2013-09-02.	93
Tabela 7-43 - En dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93.	94
Tabela 7-44 - En das amostras F2, F3 e F4.	94
Tabela 7-45 - En dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06.....	95
Tabela 7-46 - En das amostras MEL R2, MEL G2 e MEL B2.	95

Lista de Abreviaturas

CIE	<i>Commission Internationale de l'Éclairage; International Commission on Illumination</i>
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation; European Committee for Standardization</i>
CGPM	<i>Conférence Générale des Poids et Mesures</i>
CENELEC	<i>European Committee for Electrotechnical Standardization</i>
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
IPQ	Instituto Português da Qualidade
IEC	<i>International Electrotechnical Commission; Commission Electrotechnique Internationale</i>
OIML	<i>International Organization for Legal Metrology</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LNM	Laboratório Nacional de Metrologia
MRC	Material de Referência Certificado
NPL	<i>National Physical Laboratory</i>
PMT	Fotomultiplicador
SI	Sistema Internacional de Unidades de Medida
SPQ	Sistema Português da Qualidade
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

Lista de Símbolos

$0 \% R (\lambda)$	Valor médio das leituras do fator de reflexão de uma amostra não refletora
$0 \% T (\lambda)$	Valor médio das leituras do fator de transmissão de uma amostra totalmente opaca
$100 \% R (\lambda)$	Valor médio das leituras do fator de reflexão de uma amostra totalmente refletora
$100 \% T (\lambda)$	Valor médio das leituras do fator de transmissão de uma amostra em que toda a radiação é transmitida
a	Valor de incerteza
a_0	Ordenada na origem
a_1	Declive da reta
c_i	Coefficiente de sensibilidade
E_n	Erro Normalizado
hr	Humidade relativa
k	Fator de expansão
R	Fator de reflexão
$R_a (\lambda)$	Valor do fator de reflexão resultante de uma amostra
$R_a^* (\lambda)$	Valor médio das leituras do fator de reflexão da amostra
$R_v (\lambda)$	Valor considerado “verdadeiro” do fator de reflexão, ou seja, o valor após a aplicação da curva de calibração
s_i	Desvio-padrão experimental
s_i^2	Variância experimental
s_{mi}	Desvio-padrão médio experimental
s_{Mi}	Desvio-padrão dos valores médios obtidos nos diferentes dias de medição
s_{ri}	Desvio-padrão da repetibilidade
s_{Ri}	Desvio-padrão da reprodutibilidade
$s_{y/x}$	Desvio-padrão residual
S_λ	Distribuição espectral de energia do iluminante
T	Fator de transmissão
$T_a (\lambda)$	Valor do fator de transmissão resultante de uma amostra
$T_a^* (\lambda)$	Valor médio das leituras do fator de transmissão da amostra
$T_v (\lambda)$	Valor considerado “verdadeiro” do fator de transmissão, ou seja, o valor após a aplicação da curva de calibração
U	Incerteza de medição expandida

$u_c(y)$	Incerteza-padrão combinada da estimativa da grandeza de saída
U_{ref}	Incerteza expandida do valor de referência
U_{lab}	Incerteza expandida do valor obtido pelo Laboratório
$u(x_i)$	Incerteza-padrão da estimativa da grandeza de entrada
$u(y)$	Incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída
x_i	Estimativa da grandeza de entrada
X_i	Grandeza de entrada
X_l	Valores do fator de transmissão/reflexão lidos pelo espectrofotómetro
X_{lab}	Valor (do fator de transmissão/reflexão) obtido pelo Laboratório
X_{ref}	Valor (do fator de transmissão/reflexão) de referência, ou seja, o valor do certificado de calibração
$\bar{x}(\lambda)$	Funções colorimétricas de um sistema tricromático
$\bar{y}(\lambda)$	
$\bar{z}(\lambda)$	
v_{ef}	Número de graus de liberdade efetivos
y	Estimativa da grandeza de saída
Y	Grandeza de saída ou Mensuranda
λ	Comprimento de onda
ρ	Coeficiente de correlação
$\rho'(\lambda)$	Valor do fator de reflexão, fornecido pelo certificado de calibração, da amostra totalmente refletora
Φ_i	Fluxo energético duma radiação eletromagnética (incidente)
Φ_r	Fluxo energético refletido
Φ_t	Fluxo energético transmitido
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Objetivos

O setor industrial (construção civil, construção automóvel, têxtil), o setor alimentar (cor do vinho, cor da farinha) e os setores diretamente ligados à saúde são grandes clientes de instrumentos de medição de cor. A espectrofotometria é um dos meios instrumentais para tais medições.

O Laboratório de Espectrofotometria do Instituto Português da Qualidade (IPQ) presta serviços de calibração à indústria e outros Laboratórios de Metrologia Nacional, disponibilizando serviços de calibração de espectrofotómetros e de certificação de padrões de fatores de transmissão e de fatores de reflexão.

Procedimentos técnicos de calibração de espectrofotómetros para medições de fatores de transmissão e reflexão regular foram recentemente objeto de trabalho de estágio curricular de Mestrado Integrado [1].

Estes procedimentos foram agora adotados e aplicados ao domínio da colorimetria, para garantir o rigor das medições deste domínio. A adaptação dos procedimentos existentes inclui a otimização da calibração dos espectrofotómetros em fator de transmissão/reflexão regular e a apresentação de certificados de calibração, segundo a nova definição de calibração, conforme o Vocabulário Internacional da Metrologia (VIM3).

Os principais objetivos deste trabalho são:

- ❖ Otimização da calibração dos espectrofotómetros em fator de transmissão/reflexão regular, pela adaptação de procedimentos existentes à colorimetria;
- ❖ Certificação de filtros em fator de transmissão regular e de cerâmicas em fator de reflexão regular;
- ❖ Apresentação dos certificados de calibração em colorimetria, segundo a nova edição do VIM.

1.2 Organização da Dissertação

Este documento está organizado em oito capítulos, cujo conteúdo é descrito em seguida:

- ❖ A Introdução, primeiro capítulo, onde é apresentado o tema e os objetivos do trabalho;
- ❖ O segundo capítulo, designado por Estruturas da Qualidade em Portugal, apresenta informação relativa ao Instituto Português da Qualidade, ao Sistema Português da Qualidade e à Metrologia, mostrando também o Laboratório de Espectrofotometria do IPQ;
- ❖ Na Colorimetria, terceiro capítulo, é feita uma introdução a este tema. São apresentadas as características e propriedades da luz, assim como os instrumentos para a medição da cor, sendo descritas as partes fundamentais do espectrofotómetro (instrumento de medição utilizado neste trabalho). Aqui é também introduzido o conceito de espectrofotometria;
- ❖ O quarto capítulo, denominado por Incertezas, descreve o processo de avaliação e determinação das incertezas, apresentando o método baseado no Guia para a Expressão da Incerteza na Medição;
- ❖ O quinto capítulo, Calibração, apresenta a nova definição de calibração, conforme o Vocabulário Internacional de Metrologia;
- ❖ É fundamental demonstrar, através da validação, que os métodos de ensaio executados conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida. O sexto capítulo, designado por Validação de Métodos de Ensaio, apresenta esta informação;
- ❖ O Procedimento Experimental, sétimo capítulo, descreve todo o procedimento para certificação de amostras para fator de transmissão e reflexão regular, aplicados à colorimetria;
- ❖ Por fim, o oitavo capítulo, Conclusões, apresenta breves conclusões do estudo realizado, focando os pontos mais importantes deste trabalho.

2 Estruturas da Qualidade em Portugal

2.1 Instituto Português da Qualidade

O IPQ foi fundado em 1986, através do Decreto-Lei n.º 183/86, de 12 de julho [2].

O IPQ é o instituto público que tem por missão a coordenação do Sistema Português da Qualidade (SPQ), a promoção e a coordenação de atividades que visem contribuir para demonstrar a credibilidade da ação dos agentes económicos, bem como o desenvolvimento das atividades às suas funções de Organismo Nacional de Normalização e de Instituição Nacional de Metrologia [3], [4].

Este instituto está sediado no Monte da Caparica, no concelho de Almada.



Figura 2-1 - Instalações do IPQ no Monte da Caparica. [3].

Como Organismo Nacional Coordenador do SPQ, o IPQ tem como funções gerir, coordenar e desenvolver o Sistema Português da Qualidade, de modo a contribuir na melhoria da qualidade de produtos, serviços e sistemas da qualidade e qualificação de pessoas [3], [4].

O IPQ é o Organismo Nacional de Normalização e portanto é da sua competência proceder à elaboração de normas portuguesas, garantindo a coerência e atualidade do conjunto normativo nacional e proceder ao acerto de legislação nacional sobre produtos às normas da União Europeia [3], [4].

É também a Instituição Nacional de Metrologia, tendo como funções garantir o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida [3], [4].

No âmbito regulamentar, o IPQ, é ainda responsável pelo controlo metrológico em Portugal, pela execução dos procedimentos das diretivas comunitárias cuja aplicação

acompanha e pelo processo de notificação prévia de normas e regulamentos técnicos no âmbito da União Europeia e da Organização Mundial do Comércio [3], [4].

Também, o IPQ assegura a representação de Portugal em inúmeras estruturas europeias e internacionais relevantes para a sua missão, nomeadamente, no *European Committee for Standardization* (CEN), no *European Committee for Electrotechnical Standardization* (CENELEC), na *International Electrotechnical Commission* (IEC), na *Conférence Générale des Poids et Mesures* (CGPM), na *International Organization for Legal Metrology* (OIML) e na *International Organization for Standardization* (ISO) [3], [4].

2.2 Sistema Português da Qualidade

O SPQ é o conjunto integrado de entidades e organizações interrelacionadas e interagentes que, seguindo princípios, regras e procedimentos aceites internacionalmente, reúne esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e assegura a coordenação dos três subsistemas – da Normalização, da Qualificação e da Metrologia – com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral [3], [4].



Figura 2-2 - Subsistemas do SPQ – Normalização, Qualificação e Metrologia.

O Subsistema da Normalização “*enquadra as atividades de elaboração de normas e outros documentos de carácter normativo de âmbito nacional, europeu e internacional*”;

O Subsistema de Qualificação “*enquadra as atividades da acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade, no âmbito do SPQ*”;

O Subsistema da Metrologia “*garante o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida*” [3], [4].

2.3 Metrologia

A metrologia, enquanto ciência da medição, faculta o suporte material fiável ao sistema de medições, fundamental em setores como a economia, a saúde, a segurança e o ambiente, constituindo uma infraestrutura tecnológica essencial nas sociedades modernas [3].

2.3.1 Laboratório Nacional de Metrologia

O Departamento de Metrologia tem como missão garantir o rigor e a rastreabilidade das medições no território nacional, através dos padrões de medida necessários à indústria e à sociedade portuguesa em geral e contribuir para a construção de uma liderança metrológica europeia no quadro da economia mundial [3].

Este departamento é consequentemente responsável pela realização dos padrões nacionais das unidades de medida, pela rastreabilidade dos padrões de referência existentes no país, pela realização de ensaios de Controlo Metrológico e apoio técnico à Metrologia Legal, pela realização de comparações internacionais e nacionais, desenvolvendo a sua atividade nos seguintes domínios [3]:

- ❖ Comprimento e Ângulo;
- ❖ Fotometria, Radiometria e Radiofrequências;
- ❖ Quantidade de Matéria, Eletroquímica e Gases de Referência;
- ❖ Massa, Força e Pressão;
- ❖ Propriedades de Líquidos;
- ❖ Temperatura e Humidade;
- ❖ Tempo e Frequência;
- ❖ Volume;
- ❖ Eletricidade;
- ❖ Vibrações.

2.3.2 Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequência

No âmbito da Fotometria e Radiometria, o Laboratório é responsável pelo desenvolvimento dos padrões metrológicos nacionais de Fotometria, incumbindo-lhe designadamente a manutenção do padrão nacional da candela, calibrações, participação e coordenação de comparações interlaboratoriais, e apoiar a metrologia legal.

No âmbito da Refratometria, o Laboratório é responsável pelo desenvolvimento de padrões nacionais de Índice de Refração, incumbindo-lhe designadamente calibrações

de refratômetros para fase líquida, certificações de soluções padrão de refratômetros e ensaios de Controlo Metrológico dos refratômetros.

No âmbito das Radiofrequências, o Laboratório efetua os ensaios de Controlo Metrológico dos cinemómetros utilizados para fiscalização dos limites de velocidade rodoviária e efetua a calibração dos cinemómetros, como os recetores GPS, utilizados como instrumentos de medição de velocidade de veículos rodoviários [3].

Laboratório de Espectrofotometria

O Laboratório de Espectrofotometria presta serviços de calibração à indústria e outros Laboratórios de Metrologia Nacional, disponibilizando serviços de calibração de espectrofotómetros e de certificação de padrões de fatores de transmissão ou de fatores de reflexão [3].



Figura 2-3 - Laboratório de Espectrofotometria do IPQ.

Os serviços disponíveis por este laboratório podem ser distribuídos da seguinte forma [3]:

❖ Calibração

INSTRUMENTO DE MEDIÇÃO	INTERVALO DE MEDIÇÃO	INCERTEZA EXPANDIDA (k = 2)
Espectrofotómetros para Tansmissão Regular	1,0% a 90,0%	0,3%
Espectrofotómetros para Reflexão Regular	1,0% a 90,0%	0,3%

❖ Certificação

MATERIAL DE REFERÊNCIA	INTERVALO DE MEDIÇÃO	INCERTEZA EXPANDIDA (k = 2)
Filtros de Fatores de Transmissão Regular	380 nm a 780 nm	0,2 nm
Filtros de Fatores de Reflexão Regular	380 nm a 780 nm	0,2 nm
Cerâmicas de Fatores de Transmissão Regular	1,0% a 90,0%	0,3%
Cerâmicas de Fatores de Reflexão Regular	1,0% a 90,0%	0,3%

3 Colorimetria

A cor é um parâmetro extremamente essencial na avaliação da qualidade de um produto. Seja na apreciação, subjetiva ou objetiva, de um simples produto de consumo, por exemplo na classificação de um vinho ou na escolha de uma tinta de catálogo, a cor é muitas vezes o (ou um dos) fator(es) determinante(s) dessa avaliação [5].

Na indústria a cor é, e será cada vez mais, um fator fulcral na sobrevivência dos produtos, isto é, de inovação, onde a importância da tecnologia, qualidade, design e impacto ambiental se assumem como fatores dinâmicos de competitividade.

Na seleção concorrencial dos produtos, a diversidade da cor, um incorpóreo dos produtos, atua como valor acrescentado, aumentando a competitividade, diversificando produtos e conduzindo a um crescimento de mercado [5].

Como podemos garantir que a cor está dentro dos limites considerados “aceitáveis”? É portanto, fundamental definir, medir e certificar a cor. A gestão quantitativa da cor conduz a uma metrologia da cor, também designada por espectrocolorimetria ou colorimetria [5]. A colorimetria define-se como a ciência da medição e avaliação da cor [6], [7].

A nível nacional, a garantia da qualidade da cor é dada através da calibração de padrões da cor no Laboratório Nacional de Metrologia do IPQ. Filtros e placas cerâmicas padrão são calibrados e certificados no Laboratório de Espectrofotometria. Posteriormente, os filtros e placas cerâmicas certificados podem ser utilizados pela indústria, de forma a que esta possa corresponder às exigências de certificação que lhe forem colocadas.

3.1 Características e propriedades da luz

Para melhor compreendermos o que é a cor, é necessário saber o que é a luz, pois as cores não podem ser vistas no escuro.

A radiação visível, comumente designada por luz, é a radiação à qual o ser humano é sensível. Em comprimentos de onda diferentes, a radiação dá origem às diferentes cores. A mistura destes comprimentos de onda constitui a luz branca, que cobre o chamado espectro visível [8]. O intervalo de comprimentos de onda do espectro visível

situa-se, no limite inferior entre 360 nm e 400 nm, e no limite superior entre 760 nm e 830 nm [6].

A **Figura 3-1** apresenta a faixa de radiação visível do espectro eletromagnético.

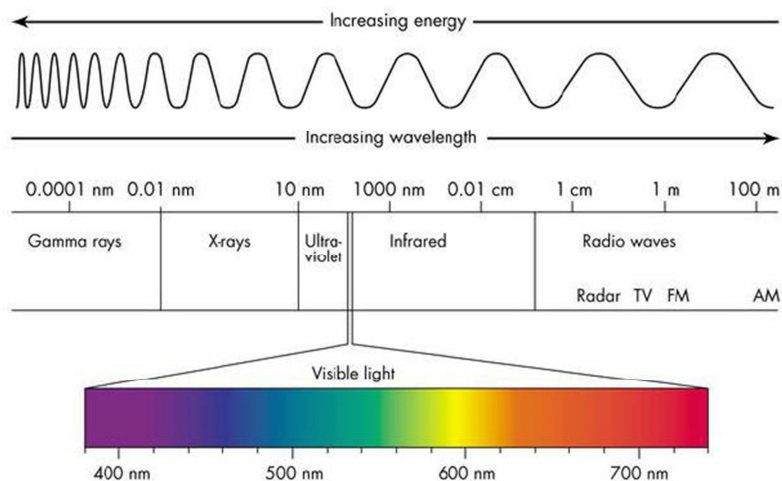


Figura 3-1 - Espectro eletromagnético [9].

A região do visível é de extrema importância na colorimetria e espectrofotometria. A espectrofotometria atinge as regiões do espectro ultravioleta, visível e infravermelho. Já a colorimetria atinge apenas a região visível do espectro [8].

Na **Tabela 3-1**, estão indicadas as bandas aproximadas dos comprimentos de onda das cores convencionalmente reconhecidas.

Tabela 3-1 - Comprimentos de onda aproximados das cores, adaptado de [8].

<math><360-400</math>	Ultravioleta
400-450	Violeta
450-500	Azul
500-570	Verde
570-590	Amarelo
590-630	Laranja
620-760	Vermelho
>760-830	Infravermelho

Na verdade, toda a matéria do universo é incolor, o que existe é a sensação de cor, que é uma característica do/a observador/a. Mais especificamente, a cor existe somente quando os raios de luz refletidos de um objeto chegam ao sistema visual de um observador e este produz a sensação de cor.

No que respeita ao olho humano, é composto por uma grande quantidade de células nervosas, cerca de seis milhões de cones e 120 milhões de bastonetes. Os bastonetes não distinguem cores, eles apenas são sensíveis à luz e são úteis quando existe baixa luminosidade. Os cones são sensíveis às cores e cada cone tem sensibilidade para detetar uma determinada faixa do espectro. No ser humano, existem três tipos de cones, conhecidos como cones vermelho, verde e azul [10].

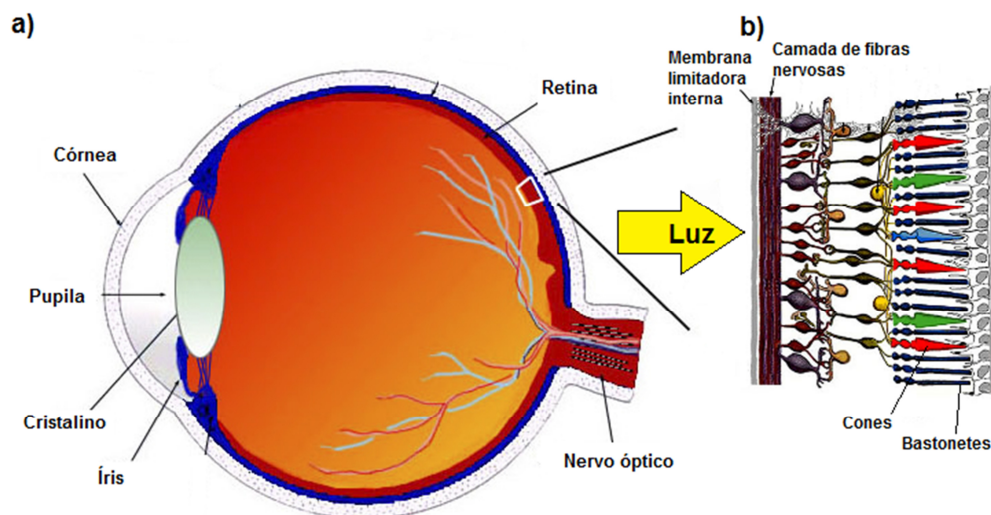


Figura 3-2 - a) Secção transversal do olho humano; b) Anatomia da Retina (adaptação de [11] e [12]).

Cada tipo de cone possui pigmentos com uma estrutura química diferente e, por esse motivo, tem a capacidade de absorver diferentes frequências de luz, sendo assim sensível a uma determinada faixa do espectro de luz. Com a combinação dos três tipos de cones, são formuladas todas as cores que podem ser percebidas [10].

3.2 Instrumentos para a medição da cor

Como visto em **3.1**, a cor é uma percepção, já a medição da cor é a medida dos estímulos da cor. Neste trabalho, o termo *cor* é considerado como uma forma abreviada para os estímulos da cor (da superfície de uma amostra). A cor (estímulo) deve ser medida fisicamente, a fim de garantir que os produtos estão de acordo com especificações [13].

A medição física da cor é baseada no sistema colorimétrico CIE, em que a especificação da cor no espectro de luz visível consiste num conjunto de três números X , Y e Z , constituindo o modelo CIE XYZ. As componentes tricromáticas X , Y e Z [6] que, num dado sistema tricromático, são necessárias para coincidir com a cor do estímulo considerado, correspondem às quantidades relativas das três cores de

referências primárias, com X a quantidade relativa de vermelho, Y a de verde e Z a de azul. Estas quantidades relativas são calculadas a partir das características espectrais da amostra. Para se obter a medida de uma cor de uma superfície da amostra, são usados valores do fator de transmissão espectral, $T(\lambda)$, ou do fator de reflexão espectral, $R(\lambda)$, segundo a configuração do dispositivo experimental [7]. Temos as relações seguintes entre estes fatores e as componentes tricromáticas [13]:

$$X = k \sum_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} \phi_{\lambda} \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad \text{Equação 3-1}$$

$$Y = k \sum_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} \phi_{\lambda} \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad \text{Equação 3-2}$$

$$Z = k \sum_{380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} \phi_{\lambda} \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad \text{Equação 3-3}$$

onde:

- ❖ k é uma constante;
- ❖ $S(\lambda)$ é a distribuição espectral de energia do iluminante;
- ❖ $\phi_{\lambda} = T(\lambda)S(\lambda)$ ou $\phi_{\lambda} = R(\lambda)S(\lambda)$, segundo a configuração experimental;
- ❖ $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ são as funções colorimétricas de um sistema tricromático [6];
- ❖ $\Delta\lambda$ é a variação elementar do comprimento de onda.

Com a utilização de fórmulas matemáticas, é possível obter outros modelos conhecidos (por exemplo, modelo RGB, modelo CMYK ou modelo CIE LAB) a partir do modelo CIE XYZ [13]. Tanto a obtenção das componentes tricromáticas, como a obtenção de outros modelos de representação da cor estão fora do âmbito deste trabalho que se centrou unicamente nas medições de fator de transmissão e de reflexão espectral.

Há uma variedade de instrumentos disponíveis para a medição da cor. Os mais comuns são os colorímetros e os espectrofotómetros. Os colorímetros, embora sejam rápidos, práticos e baratos, não são adequados para medições de alta precisão, ao contrário dos espectrofotómetros [7], [13].

Os espectrofotómetros são, portanto, os instrumentos que permitem a medição de fatores de transmissão e reflexão de amostras. Em seguida, são apresentadas as partes constituintes destes aparelhos.

3.2.1 Espectrofotómetros

O espectrofotómetro é constituído por:

- ❖ uma fonte de radiação;
- ❖ um sistema dispersivo da radiação;
- ❖ um compartimento onde está colocada a amostra;
- ❖ um compartimento onde se encontra(m) o(s) detetor(es).
- ❖ um processador e dispositivo de saída, que traduz o sinal numa escala de medida num monitor digital ou num registorador gráfico.

Existem dois tipos de espectrofotómetros: os de **feixe simples** e os de **feixe duplo**. Num espectrofotómetro de feixe simples, a radiação é direcionada para a amostra, após a interação com a qual vai para o detetor. Num espectrofotómetro de duplo feixe, é dividida por um separador de feixe em dois feixes que seguem caminhos óticos alternados direcionados ou para a amostra ou para uma célula de referência [14].

Fontes de radiação

A fonte de radiação ideal para um espectrofotómetro é aquela que permite gerar um feixe de radiação com intensidade constante em todo o intervalo espectral de operação, devendo por isso, gerar pouco ruído (pouca oscilação na amplitude) com uma longa durabilidade.

Geralmente, são utilizadas duas lâmpadas para cobrir todo intervalo de comprimentos de onda. Uma lâmpada, usualmente de **tungsténio-halogénio** (ou quartzo-íodo), cobre a região entre o vermelho extremo do espectro visível [750 nm; 800 nm] e o ultravioleta próximo [300 nm; 320 nm]. Esta lâmpada tem um bulbo de quartzo que permite a passagem da radiação ultravioleta. Para a zona do ultravioleta (até 200 nm), usa-se uma lâmpada de **deutério** (ou de hidrogénio). A lâmpada de deutério é preferível, porque produz uma radiação mais intensa em relação à de hidrogénio. Esta lâmpada tem igualmente um bulbo de quartzo [8].

É importante referir que o tempo de uso das lâmpadas aumenta as variações na intensidade da luz e no espectro, inserindo ruídos e erros nas determinações, os quais podem ser monitorizados com a adoção de procedimentos de controlo de qualidade.

Sistema dispersivo

O sistema dispersivo consiste num conjunto de espelhos e lentes, numa rede de difração e um monocromador.

Uma **rede de difração** é um componente ótico que possui uma série de linhas, que são os elementos responsáveis pela difração. O número de linhas por milímetro determina a qualidade de resolução dos espectros. Instrumentos com melhor resolução espectral têm redes de difração com maior número de linhas por milímetro, que é um dos parâmetros importantes na seleção de um espectrofotómetro [14].

A **Figura 3-3** ilustra a decomposição da luz por uma rede de difração.

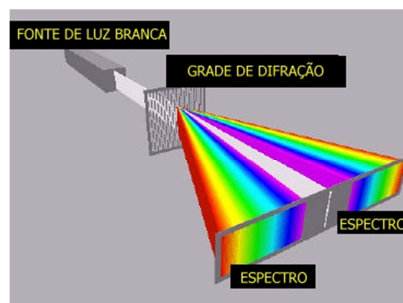


Figura 3-3 - Espectro da luz visível de uma lâmpada difratada por uma rede de difração [15].

O **monocromador** é projetado para “varrer” um espectro, ou seja, tem a capacidade de variar o comprimento de onda continuamente ao longo de um dado intervalo espectral.

Tal como mostra a **Figura 3-4**, um monocromador é constituído por: uma fenda de entrada que faculta uma imagem ótica retangular; uma lente colimadora ou espelho que produz um feixe paralelo de radiação; uma rede refletora que decompõe a radiação nos seus comprimentos de onda; um elemento de foco que reconstitui a imagem da fenda de entrada e a focaliza sobre uma superfície plana, designada de **plano focal**; uma fenda de saída no plano focal que separa a banda espectral pretendida [16].

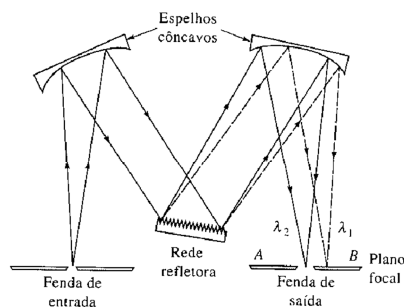


Figura 3-4 - Monocromador de rede Czerny-Turner, com $\lambda_1 > \lambda_2$ [16].

Para além destes elementos, o monocromador possui normalmente janelas de entrada e de saída, de modo a proteger os componentes das poeiras e dos gases corrosivos dos laboratórios [16].

A pureza da radiação de saída do monocromador, a capacidade que este tem em diferenciar comprimentos de onda adjacentes, o poder de recolher luz e a largura da banda espectral definem a qualidade do monocromador [16].

Obturador eletromecânico

A conceção de um instrumento de duplo feixe impõe a presença de um **obturador eletromecânico**, ou *chopper* em inglês. Quando deixa o monocromador, o feixe de radiação é refletido por um conjunto de espelhos até atingir o obturador eletromecânico. Este dispositivo tem como função alternar o caminho ótico do feixe, conduzindo o feixe alternadamente, para a amostra e para a célula de referência. Os espectrofotómetros convencionais apresentam um disco giratório que está dividido em três zonas: zona espelhada, *mirror*; zona negra e opaca, *solid matt black*; e zona vazia, *cut out* [14].

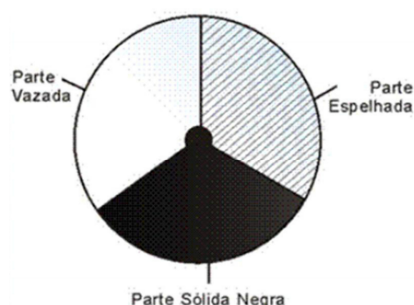


Figura 3-5 - Esquema de um obturador eletromecânico (chopper) [14].

Este disco gira a uma dada velocidade de modo que o feixe que o atravessa seja modulado na mesma frequência que o feixe que passa na abertura de incidência, gerando um sinal luminoso [14].

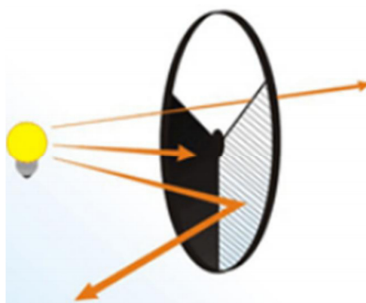


Figura 3-6 - Incidência do feixe luminoso no obturador eletromecânico [14].

Ao atingir a zona vazia, o feixe trespassa e segue um caminho ótico que constitui o feixe de referência; se atingir a zona espelhada, o feixe é refletido e segue um outro caminho, na direcção da amostra; quando atingir a zona negra e opaca, o feixe é absorvido pelo disco e não chega ao detetor. Como já referido, o objetivo do obturador é alternar o caminho ótico do feixe: um caminho fará com que o feixe atravesse a amostra e o outro fará com que o feixe atravesse a célula de referência [14].

Detetores

Os detetores convertem a energia radiante em sinais elétricos. O detetor ideal é aquele que apresenta uma alta sensibilidade, uma alta relação sinal-ruído, uma resposta constante sobre um grande intervalo de comprimentos de onda, um tempo de resposta curto e um sinal de saída igual o mais pequeno possível, na ausência de iluminação [16].

Os espectrofotómetros Cary 5E e Lambda 950, utilizados neste estudo, usam um fotomultiplicador na zona de operação da radiação visível. Este detetor é fortemente sensível à radiação visível e UV, operando nos comprimentos de onda entre [175 nm; 900 nm] e tem um tempo de resposta extremamente baixo [16].

Processador de sinal e dispositivo de saída

O processador de sinal é um dispositivo eletrónico que amplifica o sinal elétrico do transdutor. Este dispositivo pode alternar o sinal de corrente contínua para corrente alternada, e vice-versa, modificar a fase do sinal e filtrá-lo para remover componentes indesejáveis. Pode também ser utilizado para efetuar operações matemáticas sobre o sinal, como diferenciais, integração ou conversão logarítmica.

Existem diversos tipos de dispositivos de saída que podem ser encontrados nos instrumentos modernos: medidor d'Arsonval, medidores digitais, escalas de potenciómetros, registradores e os tubos de raios catódicos [16].

Esfera integrante

A esfera integrante, ou esfera de *Ulbricht*, é um acessório adequado para medições do fator de reflexão de amostras difusas, embora também execute medições do fator de transmissão.

A esfera integrante usada no espectrofotómetro Lambda 950 é uma esfera de alumínio, de diâmetro 150 mm, revestida internamente com um material 99 % refletor

(de sulfato de bário - $BaSO_4$) de forma a recolher toda a radiação que a ela chegue, proveniente da amostra irradiada.

A esfera integrante possui como detetores próprios um fotomultiplicador (PMT) e um detetor PbS, substituindo os detetores do espectrofotómetro convencional.

Este acessório permite analisar amostras líquidas, em pó ou sólidas. O suporte para as mesmas está colocado fora da esfera e a amostra deve ser colocada encostada à abertura da esfera [17].

A figura seguinte mostra o trajeto da radiação no interior da esfera.

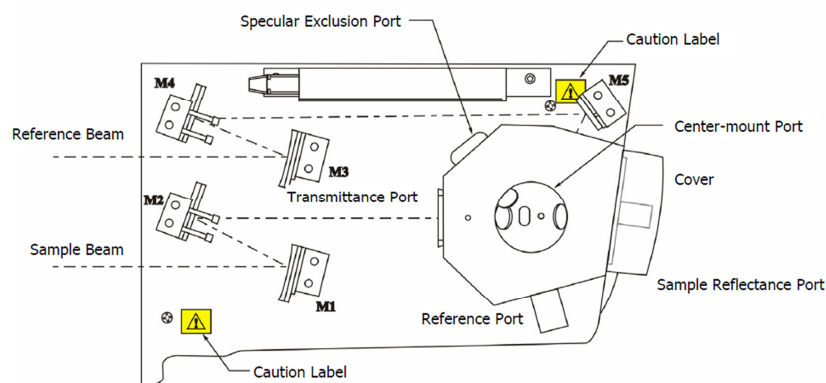


Figura 3-7 - Esquema (vista de topo) da esfera integrante 150 mm do Lambda 950 da Perkin Elmer [17].

3.3 Espectrofotometria

Uma forma de caracterizar química e estruturalmente uma amostra é submetê-la ao fluxo duma radiação eletromagnética de comprimento de onda λ , $\Phi_i(\lambda)$ e analisar o fluxo energético transmitido através dela ou refletido por ela.

A espectrofotometria consiste em medir os fluxos energéticos transmitidos, $\Phi_t(\lambda)$, e fluxos energéticos refletidos, $\Phi_r(\lambda)$, dessa amostra de modo a apresentar os respetivos fatores de transmissão e reflexão: $T = \Phi_t(\lambda)/\Phi_i(\lambda)$ e $R = \Phi_r(\lambda)/\Phi_i(\lambda)$, cuja análise, em função de λ , caracterizará a amostra. É primeiro necessário calibrar o espectrofotómetro, ou seja, é necessário determinar as relações entre:

- ❖ a leitura do λ e do “verdadeiro” λ ;
- ❖ a leitura do T (ou R) e do “verdadeiro” T (ou R).

Estas relações são determinadas após o estudo e controlo dos parâmetros de funcionamento do instrumento de medição, o condicionamento da amostra em medição e o método de aquisição e tratamento dos dados experimentais [18].

Neste trabalho, os parâmetros do espectrofotómetro, o condicionamento da amostra e a obtenção e o tratamento dos dados experimentais dizem respeito apenas às medições de fatores de transmissão e de reflexão regulares de amostras. Devido à configuração da amostra submetida à radiação no espectrofotómetro, a transmissão e reflexão difusas assim como a retroreflexão são desprezadas, embora o tipo de calibração destas configurações do espectrofotómetro correspondam a uma quantidade importante de utilizações efetuadas com este instrumento de medição. Por outro lado, as simples configurações dos espectrofotómetros aqui consideradas permitem evidenciar mais facilmente os parâmetros envolvidos nas suas calibrações.

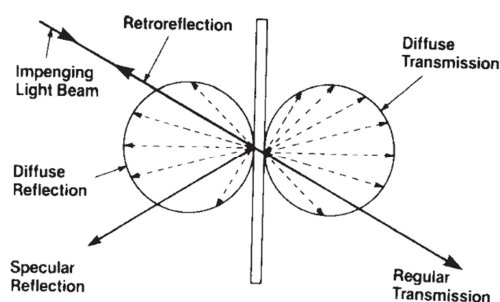


Figura 3-8 - Idealização do fenômeno reflexão e transmissão [19].

O valor do fator de transmissão/reflexão dado pelo espectrofotómetro não é o valor correto do fator de transmissão/reflexão de uma determinada amostra, uma vez que incluem efeitos da luz parasita e ruído assim como efeitos de não linearidade dos detetores. É, portanto, necessário fazer uma correção para se obter o verdadeiro valor do fator de transmissão/reflexão.

Para medições do fator de transmissão, são tidos em conta os efeitos da luz parasita e ruído e os efeitos de não linearidade dos detetores do seguinte modo:

- ❖ Para diminuir os efeitos da luz parasita e ruído, ao valor de qualquer fator de transmissão medido, por exemplo o da amostra, $T_a^*(\lambda)$, é subtraído o valor do fator de transmissão do feixe amostra com o porta amostra ocupado por uma amostra totalmente opaca, correspondendo ao valor $0\% T(\lambda)$.
- ❖ Para diminuir os efeitos de não linearidade dos detetores, divide-se o fator de transmissão lido na amostra, $T_a^*(\lambda)$, pelo valor de referência do fator de transmissão (feixe desobstruído), i.e. correspondente ao valor do fator de transmissão $100\% T(\lambda)$.

As leituras de tais medições seguem a seguinte sequência:

$$0 \% T(\lambda), 100 \% T(\lambda), T_a^*(\lambda), 100 \% T(\lambda), 0 \% T(\lambda)$$

Sendo $0 \% T(\lambda)$ o valor do fator de transmissão de uma amostra totalmente opaca, $100 \% T(\lambda)$ o valor do fator de transmissão de uma amostra em que toda a radiação é transmitida (feixe desobstruído) e $T_a^*(\lambda)$ o valor do fator de transmissão da amostra.

A expressão matemática que define o valor do fator de transmissão resultante de uma amostra, $T_a(\lambda)$, é dada pela relação:

$$T_a(\lambda) = \frac{T_a^*(\lambda) - 0 \% T(\lambda)}{100 \% T(\lambda) - 0 \% T(\lambda)} \times 100 \quad \text{Equação 3-4}$$

Para medições do fator de reflexão, também são tidos em conta os efeitos da luz parasita e ruído e os efeitos de não linearidade dos detetores.

Tais considerações são tidas em conta do mesmo modo que na medição dos fatores de transmissão e seguem igualmente uma sequência de leituras apresentada a seguir:

$$0 \% R(\lambda), 100 \% R(\lambda), R_a^*(\lambda), 100 \% R(\lambda), 0 \% R(\lambda)$$

Sendo $0 \% R(\lambda)$ o valor do fator de reflexão de uma amostra não refletora, $100 \% R(\lambda)$ o valor do fator de reflexão de uma amostra totalmente refletora e $R_a^*(\lambda)$ o valor do fator de reflexão da amostra.

O valor do fator de reflexão resultante de uma amostra, $R_a(\lambda)$, é dado pela relação:

$$R_a(\lambda) = \frac{R_a^*(\lambda) - 0 \% R(\lambda)}{100 \% R(\lambda) - 0 \% R(\lambda)} \times \rho'(\lambda) \quad \text{Equação 3-5}$$

Em que $\rho'(\lambda)$ é o valor do fator de reflexão, fornecido pelo certificado de calibração, da amostra totalmente refletora.

Dependendo se a amostra a analisar é brilhante ou mate, os valores de $\rho'(\lambda)$ certificados são também brilhantes ou mates respetivamente. Para amostras brilhantes, deve-se utilizar uma amostra também brilhante como referência, enquanto para amostras mates deve-se utilizar como referência, uma amostra mate [20].

Podemos observar um formalismo semelhante no tratamento matemático da dedução dos valores do fator de transmissão e de reflexão a partir dos valores lidos, para ter

em conta os efeitos da luz parasita e ruído e da não linearidade sobre os valores dessas grandezas, como publicado recentemente [21].

4 Incertezas

Sempre que um resultado de uma medição de uma grandeza é apresentado, é fundamental a apresentação de uma indicação quantitativa da qualidade deste resultado, para que se tenha o conhecimento da fiabilidade e credibilidade deste resultado. A qualidade desse resultado de medição pode ser estimada pela **incerteza** associada [22].

O conceito de **incerteza** como uma propriedade quantificável é relativamente recente na história da medição. Já o **erro** e **análise de erro** têm feito parte da prática da ciência da medição, ou metrologia. Hoje em dia, é largamente reconhecido que, quando todos os componentes de erro conhecidos ou previstos tenham sido avaliados e aplicadas as devidas correções, ainda permanece uma incerteza sobre quão correto é o resultado declarado, isto é, uma dúvida acerca de quão corretamente o resultado da medição representa o valor da grandeza que está a ser medida [22].

Em geral, uma medição tem imperfeições que dão origem a um **erro** no resultado da medição. Tradicionalmente, um erro é visto como tendo dois componentes: um componente aleatório e um componente sistemático [22]:

- ❖ o **erro aleatório** é o componente que, em medições repetidas, varia de maneira imprevisível. O valor de referência para um erro aleatório é a média que resultaria de um número infinito de medições repetidas da mesma mensuranda [23].
- ❖ o **erro sistemático** é o componente que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível. Um valor de referência para um erro sistemático é um valor “verdadeiro”, ou um valor medido de um padrão com incerteza de medição desprezável, ou um valor convencional. O erro sistemático e suas causas podem ser conhecidos ou desconhecidos [23].

Um **Guia para a Expressão da Incerteza na Medição** (GUM) foi publicado por sete organizações internacionais de ciência¹, para a obtenção de um método que possa expressar e avaliar a incerteza dum resultado de medição. A universalidade desse método é tal que, assim, as medições realizadas em diferentes países podem ser facilmente comparadas [22].

¹ BIPM, CEI, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP e OIML.

4.1 Incerteza de Medição

A expressão de um **resultado de medição** apenas está completa quando possui o valor atribuído à **mensuranda** e a **incerteza de medição** associada a esse valor [22], [24].

A **mensuranda** é a grandeza que se pretende medir [23].

A **incerteza de medição** é o parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores que são atribuídos à mensuranda [23].

Normalmente em calibração, lida-se apenas com uma única **mensuranda** ou **grandeza de saída** Y , que depende de um certo número de grandezas de entrada $X_i (i = 1, 2, \dots, N)$ de acordo com uma relação funcional do tipo [24]:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad \text{Equação 4-1}$$

A função f , que define o procedimento de medição e o método de avaliação da incerteza, descreve como, a partir das grandezas de entrada X_i , são deduzidos os valores da grandeza de saída Y e as incertezas associadas.

Para cada valor das grandezas de entrada, existe uma incerteza associada. Estas incertezas podem ser determinadas diretamente na medição, como avaliações baseadas na experiência e correções às indicações dos instrumentos de medição, ou procederem de origens externas à medição, como as grandezas associadas aos padrões de medição calibrados ou aos materiais de referência certificados [24].

Numa **estimativa da mensuranda** Y , a **estimativa da grandeza de saída** designada por y , é obtida da **Equação 4-1** usando as **estimativas das grandezas de entrada** x_i para os valores das **grandezas de entrada** X_i . Assim, a **estimativa de saída** y , que é o resultado da medição, é dada por [24]:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad \text{Equação 4-2}$$

Para as variáveis aleatórias², a **variância** da sua distribuição, ou a sua raiz quadrada positiva, chamada **desvio-padrão**, é utilizada como uma medida da dispersão dos

² Variável aleatória - Variável que pode tomar qualquer dos valores de um dado conjunto e à qual está associada uma distribuição de probabilidade [24].

valores. O **desvio-padrão da mensuranda** Y provém da **incerteza (de medição) padrão** associada à **estimativa da grandeza de saída** ou ao **resultado de medição** y , e designa-se por $u(y)$ [24].

4.2 Avaliação da Incerteza de Medição

A incerteza de medição associada às estimativas das grandezas de entrada é avaliada de acordo com o método de avaliação “Tipo A” ou “Tipo B” [24]:

- ❖ Método de avaliação da incerteza-padrão de Tipo A: Avaliação da incerteza pela análise estatística de séries de observações. A incerteza-padrão é o desvio-padrão experimental da média.
- ❖ Método de avaliação da incerteza-padrão de Tipo B: Avaliação de incerteza por outros meios que não os da análise estatística de séries de observações. A estimativa da incerteza-padrão é baseada noutro conhecimento científico, por exemplo através de certificados de calibração, materiais de referência certificados ou especificações técnicas dos fabricantes [23], [24].

4.2.1 Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo A

A avaliação da incerteza-padrão de Tipo A é efetuada através da análise da repetibilidade do processo nas mesmas condições de medição. A incerteza-padrão, $u(x_i)$, é obtida através do desvio-padrão experimental da média, $s(\bar{x})$ [24]:

$$u(x_i) = s(\bar{x}) \quad \text{Equação 4-3}$$

Sendo que x_i é a estimativa da grandeza de entrada X_i .

A média aritmética dos valores individualmente observados x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) é feita de acordo com a equação:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Equação 4-4}$$

A **variância experimental**, $s^2(x)$, dos valores x_i é dada por:

$$s^2(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Equação 4-5}$$

O **desvio-padrão experimental**, $s(x)$, é a raiz quadrada positiva desta variância.
A **variância experimental da média**, $s^2(\bar{x})$, é dada por:

$$s^2(\bar{x}) = \frac{s^2(x)}{n} \quad \text{Equação 4-6}$$

O **desvio-padrão experimental da média**, $s(\bar{x})$, é a raiz quadrada positiva desta variância.

4.2.2 Método de avaliação da incerteza-padrão do Tipo B

Neste método, a incerteza-padrão associada $u(x_i)$ é avaliada pelo conhecimento científico que não os da análise estatística de séries de observações.

Deverá ser atribuída uma **distribuição de probabilidade** para a grandeza de entrada X_i que melhor descreve o seu comportamento, tendo em consideração a informação disponível. Em seguida, vamos abordar as distribuições consideradas neste trabalho: distribuição normal ou gaussiana, distribuição triangular e distribuição retangular.

A distribuição normal ou a distribuição triangular são usadas quando os valores centrais da grandeza medida são mais prováveis, localizando-se o conjunto de medidas predominantemente mais próximo do centro.

A distribuição retangular é uma distribuição de probabilidade constante entre dois limites, ou seja, todos os valores dentro desses limites são igualmente prováveis.

Distribuição Normal

A distribuição normal ou gaussiana é aplicada quando a estimativa x_i é retirada de certificados de calibração, especificações de fabricantes ou de outras incertezas-padrão. A incerteza-padrão é obtida através da divisão desse valor de incerteza, a , pelo valor do fator de expansão, k , tal como mostra a equação seguinte:

$$u(x_i) = \frac{a}{k} \quad \text{Equação 4-7}$$

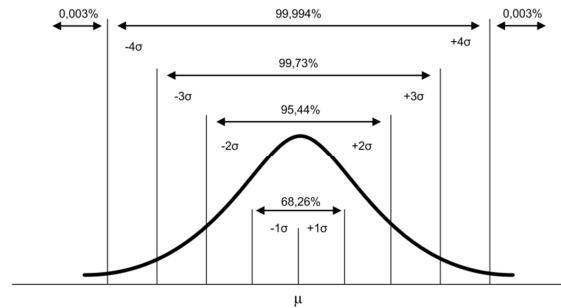


Figura 4-1 - Distribuição Normal.

Distribuição Triangular

A distribuição triangular é usada quando é conhecido *a priori* que os valores centrais da grandeza são mais prováveis que os valores limites, a_- e a_+ . A incerteza-padrão é definida como:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Equação 4-8

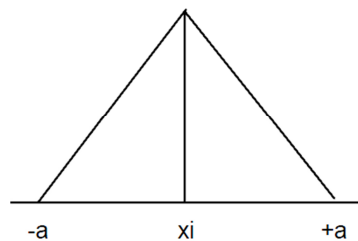


Figura 4-2 - Distribuição Triangular.

Distribuição Retangular

A distribuição retangular é utilizada quando o conhecimento da grandeza de entrada X_i é insuficiente mas é possível estimar os valores dos seus limites inferior e superior a_- e a_+ (por exemplo, as especificações fornecidas pelo fabricante para o instrumento de medição, intervalo de temperatura, erro de arredondamento ou de truncagem proveniente de tratamento automático). A incerteza-padrão é dada pela expressão:

$$u(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)}{\sqrt{12}}$$

Equação 4-9

Se a diferença entre os valores limites for 2 (valores simétricos), a equação anterior fica:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Equação 4-10

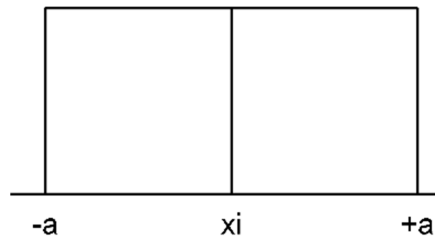


Figura 4-3 - Distribuição Retangular.

4.3 Incerteza-Padrão da estimativa da grandeza de saída (mensuranda)

Quando as grandezas de entrada não estão correlacionadas entre si, o quadrado da incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída y é dado pela equação seguinte [24]:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad \text{Equação 4-11}$$

A grandeza $u_i(y)$ é a contribuição para a incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de saída y , resultando da incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de entrada x_i , segundo:

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad \text{Equação 4-12}$$

sendo c_i o **coeficiente de sensibilidade** associado à estimativa da grandeza de entrada x_i . Este coeficiente descreve como a estimativa da grandeza de saída y é afetada pelas variações de cada uma das estimativas das grandezas de entrada x_i .

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{Equação 4-13}$$

4.4 Incerteza de medição expandida

A **incerteza de medição expandida** U , é obtida mediante a multiplicação da incerteza-padrão combinada $u_c(y)$ da estimativa da grandeza de saída por um **fator de expansão** k [22], [24]:

$$U = k u_c(y) \quad \text{Equação 4-14}$$

A incerteza-padrão combinada $u_c(y)$ é a raiz quadrada positiva da variância $u^2(y)$ [22].

A estimativa do **fator de expansão**, k , requer que seja tida em conta a fiabilidade da incerteza-padrão combinada da estimativa da grandeza de saída y , $u_c(y)$. Uma medida adequada de fiabilidade da incerteza-padrão da estimativa de saída é o número de graus de liberdade efetivos, v_{ef} , que é determinado através da fórmula de *Welch-Satterthwaite* [24]:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad \text{Equação 4-15}$$

em que $u_i(y)$ são as contribuições para a incerteza-padrão da estimativa de saída y , resultantes das incertezas-padrão das estimativas de entrada x_i , assumidas serem estatística e mutuamente independentes, e v_i é o número de graus de liberdade efetivos do componente da incerteza-padrão $u_i(y)$. Se v_{ef} calculado não for um número inteiro, o que é muito frequente, trunca-se o valor de v_{ef} para o inteiro imediatamente inferior.

Para uma dada incerteza-padrão $u(\bar{x})$ obtida por uma avaliação de tipo A, o número de graus de liberdade efetivos é dado por $v_i = n - 1$. Numa avaliação de tipo B, torna-se mais difícil estimar os graus de liberdade, contudo, se por exemplo, são definidos limites inferior e superior, a_- e a_+ , eles são normalmente escolhidos, para que a probabilidade da grandeza em questão estar fora destes limites seja extremamente pequena. Neste caso, o número de graus de liberdade da incerteza-padrão $u(x_i)$ é considerado como $v_i \rightarrow \infty$.

Através da **Tabela 4-1**, baseada numa distribuição *t-Student* avaliada para uma probabilidade expandida de 95,45 % obtém-se a relação do fator de expansão k , com o número de graus de liberdade, v_{ef} .

Tabela 4-1 - Fator de expansão k , considerando o número de graus de liberdade efetivo v_{ef} , para uma distribuição *t-Student* avaliada para uma probabilidade expandida de 95,45 % [24].

v_{ef}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

O resultado completo de uma medição deve ser expresso como [22]:

$$Y = y \pm U$$

Equação 4-16

Esta expressão significa que a melhor estimativa do valor atribuído à mensuranda Y é y , que vai de $y - U$ até $y + U$, situado dentro de um intervalo que engloba uma boa parte da distribuição de valores que podem ser razoavelmente atribuídos a Y . Tal resultado de medição pode também ser expresso por: $y - U \leq Y \leq y + U$.

O valor numérico da incerteza deve ser apresentado no máximo com dois algarismos significativos. O resultado da medição deve ser arredondado, na expressão final, de forma a não conter menos algarismos significativos que os da incerteza expressa [24].

5 Calibração segundo o VIM3

Antes de utilizar o espectrofotómetro para qualquer medição, é necessário que esteja calibrado, para garantir que as medições obtidas com o instrumento de medição sejam fidedignas.

Conforme a mais recente edição do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM3), a calibração é uma “operação que estabelece, sob condições especificadas, num primeiro passo, uma relação entre os **valores** e as **incertezas de medição** fornecidos por **padrões** e as **indicações** correspondentes com as incertezas associadas; num segundo passo, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum **resultado de medição** a partir duma indicação” [23].

Este mesmo documento diz que “uma calibração pode ser expressa por meio duma declaração, uma função de calibração, um **diagrama de calibração**, uma **curva de calibração** ou uma tabela de calibração. Em alguns casos, pode consistir numa **correção** aditiva ou multiplicativa da indicação com uma incerteza de medição associada” [23].

Neste trabalho, os espectrofotómetros são calibrados com materiais de referência certificados (MRC) pelo laboratório nacional de metrologia do Reino Unido (NPL): filtros de vidro para calibração em fator de transmissão regular ou placas cerâmicas para calibração em fator de reflexão regular, de acordo com a definição apresentada. Assim, estes MRC, com valores do fator de transmissão/reflexão conhecidos, permitem a obtenção de curvas de calibração que serão posteriormente utilizadas para deduzir os valores medidos e as incertezas associadas de fator de transmissão/reflexão através dos valores lidos no espectrofotómetro de amostras a certificar. O modelo das curvas de calibração considerado neste trabalho é uma reta. Com efeito, tal modelo, numa primeira abordagem, é suficiente e a validação do mesmo, através de testes estatísticos conhecidos, é facilmente implementado.

6 Validação de Métodos de Ensaio

A validação de um método tem como objetivo a uniformização de critérios utilizados para demonstrar que um método de ensaio, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida [25].

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis de acumularem erros (sistemáticos e/ou aleatórios), podendo assim, alterar de forma significativa o valor do resultado final.

É fundamental demonstrar, através da validação, que o método de ensaio executado conduz a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida.

O processo de validação envolve o estudo de parâmetros por [25]:

- ❖ **Avaliação indireta:** Este tipo de validação é efetuada por determinação e evidência dos seus parâmetros característicos;
- ❖ **Avaliação direta:** Este tipo de validação visa essencialmente conhecer a exatidão dos métodos de ensaio que é definida pela concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro.

O termo exatidão, quando aplicado a uma série de resultados de ensaio, implica uma combinação de componentes de erros aleatórios e componentes de erros sistemáticos.

6.1 Avaliação Indireta

6.1.1 Quantificação

Para interpretar as informações veiculadas pelos estudos e ensaios efetuados, o analista apoia-se no cálculo de vários parâmetros, entre os quais se destacam os das **curvas de calibração** utilizadas no método.

Neste trabalho, pretende-se obter valores do fator de transmissão/reflexão e a curva de calibração do espectrofotómetro é uma reta cuja expressão dada por:

$$X_I = a_0 + a_1 \times X_{ref}$$

Equação 6-1

Em que a_0 representa a ordenada na origem e a_1 o declive da reta. X_l representa os valores do fator de transmissão/reflexão lidos pelo espectrofotómetro e X_{ref} os valores do fator de transmissão/reflexão de referência (presentes no certificado).

Esta reta é formada por um conjunto de pares ordenados e independentes, $(X_{ref_1}, X_{l_1}) ; (X_{ref_2}, X_{l_2}) ; \dots ; (X_{ref_i}, X_{l_i}) ; \dots ; (X_{ref_N}, X_{l_N})$ que deverá corresponder a N pontos experimentais a partir dos quais se deduz a reta. A média de valores de X_{ref} representa-se por \bar{X}_{ref} e a média dos valores de X_l representa-se por \bar{X}_l .

O cálculo do **coeficiente de correlação**, ρ , pode ser usado como um dos parâmetros para avaliar uma calibração analítica [25]:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N [(X_{ref_i} - \bar{X}_{ref}) - (X_{l_i} - \bar{X}_l)]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N [(X_{ref_i} - \bar{X}_{ref})^2 - (X_{l_i} - \bar{X}_l)^2]}} \quad \text{Equação 6-2}$$

O valor do coeficiente de correlação, ρ , pode tomar valores entre -1 e $+1$ ($-1 \leq \rho \leq +1$). Um valor de $\rho = +1$ representa uma correlação positiva (reta de declive positivo), um valor de $\rho = -1$ representa uma correlação negativa (reta de declive negativo) e um valor de $\rho = 0$ significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra. As retas de calibração, geralmente, devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0,995.

Os coeficientes a_0 e a_1 dão uma estimativa da “verdadeira” função de calibração que é limitada pela dispersão inevitável do método.

A fidelidade da estimativa é quantificada pelo **desvio-padrão residual**, $s_{y/x}$, da reta de regressão, cuja expressão é:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left[\sum_{i=1}^N (X_{l_i} - \bar{X}_l)^2 - \frac{[\sum_{i=1}^N (X_{ref_i} - \bar{X}_{ref})(X_{l_i} - \bar{X}_l)]^2}{\sum_{i=1}^N (X_{ref_i} - \bar{X}_{ref})^2} \right]} \quad \text{Equação 6-3}$$

Este desvio-padrão exprime a dispersão dos valores do sinal instrumental em torno da curva de calibração e deve, portanto, ser o menor possível.

6.1.2 Fidelidade

A fidelidade, ou precisão segundo o VIM3, é um termo geral que pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas.

Existem duas medidas extremas para avaliar esta dispersão, designadas por **repetibilidade** e **reprodutibilidade**. Entre estas duas medidas extremas de fidelidade, existe uma situação intermédia que se designa por **fidelidade intermédia** ou **variabilidade intralaboratorial** [25].

Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas, isto é, refere-se a ensaios efetuados sobre uma mesma amostra, em condições tão estáveis quanto possível, tais como [23], [25]:

- ❖ mesmo laboratório;
- ❖ mesmo operador;
- ❖ mesmo equipamento de medição;
- ❖ mesmo procedimento de medição;
- ❖ curtos intervalos de tempo.

Reprodutibilidade

A reprodutibilidade exprime a fidelidade de um método efetuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre uma mesma amostra, fazendo-se variar as condições de medição, tais como [23], [25]:

- ❖ diferentes laboratórios;
- ❖ diferentes operadores;
- ❖ diferentes equipamentos;
- ❖ e/ou épocas diferentes.

Variabilidade intralaboratorial

A fidelidade intermédia refere-se à fidelidade avaliada, sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como [23], [25]:

- ❖ diferentes analistas;
- ❖ diferentes equipamentos;

- ❖ diferentes épocas;
- ❖ com/sem verificação da calibração.

Esta medida de fidelidade é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório.

6.2 Avaliação Direta

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia são, entre outros, os seguintes [25]:

- ❖ Materiais de Referência Certificados;
- ❖ Ensaio Interlaboratoriais;
- ❖ Testes comparativos.

Os MRC usados neste trabalho possuem valores do fator de transmissão ou reflexão regular para cada comprimento de onda e uma incerteza associada. A aquisição de um MRC terá de ser feita a um organismo fornecedor reconhecido e credível. A entidade que forneceu os MRC utilizados neste trabalho foi o NPL.

O uso correto dos MRC consiste na sua análise para avaliar o desempenho do Laboratório. O valor obtido na análise de um MRC deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e exatidão da análise.

Alguns processos tais como o Erro relativo, Teste de hipóteses (teste t), Fator de desempenho Z ("Z-score") e o Erro Normalizado podem ser determinados para avaliação dos resultados obtidos da análise de um MRC.

O Erro Normalizado, E_n , avalia a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório com respeito ao valor de referência (avaliação do desempenho). Quando o laboratório calcula a incerteza do seu resultado, U_{lab} , o valor de referência, X_{ref} , deve estar dentro do intervalo de incerteza de X_{lab} . Quando tal não acontece, este intervalo poderá estar subestimado. Segundo a norma ISO/IEC 17043, E_n , é calculado pela relação [26]:

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

Equação 6-4

em que:

X_{lab} – valor obtido (do fator de transmissão/reflexão) pelo Laboratório;

X_{ref} – valor de referência (do fator de transmissão/reflexão), ou seja, o valor do certificado de calibração;

U_{lab} – incerteza expandida do valor obtido pelo Laboratório;

U_{ref} - incerteza expandida do valor de referência.

Se $|E_n| \leq 1$, o resultado é considerado satisfatório, ou seja o resultado apresentado pelo laboratório é compatível com o valor de referência.

Quando os processos de avaliação utilizados não verificam as condições satisfatórias, deverá ser elaborado um plano de ações corretivas de forma a procurar as causas do sucedido, corrigi-las e reavaliar o ensaio.

7 Procedimento Experimental

Neste capítulo, apresentam-se os procedimentos para certificação de filtros de tamanho standard em fator de transmissão regular, certificação de filtros de tamanho diferente da standard em fatores de transmissão regular e certificação de cerâmicas em fatores de reflexão regular.

7.1 Equipamentos e Condições de Trabalho

Apresentam-se os instrumentos de medição utilizados para as grandezas envolvidas.

7.1.1 Medições das grandezas de influência e condições de trabalho

Primeiro, as grandezas de influência, a temperatura e a humidade relativa no laboratório têm de ser controladas de modo a garantir que as condições ambientais não invalidem os resultados, devendo ser incluídos nos intervalos: [10 °C; 35 °C] e [10 % *hr*; 70 % *hr*].

A **Figura 7-1** mostra o termohigrómetro onde foram registados os valores de operação de temperatura e humidade relativa para todos os ensaios realizados.



Figura 7-1 - Termohigrómetro do laboratório de espectrofotometria.

Trata-se de um termohigrómetro digital 1620 Dewk da *Fluke Company*, com resolução 0,01 °C e 1 % para a humidade relativa.

O espectrofotómetro encontra-se numa bancada isolada de vibrações de outras bancadas sem exposição direta ao ar condicionado. O espectrofotómetro é ligado, no mínimo, durante uma hora antes da sua utilização, para garantir a estabilidade dos seus componentes óticos e eletrónicos.

Os filtros/cerâmicas padrão e as amostras ficam próximos do instrumento de medição para se encontrarem nas mesmas condições ambientais do que o espectrofotómetro.

Todos os filtros/cerâmicas padrão e amostras são manuseados com luvas de algodão isentas de pêlos de modo a evitar qualquer dano ou risco. Antes de cada leitura, são previamente limpos com azoto comprimido, de modo a remover todas as impurezas que possam estar presentes.



Figura 7-2 - Garrafa de azoto comprimido usada na limpeza dos filtros/cerâmicas padrão e amostras.

7.1.2 Medições das grandezas fotométricas

As medições das grandezas fotométricas, fatores de transmissão regular e de reflexão regular foram efetuadas com um espectrofotómetro de referência, que é um espectrofotómetro de duplo feixe e com dois monocromadores, o Lambda 950 da *Perkin Elmer*, cujas especificações técnicas encontram-se no **Anexo A**. Este instrumento de medição tem um programa informático associado, o *UV WinLab* da *Perkin Elmer*.

Foram utilizados vários tipos de amostras segundo a grandeza a medir. Filtros padrão de vidro para medição do fator de transmissão (de tamanho standard e tamanho diferente da standard) e placas cerâmicas padrão para medição do fator de reflexão. Também foram certificadas amostras de qualidade inferior: amostras de vidro da marca *Hellma* e amostras de acrílico da marca *Hoffman engineering* para certificações em fator de transmissão, de tamanho standard e tamanho diferente da standard respetivamente; amostras cerâmicas coloridas para certificações em fator de reflexão.

Cada medição do fator de transmissão/reflexão regular é iniciada entre 1 e 2 minutos após o fecho da porta do compartimento da amostra do espectrofotómetro para garantir a estabilidade ambiental dentro do compartimento da amostra.

Para se ter em conta os efeitos da luz parasita e do ruído e os efeitos de não linearidade dos detetores, conforme explicado em 3.3, usou-se a seguinte sequência de leituras:

$$0 \% T(\lambda), 100 \% T(\lambda), T_a^*(\lambda), 100 \% T(\lambda), 0 \% T(\lambda)$$

ou

$$0 \% R(\lambda), 100 \% R(\lambda), R_a^*(\lambda), 100 \% R(\lambda), 0 \% R(\lambda)$$

conforme se esteja a trabalhar em modo de transmissão ou reflexão.

Os resultados das medições correspondem a sequências de medições efetuadas em dois momentos diferentes, superior a 24 h. Para cada sequência, os valores do fator de transmissão/reflexão regular são medidos nos comprimentos de onda designados, repetidos cinco vezes.

Com efeito, a influência do número de ciclos foi estudada. Foram feitas leituras do fator de transmissão em 3 ciclos e em 5 ciclos com o espectrofotómetro Lambda 950, para os comprimentos de onda designados.

Para esta avaliação foi usada a seguinte relação (adaptada da Equação 6-4):

$$E_n = \frac{X_{n \text{ ciclos}} - X_{ref}}{\sqrt{U_{n \text{ ciclos}}^2 + U_{ref}^2}} \quad \text{Equação 7-1}$$

Na tabela seguinte apresentam-se valores do E_n relativamente aos filtros padrão de tamanho standard.

Tabela 7-1 - E_n para 3 e 5 ciclos de leituras, dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, nos dias 2013-04-05 e 2013-04-08 e nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09 respetivamente³.

λ / nm	E_n																	
	HY93		HZ93		JA93		JB93		JC93		JD93		JE93		JF93		JG93	
	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos	5 ciclos	3 ciclos
400	0,23	0,23	0,20	0,20	0,78	0,78	0,16	0,17	0,21	0,22	0,00	0,03	0,00	0,46	0,00	0,47	0,00	0,52
450	0,37	0,37	0,06	0,06	0,91	0,90	0,24	0,26	0,18	0,20	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00	0,03	0,03	0,06
500	0,40	0,40	0,10	0,11	0,73	0,73	0,20	0,22	0,17	0,19	0,00	0,00	0,01	0,09	0,00	0,06	0,00	0,17
550	0,43	0,44	0,16	0,16	0,65	0,64	0,21	0,23	0,18	0,19	0,00	0,00	0,01	0,08	0,00	0,05	0,00	0,14
600	0,43	0,43	0,16	0,16	0,65	0,65	0,22	0,25	0,17	0,18	0,00	0,02	0,03	0,45	0,00	0,43	0,02	0,51
650	0,40	0,41	0,14	0,14	0,62	0,62	0,24	0,25	0,18	0,20	0,00	0,02	0,03	0,46	0,00	0,52	0,02	0,53

³ As células a verde indicam o favorecimento do uso de 5 ciclos de leituras; as células a vermelho indicam o favorecimento do uso de 3 ciclos de leituras.

A tabela anterior mostra que o erro normalizado é inferior, na maioria dos casos, quando se fazem 5 ciclos de leituras comparativamente com os 3 ciclos de leituras. Por este motivo foram realizados ensaios com 5 ciclos de leituras em todo o trabalho.

7.2 Certificação de amostras de tamanho standard, em fator de transmissão regular

7.2.1 Objetivo

Pretende-se certificar filtros de fatores de transmissão regular com um instrumento de medição calibrado. Assim, numa primeira etapa, efetua-se a calibração do espectrofotómetro para ser utilizado na certificação de amostras. A certificação das amostras está descrita numa segunda etapa. Os valores de referência estão materializados em materiais de referência que são filtros de fatores de transmissão regular.

7.2.2 Descrição dos Métodos

Na calibração do espectrofotómetro, o método consiste em medir os valores do fator de transmissão regular dos filtros padrão com o espectrofotómetro a calibrar e comparar os valores obtidos com os que constam no certificado de calibração dos filtros padrão, de modo a obter uma reta de calibração que possa ser utilizada para correção dos valores do fator de transmissão das amostras.

Na certificação dos filtros, o método consiste em deduzir o resultado de medição das leituras feitas dos fatores de transmissão regular das amostras em certificação.

7.2.3 Calibração do Espectrofotómetro

Procedeu-se à calibração do espectrofotómetro Lambda 950 da *Perkin Elmer*. Na construção das retas de calibração, foram utilizados 9 filtros padrão, de tamanho aproximado a 33 mm x 10 mm, em vidro de densidade neutra: HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, certificados pelo NPL.



a)



b)

Figura 7-3 - a) Filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, calibrados pelo NPL; b) amostras 0% T e 100% T.

Tal como no NPL, as medições incidiram no centro do filtro com uma área de medição de aproximadamente 13 mm × 2 mm, tamanho do feixe de luz.

O registo de dados é feito no programa informático associado ao espectrofotómetro, *UV WinLab* da *Perkin Elmer*. As medições foram efetuadas na zona espectral visível, entre [400 nm; 650 nm]; foram feitos 5 ciclos de leituras; o detetor fotomultiplicador operou com um tempo de resposta de 0,80 s e a largura da fenda foi de 1 nm.

Posteriormente à recolha de dados, estes são introduzidos e tratados num ficheiro Excel. Em seguida é mostrado um exemplo deste tratamento.

7.2.3.1 Registo e Tratamento de dados

Após aquisição pelo programa informático do espectrofotómetro, os dados experimentais são introduzidos num ficheiro excel para serem tratados. Este tratamento tem como objetivo a obtenção das retas de calibração do espectrofotómetro, para dedução da certificação das amostras. Os ensaios foram feitos nos dias **2013-04-08** e **2013-04-09**.

i. Determinação do valor lido pelo espectrofotómetro, T_a , e da respetiva incerteza, $u_A(T_a)$, dos filtros padrão numa média sobre 2 dias:

Os valores lidos de 0 % T (λ) e 100 % T (λ), no primeiro dia de leituras, assim como as suas médias e desvios-padrão estão representadas na **Tabela 7-2**.

Os valores lidos de % T (λ) dos filtros padrão, no primeiro dia de leituras, assim como as suas médias e desvios-padrão estão representadas na **Tabela 7-3**. Esta tabela apresenta também o valor do fator de transmissão resultante, $T_a(\lambda)$, para cada filtro padrão, obtido através da **Equação 3-4**, exceto nas leituras dos filtros JD93 e JE93

onde os filtros passam através do filtro JC93 e nas leituras dos filtros JF93 e JG93 onde os filtros passam através do filtro JE93, conforme descrito no certificado fornecido pelo NPL.

Da **Equação 3-4**, deduz-se o desvio-padrão associado a $T_a(\lambda)$, $u(T_a(\lambda))$, cujos valores estão presentes também na **Tabela 7-3**. A expressão deste desvio obtém-se através da **Equação 4-11** (grandezas de entrada não estão correlacionadas entre si), onde os coeficientes de sensibilidade são dados pela **Equação 4-13**. Esses coeficientes são calculados a partir do modelo de medição e a expressão resultante, $u(T_a(\lambda))$, é então:

$$u(T_a) = \frac{100}{100\% T(\lambda) - 0\% T(\lambda)} \sqrt{u^2(T_a^*) + \left(\frac{T_a(\lambda)}{100}\right)^2 \times u^2(100\% T(\lambda)) + \left(\frac{100\% T(\lambda) - T_a^*}{100\% T(\lambda) - 0\% T(\lambda)}\right)^2 \times u^2(0\% T(\lambda))} \quad \text{Equação 7-2}$$

Onde $u(T_a^*)$, $u(100\% T(\lambda))$ e $u(0\% T(\lambda))$ são os desvios-padrão dos valores de T_a^* , $100\% T(\lambda)$ e $0\% T(\lambda)$, respetivamente. Trata-se de uma avaliação de componente de incerteza por um método de tipo A.

Tabela 7-2 - Valores lidos de 0 % T (λ) e 100 % T (λ) com as respetivas médias e desvios-padrão, em 2013-04-08.

0 % T

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	0 % T_1	s ₁ / %	% T	% T	% T	% T	% T	0 % T_2	s ₂ / %	% T	% T	% T	% T	% T	0 % T_3	s ₃ / %	0 % T	s _m / %
400	-0,0031	-0,0033	-0,0033	-0,0035	-0,0034	-0,0033	0,0000	-0,0026	-0,0031	-0,0034	-0,0029	-0,0034	-0,0031	0,0000	-0,0031	-0,0032	-0,0033	-0,0028	-0,0034	-0,0032	0,0000	-0,0032	0,0000
450	-0,0032	-0,0034	-0,0026	-0,0034	-0,0036	-0,0032	0,0000	-0,0032	-0,0035	-0,0034	-0,0026	-0,0031	-0,0032	0,0000	-0,0032	-0,0030	-0,0034	-0,0031	-0,0037	-0,0033	0,0000	-0,0032	0,0000
500	-0,0034	-0,0034	-0,0038	-0,0031	-0,0026	-0,0033	0,0000	-0,0034	-0,0038	-0,0037	-0,0029	-0,0039	-0,0035	0,0000	-0,0035	-0,0027	-0,0035	-0,0038	-0,0029	-0,0033	0,0000	-0,0034	0,0000
550	-0,0035	-0,0035	-0,0036	-0,0033	-0,0030	-0,0034	0,0000	-0,0028	-0,0030	-0,0037	-0,0032	-0,0033	-0,0032	0,0000	-0,0027	-0,0033	-0,0027	-0,0035	-0,0042	-0,0033	0,0000	-0,0033	0,0000
600	-0,0027	-0,0032	-0,0035	-0,0032	-0,0027	-0,0031	0,0000	-0,0035	-0,0034	-0,0036	-0,0035	-0,0037	-0,0035	0,0000	-0,0033	-0,0034	-0,0033	-0,0038	-0,0037	-0,0035	0,0000	-0,0034	0,0000
650	-0,0032	-0,0036	-0,0033	-0,0042	-0,0027	-0,0034	0,0000	-0,0036	-0,0030	-0,0034	-0,0031	-0,0039	-0,0034	0,0000	-0,0034	-0,0033	-0,0032	-0,0033	-0,0030	-0,0032	0,0000	-0,0033	0,0000

100 % T

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	100 % T_1	s ₁ / %	% T	% T	% T	% T	% T	100 % T_2	s ₂ / %	% T	% T	% T	% T	% T	100 % T_3	s ₃ / %	100 % T	s _m / %
400	100,0083	100,0138	100,0080	100,0116	100,0111	100,0106	0,0000	99,9990	100,0057	100,0064	100,0098	100,0053	100,0052	0,0001	100,0064	100,0153	100,0078	100,0093	100,0095	100,0097	0,0000	100,0085	0,0000
450	100,0037	100,0025	100,0010	100,0017	100,0104	100,0039	0,0001	99,9978	99,9970	99,9911	99,9983	99,9975	99,9963	0,0000	100,0066	100,0071	100,0003	100,0010	100,0041	100,0038	0,0000	100,0013	0,0000
500	99,9929	99,9968	99,9923	99,9988	99,9961	99,9954	0,0000	99,9963	99,9830	99,9929	99,9887	99,9926	99,9907	0,0001	100,0060	100,0048	99,9911	100,0019	99,9892	99,9986	0,0002	99,9949	0,0002
550	100,0046	100,0046	100,0101	100,0058	100,0116	100,0073	0,0000	100,0010	99,9972	99,9996	100,0110	100,0054	100,0028	0,0001	100,0116	100,0130	100,0113	100,0095	100,0091	100,0109	0,0000	100,0070	0,0001
600	99,9994	100,0070	100,0097	99,9932	100,0035	100,0026	0,0002	99,9914	100,0011	99,9945	99,9998	100,0021	99,9978	0,0001	100,0135	99,9988	100,0052	100,0032	100,0051	100,0052	0,0001	100,0018	0,0001
650	99,9963	99,9936	99,9979	99,9897	99,9933	99,9942	0,0000	99,9885	99,9865	99,9915	99,9908	99,9878	99,9890	0,0000	99,9993	100,0037	99,9907	99,9991	99,9994	99,9984	0,0001	99,9939	0,0001

Tabela 7-3 - Valores lidos de % T (λ) dos filtros padrão com respetivas médias e desvios-padrão. Valores do fator de transmissão resultante, $T_a(\lambda)$, e da respetiva incerteza, $u(T_a)$, calculada pelo método do Tipo A, em 2013-04-08.

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	HY93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	90,7983	90,8011	90,7926	90,7945	90,7863	90,7946	0,0001	90,7871	0,0001
450	90,9624	90,9649	90,966	90,9653	90,9581	90,9633	0,0000	90,9624	0,0001
500	91,0874	91,0843	91,0872	91,0948	91,0851	91,0878	0,0001	91,0927	0,0002
550	91,1914	91,1896	91,1859	91,2022	91,1889	91,1916	0,0002	91,1855	0,0002
600	91,2824	91,2816	91,2846	91,2792	91,287	91,2830	0,0000	91,2816	0,0001
650	91,3465	91,3496	91,3555	91,3516	91,3575	91,3521	0,0001	91,3580	0,0001

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	HZ93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	71,0488	71,0590	71,0484	71,0480	71,0501	71,0509	0,0001	71,0458	0,0001
450	71,7736	71,7712	71,7699	71,7715	71,7731	71,7719	0,0000	71,7718	0,0000
500	72,1080	72,1042	72,1057	72,1127	72,1077	72,1077	0,0000	72,1123	0,0001
550	72,5832	72,5791	72,5869	72,5875	72,583	72,5839	0,0000	72,5797	0,0001
600	71,2126	71,2193	71,2109	71,2127	71,2123	71,2136	0,0000	71,2132	0,0001
650	70,9855	70,9939	70,9948	70,9919	70,9946	70,9921	0,0001	70,9975	0,0001

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JA93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	57,3609	57,3595	57,3580	57,3605	57,3604	57,3599	0,0000	57,3564	0,0000
450	58,5084	58,5031	58,5068	58,5002	58,5019	58,5041	0,0000	58,5046	0,0001
500	59,1200	59,1124	59,1158	59,1191	59,1168	59,1168	0,0000	59,1212	0,0001
550	59,7466	59,7449	59,7504	59,7447	59,7469	59,7467	0,0000	59,7438	0,0000
600	57,5829	57,5797	57,5781	57,5812	57,5752	57,5794	0,0000	57,5798	0,0001
650	57,1435	57,1438	57,1455	57,1398	57,1446	57,1434	0,0000	57,1484	0,0000

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JB93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	29,2566	29,2590	29,2586	29,2525	29,2563	29,2566	0,0000	29,2564	0,0000
450	32,1356	32,1356	32,1303	32,1317	32,1316	32,1330	0,0000	32,1347	0,0000
500	31,4680	31,4658	31,4637	31,4649	31,4679	31,4661	0,0000	31,4700	0,0001
550	31,9240	31,9236	31,9232	31,9232	31,9224	31,9233	0,0000	31,9233	0,0000
600	30,5226	30,5224	30,5184	30,5221	30,5211	30,5213	0,0000	30,5231	0,0000
650	32,1127	32,1102	32,1117	32,1085	32,1105	32,1107	0,0000	32,1150	0,0000

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JC93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	9,7345	9,7358	9,7362	9,7359	9,7366	9,7358	0,0000	9,7378	0,0000
450	11,6567	11,6585	11,6576	11,6569	11,6574	11,6574	0,0000	11,6601	0,0000
500	11,1475	11,1487	11,1464	11,1491	11,1460	11,1475	0,0000	11,1511	0,0000
550	11,4474	11,4483	11,4447	11,4485	11,4482	11,4474	0,0000	11,4495	0,0000
600	10,4672	10,4681	10,4667	10,4696	10,4691	10,4681	0,0000	10,4710	0,0000
650	11,5608	11,5596	11,5598	11,5629	11,5622	11,5611	0,0000	11,5647	0,0000

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JD93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	2,1349	2,1354	2,1348	2,1348	2,1341	2,1348	0,0000	2,1492	0,0329
450	3,5138	3,5142	3,5136	3,5127	3,5138	3,5136	0,0000	3,5408	0,0452
500	3,5676	3,5683	3,5675	3,5682	3,5677	3,5679	0,0000	3,5934	0,0480
550	3,6682	3,6681	3,6689	3,669	3,6687	3,6686	0,0000	3,6909	0,0481
600	3,5849	3,5858	3,586	3,5861	3,5859	3,5857	0,0000	3,6092	0,0514
650	4,5976	4,5984	4,5994	4,5997	4,5989	4,5988	0,0000	4,6243	0,0597

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JE93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	0,5377	0,5379	0,5382	0,5379	0,5375	0,5378	0,0000	0,5439	0,0083
450	1,0631	1,0624	1,0626	1,0628	1,062	1,0626	0,0000	1,0731	0,0137
500	1,0836	1,0843	1,084	1,0847	1,0833	1,0840	0,0000	1,0941	0,0146
550	1,1251	1,1246	1,1255	1,1254	1,1253	1,1252	0,0000	1,1343	0,0148
600	1,0908	1,0913	1,0909	1,0904	1,0897	1,0906	0,0000	1,1001	0,0157
650	1,5322	1,5323	1,5325	1,5324	1,5324	1,5324	0,0000	1,5431	0,0199

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JF93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	0,1572	0,1578	0,1578	0,1575	0,1568	0,1574	0,0000	0,1618	0,0445
450	0,3682	0,3681	0,3686	0,3676	0,3682	0,3681	0,0000	0,3739	0,0523
500	0,3775	0,377	0,3775	0,3769	0,3774	0,3773	0,0000	0,3830	0,0525
550	0,3955	0,3952	0,3953	0,3952	0,3949	0,3952	0,0000	0,4005	0,0530
600	0,3802	0,3794	0,38	0,3807	0,3802	0,3801	0,0000	0,3856	0,0526
650	0,5804	0,5801	0,5798	0,5797	0,5806	0,5801	0,0000	0,5870	0,0570

λ / nm	% T	% T	% T	% T	% T	JG93 % T	s_1 / %	T_a	$u(T_a)$
400	0,0472	0,0468	0,0471	0,0464	0,047	0,0469	0,0000	0,0505	0,0139
450	0,132	0,1312	0,1318	0,1319	0,1324	0,1319	0,0000	0,1360	0,0190
500	0,136	0,1364	0,1356	0,1359	0,1362	0,1360	0,0000	0,1402	0,0192
550	0,1446	0,1438	0,1435	0,1435	0,1444	0,1440	0,0000	0,1480	0,0196
600	0,1375	0,1365	0,1378	0,1377	0,1372	0,1373	0,0000	0,1415	0,0193
650	0,2285	0,2274	0,2284	0,2276	0,228	0,2280	0,0000	0,2327	0,0226

Como referido anteriormente, foram feitas leituras do fator de transmissão, para cada filtro padrão, em dois momentos diferentes. Assim, foi repetida uma segunda sequência de leituras no dia **2013-04-09**.

Após a obtenção dos valores sobre os dois dias diferentes, obtém-se os valores médios lidos pelo espectrofotómetro, e as respetivas incertezas calculadas pelo método de tipo A. A repetição das leituras efetuadas em condições idênticas, tornam-se condições de repetibilidade. A **incerteza-padrão de repetibilidade**, s_r , obtém-se através da **Equação 7-2**.

Ao repetir as séries de leituras num outro dia, as condições de medições tornam-se condições de reprodutibilidade. A **incerteza-padrão de reprodutibilidade**, s_R , obtém-se através da seguinte relação:

$$s_{Ri} = \sqrt{\frac{n-1}{n} \times s_{ri}^2 + s_{Mi}^2} \quad \text{Equação 7-3}$$

Onde n é o número de medições e s_{Mi} é o desvio-padrão dos valores médios obtidos nos diferentes dias de medição.

A incerteza-padrão estimada por um método do tipo A é avaliada pelo desvio-padrão da reprodutibilidade.

A **Tabela 7-4** exhibe estes valores.

Tabela 7-4 - Valores médios lidos, T_a , s_r , e s_R dos fatores de transmissão (%) de filtros padrão, numa média sobre os 2 dias.

λ / nm	HY93			HZ93			JA93			JB93			JC93		
	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %
400	90,7674	0,0001	0,0008	71,0308	0,0001	0,0005	57,3526	0,0001	0,0001	29,2625	0,0000	0,0001	9,7399	0,0000	0,0000
450	90,9407	0,0001	0,0009	71,7516	0,0001	0,0008	58,4901	0,0001	0,0004	32,1306	0,0000	0,0001	11,6591	0,0000	0,0000
500	91,0670	0,0001	0,0013	72,0873	0,0001	0,0012	59,0986	0,0001	0,0010	31,4606	0,0001	0,0002	11,1479	0,0000	0,0000
550	91,1585	0,0001	0,0015	72,5476	0,0001	0,0021	59,7152	0,0001	0,0016	31,9081	0,0000	0,0005	11,4445	0,0000	0,0001
600	91,2476	0,0001	0,0023	71,1786	0,0001	0,0024	57,5476	0,0001	0,0021	30,5059	0,0000	0,0006	10,4656	0,0000	0,0001
650	91,3217	0,0001	0,0026	70,9575	0,0001	0,0032	57,1137	0,0000	0,0024	32,0979	0,0000	0,0006	11,5593	0,0000	0,0001

λ / nm	JD93			JE93			JF93			JG93		
	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %	T / %	s_r / %	s_R / %
400	2,1493	0,0329	0,0295	0,5439	0,0083	0,0075	0,1618	0,0445	0,0398	0,0503	0,0138	0,0124
450	3,5403	0,0452	0,0405	1,0731	0,0137	0,0123	0,3742	0,0523	0,0468	0,1360	0,0190	0,0170
500	3,5929	0,0480	0,0430	1,0940	0,0146	0,0131	0,3829	0,0525	0,0470	0,1401	0,0192	0,0172
550	3,6906	0,0481	0,0430	1,1343	0,0148	0,0132	0,4004	0,0530	0,0474	0,1478	0,0196	0,0175
600	3,6093	0,0514	0,0460	1,1001	0,0157	0,0140	0,3858	0,0526	0,0471	0,1416	0,0193	0,0173
650	4,6242	0,0597	0,0534	1,5435	0,0199	0,0178	0,5870	0,0570	0,0510	0,2326	0,0226	0,0202

Apresentados os valores do fator de transmissão e as incertezas-padrão resultantes do método de tipo A, $u_A(T_a)$, i. e. a incerteza de reprodutibilidade, s_R , seguem-se os cálculos das incertezas pelo método de tipo B.

ii. Determinação da incerteza $u_B(T_a)$ - Componentes da incerteza devidas ao espectrofotómetro:

A expressão que trata a avaliação das componentes da incerteza por um método de tipo B é dada por:

$$u_B(T_a) = \sqrt{u_\lambda^2(T_a) + u_{ex.fot.}^2(T_a) + u_{n.lin.}^2(T_a) + u_{luz.par.}^2(T_a)} \quad \text{Equação 7-4}$$

Esta expressão divide-se em quatro componentes: componente da incerteza sobre o comprimento de onda, componente da incerteza sobre a exatidão fotométrica, componente da incerteza sobre a não linearidade e componente da incerteza sobre a luz parasita.

a. Componente da incerteza devida ao λ :

As especificações técnicas do fabricante do espectrofotómetro respeitantes à resolução, à exatidão e à reprodutibilidade do duplo monocromador do espectrofotómetro permitem deduzir esta componente de incerteza através destas duas relações:

$$u(\lambda) = \sqrt{u_{res.}^2(\lambda) + u_{exat.}^2(\lambda) + u_{repr.}^2(\lambda)} \quad \text{Equação 7-5}$$

$$u_\lambda(T_a) = \frac{T_2 - T_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \times u(\lambda) \quad \text{Equação 7-6}$$

Em que as especificações do espectrofotómetro relativas ao comprimento de onda facultadas pelo fabricante, estão resumidas na **Tabela 7-5**, permitindo o cálculo de $u(\lambda)$.

Tabela 7-5 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida ao λ .

Região espectral:	UV/Vis	distribuição	u / nm
Resolução / nm:	0,05	retangular	0,014
Exatidão / nm	0,080	retangular	0,046
Reprodutibilidade / nm:	0,020	gaussiana	0,010
Incerteza resultante ($u(\lambda) / nm$):			0,05

E a incerteza $u_\lambda(T_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-6 - Componente de incerteza $u_\lambda(T_a)$.

λ / nm	$u(T) / \%$								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,0002	0,0007	0,0011	0,0028	0,0019	0,0014	0,0005	0,0002	0,0001
450	0,0001	0,0003	0,0006	0,0007	0,0005	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
500	0,0001	0,0005	0,0006	0,0004	0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
550	0,0001	0,0014	0,0021	0,0014	0,0010	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
600	0,0001	0,0002	0,0004	0,0016	0,0011	0,0010	0,0004	0,0002	0,0001
650	0,0001	0,0002	0,0004	0,0016	0,0011	0,0010	0,0004	0,0002	0,0001

b. Componentes fotométricos:

As especificações técnicas do fabricante do espectrofotómetro respeitantes à exatidão fotométrica, à não linearidade dos detetores e à luz parasita, expressas em absorvância $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$, em vez de T , permitem deduzir esta componente de incerteza através da expressão:

$$u_{\text{fot.}}(T_a) = \sqrt{u_{\text{exat fot.}}^2(T_a) + u_{\text{n.lin.}}^2(T_a) + u_{\text{luz par.}}^2(T_a)} \quad \text{Equação 7-7}$$

Exatidão fotométrica:

Esta componente é determinada através da interpolação linear de:

$$u(T) = T \times \ln(10) \times u(A) \quad \text{Equação 7-8}$$

As especificações do espectrofotómetro fornecidas pelo fabricante referentes à exatidão fotométrica, estão resumidas na **Tabela 7-7**, permitindo o cálculo de $u(T)$.

Tabela 7-7 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à exatidão fotométrica.

A	Exatidão	distribuição	$u(A)$	$T / \%$	$u(T) / \%$
1	0,0006	retangular	0,0003	10,0000	0,0080
0,75	0,0006	retangular	0,0003	17,7828	0,0142
0,5	0,0003	retangular	0,0002	31,6228	0,0126

E a $u_{\text{ex.fot.}}(T)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-8 - Componente de incerteza $u_{ex.fot.}(T_a)$.

λ / nm	$u(T) / \%$								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
450	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
500	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
550	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
600	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
650	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080

Não linearidade:

Esta componente é determinada através da interpolação linear de:

$$u(T) = T \times \ln(10) \times u(A)$$

Equação 7-9

As especificações do espectrofotómetro fornecidas pelo fabricante referentes à não linearidade dos detetores, estão resumidas na **Tabela 7-9**, permitindo o cálculo de $u(T)$.

Tabela 7-9 - Componente de incerteza-padrão devida à não linearidade dos detetores.

A	Exatidão	distribuição	$u(A)$	$T / \%$	$u(T) / \%$
3	0,0200	retangular	0,0115	0,1000	0,0027
2,5	0,0200	retangular	0,0115	0,3162	0,0084
2	0,0170	retangular	0,0098	1,0000	0,0226
1,5	0,0170	retangular	0,0098	3,1623	0,0715
1	0,0060	retangular	0,0035	10,0000	0,0798

E a incerteza $u_{n.lin.}(T_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-10 - Componente de incerteza $u_{n.lin.}(T_a)$.

λ / nm	$u(T) / \%$								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0226	0,0226	0,0027	0,0027
450	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0226	0,0226	0,0027
500	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0226	0,0226	0,0027
550	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0226	0,0226	0,0027
600	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0226	0,0226	0,0027
650	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0226	0,0226	0,0027

Luz parasita:

Esta componente de incerteza é determinada através da interpolação linear de:

$$u(T) = \frac{s(T)}{\sqrt{12}} \quad \text{Equação 7-10}$$

Em que as especificações do espectrofotómetro relativas à luz parasita demarcadas pelo fabricante, estão resumidas na **Tabela 7-11**, permitindo o cálculo de $u(T)$.

Tabela 7-11 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à luz parasita.

λ / nm	s (T %)	distribuição	u (T) / %
370	0,00007	retangular	0,0000
895	0,00040	retangular	0,0002
1420	0,00040	retangular	0,0001
1892,5	0,00050	retangular	0,0003
2365	0,00050	retangular	0,0001

E a incerteza $u_{\text{luz par.}}(T_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-12 - Componente de incerteza $u_{\text{luz par.}}(T_a)$.

λ / nm	u (T) / %								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
450	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
550	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
600	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
650	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Com a **Equação 7-4** obtem-se a incerteza pelo método de tipo B: $u_B(T_a)$.

iii. Valor lido pelo espectrofotómetro, T_a , e incerteza resultante, $u(T_a)$, dos filtros padrão:

A incerteza resultante, $u(T_a)$, derivada da incerteza pelo método de tipo A e da incerteza pelo método de tipo B, obtem-se a partir da equação seguinte:

$$u(T_a) = \sqrt{u_A^2(T_a) + u_B^2(T_a)} \quad \text{Equação 7-11}$$

Que estão expostas na tabela seguinte:

Tabela 7-13 - Componente de incerteza $u(T_a)$.

λ / nm	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0380	0,0251	0,0407	0,0150
450	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0898	0,0269	0,0526	0,0190
500	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0909	0,0273	0,0527	0,0191
550	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0910	0,0274	0,0531	0,0194
600	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0924	0,0278	0,0528	0,0192
650	0,0808	0,0808	0,0808	0,0808	0,0802	0,0963	0,0299	0,0563	0,0219

Os valores lidos pelo espectrofotómetros, T_a , são os que estão apresentados na **Tabela 7-4**.

iv. Obtenção das retas de calibração do espectrofotómetro

Após o cálculo do valor lido de fator de transmissão dos filtros padrão, T_a , e com os valores do fator de transmissão de referência (certificado), pretende-se definir a reta de calibração a aplicar aos valores lidos de fator de transmissão.

A **Equação 6-1** traduz a expressão matemática destas retas de calibração.

A **Tabela 7-14** mostra os valores de referência (valores que se encontram no certificado do NPL) do fator de transmissão dos filtros padrão, assim como os valores lidos pelo espectrofotómetro Lambda 950. A tabela exhibe também os parâmetros da reta de calibração e o desvio-padrão residual, determinado segundo a secção **6.1.1**, para cada ordem de grandeza.

Tabela 7-14 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.

λ / nm	400		450		500		550		600		650	
	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i
HY93	91,1900	90,7674	91,2600	90,9407	91,3000	91,067	91,36	91,1585	91,39	91,2476	91,44	91,3217
HZ93	71,3800	71,0308	72,1500	71,7516	72,4900	72,0873	72,95	72,5476	71,53	71,1786	71,27	70,9575
JA93	57,9800	57,3526	59,1600	58,4901	59,65	59,0986	60,22	59,7152	58,02	57,5476	57,55	57,1137
JB93	29,5200	29,2625	32,4400	32,1306	31,72	31,4606	32,16	31,9081	30,74	30,5059	32,33	32,0979
JC93	9,7900	9,7399	11,7400	11,6591	11,22	11,1479	11,51	11,4445	10,53	10,4656	11,62	11,5593
JD93	2,1510	2,1493	3,5300	3,5403	3,59	3,5929	3,69	3,6906	3,6	3,6093	4,62	4,6242
JE93	0,5450	0,5439	1,0730	1,0731	1,094	1,094	1,134	1,1343	1,1	1,1001	1,545	1,5435
JF93	0,1625	0,1618	0,3750	0,3742	0,383	0,3829	0,401	0,4004	0,386	0,3858	0,588	0,587
JG93	0,0509	0,0503	0,1365	0,136	0,1404	0,1401	0,1482	0,1478	0,1417	0,1416	0,2331	0,2326

	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$
a1	0,99952	0,99471	1,0034	0,99524	1,00094	0,99607	1,0003	0,99636	1,00288	0,9971	1,00121	0,99753
a0	-0,00068	-0,05381	-0,00208	-0,08024	-0,00056	-0,0756	-0,00041	-0,07252	-0,00151	-0,0807	-0,00181	-0,08186
Correlação	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999
Sy/x	0,00015	0,15831	0,00136	0,19614	0,00035	0,16955	0,00033	0,16183	0,00135	0,16709	0,00137	0,15881

Dada a existência de ordens de grandeza diferentes entre os valores observados para fator de transmissão, foram consideradas duas retas de calibração para cada comprimento de onda, uma para valores de transmissão superiores a 10 %, outra para valores inferiores a 10 %.

As retas de calibração são validadas segundo **6.1.1**. Em **7.2.4.1**, procede-se a respetiva análise.

7.2.4 Validação dos Resultados

A validade dos resultados de medição é inteiramente dependente das propriedades metrológicas do instrumento, determinadas pela sua calibração [23].

Nesta secção, demonstra-se se as curvas de calibração apresentadas são adequadas ou não, garantindo a qualidade das medições. Como referido em **6.1.1**, esta validação consiste na análise dos seguintes parâmetros: coeficiente de correlação e desvio-padrão residual.

É feita também uma avaliação da qualidade dos resultados de medição através do cálculo do erro normalizado, que avalia a compatibilidade metrológica desses resultados.

7.2.4.1 Validação do Modelo de Calibração

A **Tabela 7-14** apresenta os parâmetros das retas de calibração, os coeficientes de correlação e os desvios-padrão residuais, para efeitos de validação das mesmas.

Verificam-se coeficientes de correlação com valores superiores a 0,995, valor mínimo recomendado. A dispersão dos valores do sinal instrumental em torno da curva de calibração é dada pelos desvios-padrão residuais que mostram uma dispersão aceitável.

Assim, mostra-se que as curvas de calibração apresentadas são válidas e portanto podem ser usadas na calibração das amostras de tamanho standard.

7.2.4.2 Avaliação dos Resultados

Através da **Equação 6-4**, foram determinados os valores absolutos do erro normalizado, de forma a avaliar a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório em relação ao valor de referência dado pelo certificado de calibração.

A **Tabela 7-15** apresenta esses valores.

Tabela 7-15 - Erro normalizado dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.

λ / nm	E_n								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,23	0,20	0,78	0,16	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
450	0,37	0,06	0,91	0,24	0,18	0,00	0,03	0,00	0,03
500	0,40	0,10	0,73	0,20	0,17	0,00	0,01	0,00	0,00
550	0,43	0,16	0,65	0,21	0,18	0,00	0,01	0,00	0,00
600	0,43	0,16	0,65	0,22	0,17	0,00	0,03	0,00	0,02
650	0,40	0,14	0,62	0,24	0,18	0,00	0,03	0,00	0,02

Desta tabela, verifica-se que todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1. Com isto, conclui-se que os resultados (valores do fator de transmissão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelo laboratório são compatíveis com os valores de referência.

7.2.5 Certificação de filtros

Uma vez determinada e avaliada a calibração do espectrofotómetro, podem ser certificados filtros em fatores de transmissão. Tratam-se dos filtros F2, F3 e F4, da marca *Hellma*, para os comprimentos de onda 440 nm; 465 nm; 546 nm; 590 nm e 635 nm. Estas amostras são de vidro de densidade neutra.



Figura 7-4 - Amostras em certificação F2, F3 e F4.

O registo de dados é feito da mesma forma e com os mesmos parâmetros que nos filtros padrão.

Os dados adquiridos são posteriormente tratados na folha de excel, da mesma forma que em 7.2.3.1.

Os fatores de transmissão lidos pelo espectrofotómetro, $T_a(\lambda)$, apresentam erros e por isso usam-se as retas de calibração para correção desse mesmo erro.

Segue-se uma abordagem da metodologia GUM para o modelo de cálculo do erro da grandeza de saída. A grandeza de saída é o fator de transmissão $T_a(\lambda)$ e a grandeza de entrada é o erro associado a $T_a(\lambda)$, $e(\lambda)$.

O erro associado a $T_a(\lambda)$, $e(\lambda)$, resultado da calibração do espectrofotómetro padrão, é dado pela equação:

$$e(\lambda) = a_0 + a_1 T_a(\lambda) \quad \text{Equação 7-12}$$

cujos coeficientes, determinados por regressão linear das leituras dos filtros padrão, estão na **Tabela 7-14**.

O valor considerado “verdadeiro” do fator de transmissão, ou seja o valor após a aplicação da curva de calibração, $T_v(\lambda)$, é então:

$$T_v(\lambda) = T_a(\lambda) - e(\lambda) \quad \text{Equação 7-13}$$

A tabela seguinte apresenta os valores do fator de transmissão antes da correção e após a correção para as três amostras analisadas. Apresenta também a incerteza resultante associada à leitura de T_a , assim como a incerteza combinada. A última coluna apresenta os valores do erro entre os valores do fator de transmissão lido e o verdadeiro.

Tabela 7-16 - $T_a(\lambda)$, $T_v(\lambda)$, $u(T_a)$, $u_{comb.}(T_a)$, $e(\lambda)$, para as amostras F2, F3 e F4, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.

λ / nm	Filtro F2					Filtro F3					Filtro F4				
	T / %	T_v / %	$u(T)$ / %	$u_{comb.}(T)$ / %	E / %	T / %	T_v / %	$u(T)$ / %	$u_{comb.}(T)$ / %	E / %	T / %	T_v / %	$u(T)$ / %	$u_{comb.}(T)$ / %	E / %
440	53,33	53,67	0,0811	0,1164	-0,3356	31,33	31,56	0,0810	0,1196	-0,2304	10,22	10,35	0,0802	0,144	-0,1295
465	56,99	57,35	0,0808	0,1182	-0,3531	34,44	34,69	0,0808	0,1174	-0,2453	12,01	12,15	0,0802	0,1413	-0,138
546	56,71	56,99	0,0808	0,1074	-0,2801	32,91	33,1	0,0808	0,1079	-0,1931	11,41	11,53	0,0802	0,1257	-0,1145
590	54,61	54,85	0,0808	0,1083	-0,2398	30,21	30,38	0,0808	0,1102	-0,1688	10,47	10,58	0,0802	0,128	-0,1114
635	54,58	54,8	0,0808	0,1058	-0,2173	31,15	31,31	0,0808	0,1076	-0,1593	11,61	11,72	0,0802	0,1241	-0,1108

A tabela que se segue apresenta os valores do fator de transmissão corrigidos para as três amostras analisadas, assim como a incerteza expandida, calculada através da **Equação 4-14**.

Tabela 7-17 - $T_v(\lambda)$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras F2, F3 e F4, nos dias 2013-04-08 e 2013-04-09.

λ / nm	Filtro F2		Filtro F3		Filtro F4	
	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %
440	53,67	0,23	31,56	0,24	10,35	0,29
465	57,35	0,24	34,69	0,23	12,15	0,28
546	56,99	0,21	33,10	0,22	11,53	0,25
590	54,85	0,22	30,38	0,22	10,58	0,26
635	54,80	0,21	31,31	0,22	11,72	0,25

7.2.6 Conclusão

Nesta secção procedeu-se à certificação de filtros, de tamanho standard, em fator de transmissão regular.

Numa primeira etapa, fez-se a calibração do espectrofotómetro, em fator de transmissão regular, utilizado posteriormente na certificação das amostras. Na calibração utilizaram-se 9 filtros padrão, de tamanho standard e aproximado a 33 mm x 10 mm, em vidro de densidade neutra: HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, certificados pelo NPL. As medições incidiram no centro do filtro com uma área de medição de aproximadamente 13 mm x 2 mm, tamanho do feixe de luz.

Após validação das retas de calibração, através do coeficiente de correlação e do desvio-padrão residual, e após avaliação dos resultados, através do erro normalizado, procedeu-se à certificação das 3 amostras: F2, F3 e F4.

Esta certificação consiste na correção do fator de transmissão lido pelo espectrofotómetro e da incerteza associada à medição, através do uso das retas de calibração do espectrofotómetro, realizadas com os 9 filtros padrão.

Para o intervalo de comprimentos de onda [440 nm; 635 nm], obtiveram-se os seguintes valores certificados pelo IPQ:

- ❖ a amostra F2 apresentou fatores de transmissão na ordem dos 56,00 % e uma incerteza expandida até 0,24 %;
- ❖ a amostra F3 apresentou fatores de transmissão na ordem dos 32,00 % e uma incerteza expandida até 0,24 %;
- ❖ a amostra F4 apresentou fatores de transmissão na ordem dos 11,00 % e uma incerteza expandida até 0,29 %.

7.3 Certificação de amostras de tamanho diferente da standard, em fator de transmissão regular

7.3.1 Objetivo

Pretende-se certificar filtros de fatores de transmissão regular com um instrumento de medição calibrado. Assim, numa primeira etapa, efetua-se a calibração do espectrofotómetro para ser utilizado na certificação de amostras. A certificação das amostras está descrita numa segunda etapa. Os valores de referência estão materializados em materiais de referência que são filtros de fatores de transmissão regular.

7.3.2 Descrição dos Métodos

Os métodos utilizados, tanto na calibração de espectrofotómetro como na certificação dos filtros, são os mesmos apresentados em 7.2.2.

7.3.3 Padrões utilizados para o modelo de calibração

Os filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, de tamanho diferente da standard com dimensões de aproximadamente 50 mm × 50 mm × 2 mm, certificados pelo NPL, foram os usados na calibração do espectrofotómetro.



Figura 7-5 - Padrões AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06 certificados pelo NPL.

Foi efetuada uma otimização do tamanho do feixe, tal como exposto em 7.3.5. E tal como no NPL, as medições incidiram no centro da amostra com uma área de medição de aproximadamente 13 mm × 1 mm, tamanho do feixe de luz.

7.3.4 Suporte para amostras de tamanho diferente da standard

Foi montado, no Lambda 950, um suporte para colocação da amostra de tamanho diferente da standard, fornecido pelo fabricante do espectrofotómetro. Este acessório,

de referência B015-2471, é utilizado para realização das medições do fator de transmissão em função da orientação do feixe de análise. Com efeito, permite variações angulares entre 0º e 60º. O tamanho mínimo, da amostra, exigido para o uso deste suporte é 30 mm × 40 mm. Este suporte é instalado no compartimento das amostras do espectrofotómetro substituindo o suporte das amostras de tamanho standard, como se pode observar na **Figura 7-6**.

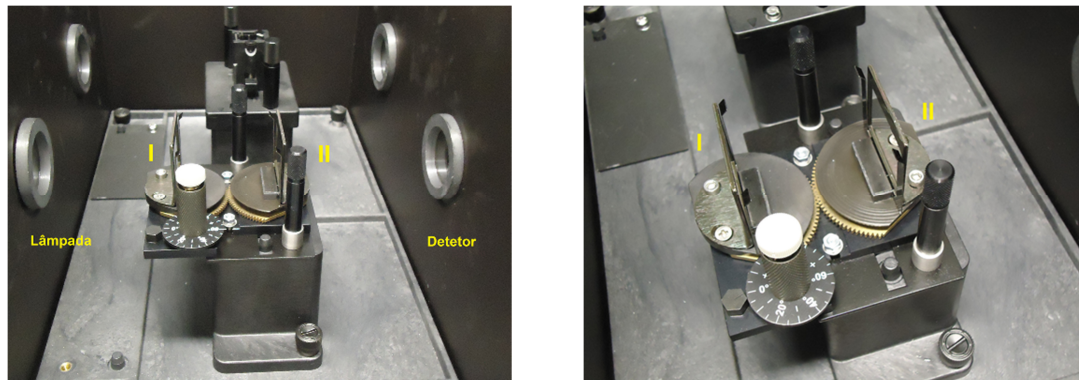


Figura 7-6 - Suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard com duas posições diferentes, I e II.

7.3.5 Otimização do tamanho do feixe - Leitura do fator de transmissão regular para a amostra MEL Y2

Para proceder à otimização do feixe é necessário fazer leituras do fator de transmissão de uma amostra e comparar com valores de referência de modo a encontrar o feixe ótimo. Para este efeito, foi usada uma amostra secundária em acrílico de dimensões 50 mm × 50 mm, MEL Y2, e fez-se a comparação desses valores com os valores referenciados pela empresa *Hoffman Engineering Corporation*.

A **Figura 7-7** exhibe o espectro desta amostra.

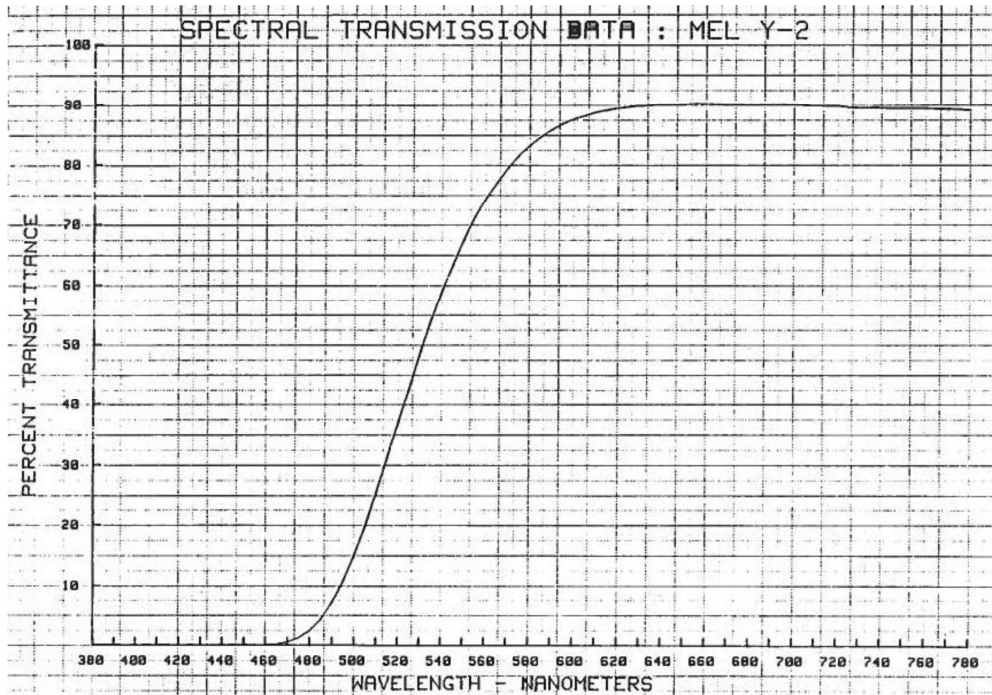


Figura 7-7 - Dados de transmissão espectral, para a amostra MEL Y2, fornecidos pela *Hoffman Engineering Corporation* [27].

Foi realizada a leitura do fator de transmissão, no intervalo [640 nm; 700 nm], região do visível em que o fator de transmissão é mais ou menos constante e de valor aproximadamente 90 %, usando-se uma velocidade de varrimento de 0,5 nm/s, a mesma velocidade utilizada na realização da curva de transmissão espectrofotométrica realizada pela *Hoffman Engineering Corporation*.

A aquisição dos dados foi efetuada através da aplicação *Scan Lambda 950* do programa informático do espectrofotómetro.

As leituras foram efetuadas para duas posições, I e II (ver **Figura 7-6**), e para diferentes ângulos do suporte da amostra, -10° , -5° , 0° , $+5^\circ$ e $+10^\circ$, de forma a encontrar o melhor feixe.

A **Figura 7-8** mostra os diferentes ângulos usados

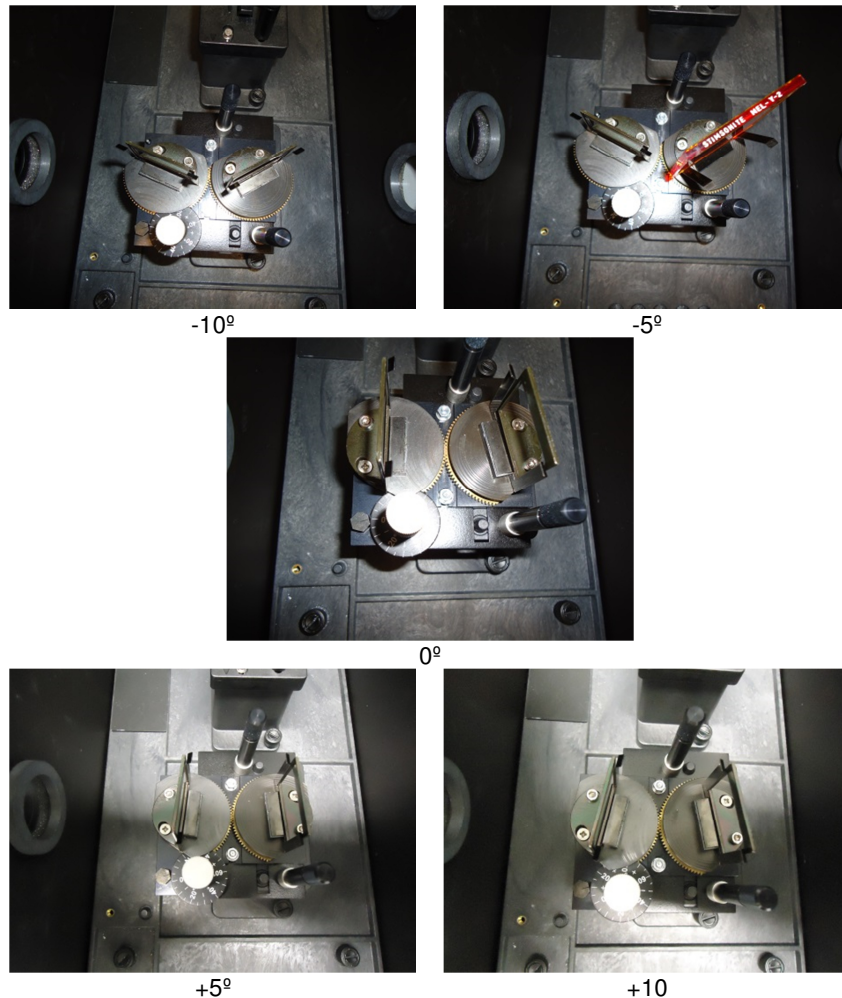


Figura 7-8 - Diferentes ângulos do suporte da amostra, -10° , -5° , 0° , $+5^\circ$ e $+10^\circ$.

Para garantir que a leitura é feita no centro da amostra, repetiu-se este procedimento 4 vezes, correspondentes a 4 posições da amostra (amostra virada para cima; amostra virada para o lado direito; amostra virada para baixo; amostra virada para o lado esquerdo).

Os dados adquiridos pela aplicação *Scan Lambda 950* do programa informático do espectrofotómetro permitiram a visualização dos dados representados pela **Figura 7-9**, onde foram lidos os valores do fator de transmissão em função do comprimento de onda, para a posição I e II com diferentes ângulos do feixe incidente, nas 4 posições da amostra.

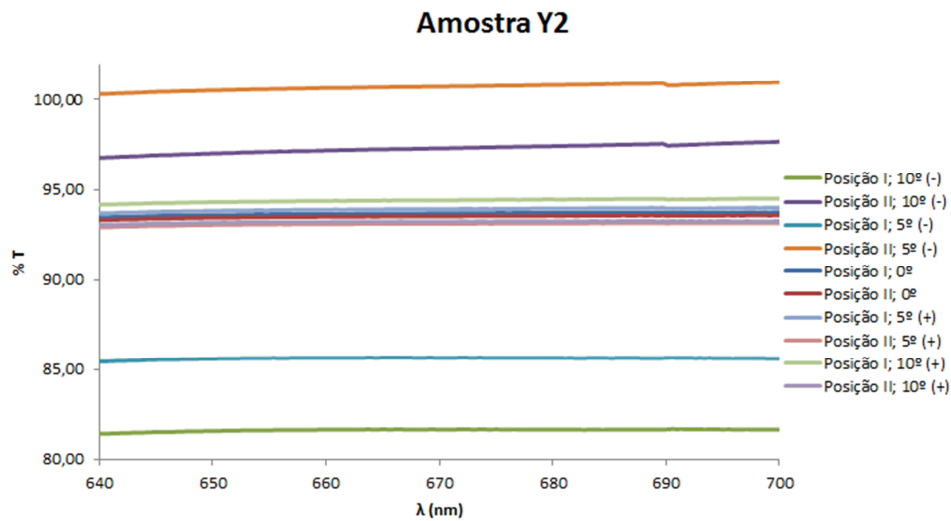


Figura 7-9 - Valores do fator de transmissão, da amostra MEL Y2, em função do comprimento de onda, para a posição I e II com diferentes ângulos do feixe incidente, nas 4 posições da amostra.

A **Figura 7-9** mostra que a posição II, 5° (+) é a que proporciona um melhor feixe, pois apresenta os valores mais próximos do fator de transmissão igual a 90 %.

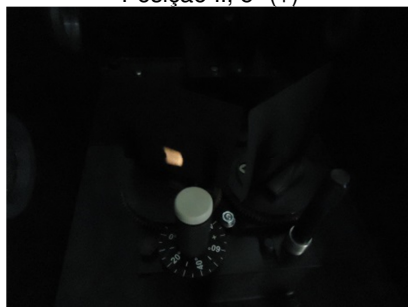
As imagens seguintes mostram a configuração do feixe nesta posição, assim como o feixe em outras posições.



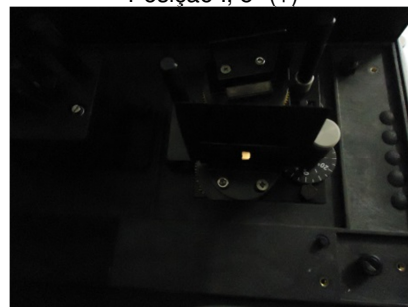
Posição II, 5° (+)



Posição I, 5° (+)



Posição II, 5° (-)



Posição I, 5° (-)

Figura 7-10 - Feixes de luz para diferentes posições.

A **Figura 7-10** mostra visualmente que o feixe na posição posição II, 5° (+) é o mais definido (tamanho aproximado a 13 mm × 1 mm, tamanho do feixe usado pelo NPL).

7.3.6 Calibração do Espectrofotómetro

Encontrada a posição ótima do tamanho do feixe, posição II, 5º (+), prosseguiu-se com as leituras do fator de transmissão regular dos padrões, AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, na zona do visível, para a construção da reta de calibração.

A aquisição dos dados foi efetuada através do programa informático associado ao espectrofotómetro, *UV WinLab* da *Perkin Elmer*. As medições foram efetuadas na zona espectral visível, entre [400 nm; 700 nm]; foram feitos 5 ciclos de leituras; o detetor fotomultiplicador operou com um tempo de resposta de 0,80 s e a largura da fenda foi de 1 nm.

As leituras dos padrões foram efetuadas para a posição correspondente à otimização do feixe, posição II, 5º (+). De lembrar que este procedimento foi repetido 4 vezes, correspondentes a 4 posições da amostra, de modo a garantir que a medição seja feita no centro da amostra.

Após a recolha de dados, estes são introduzidos e tratados num ficheiro excel, do mesmo modo que em **7.2.3.1**.

A **Tabela 7-18** mostra os valores de referência (valores que se encontram no certificado do NPL) do fator de transmissão dos filtros padrão, assim como os valores lidos pelo espectrofotómetro Lambda 950. Exibe também os parâmetros da reta de calibração e o desvio-padrão residual, determinado segundo a secção **6.1.1**, para cada ordem de grandeza.

Tabela 7-18 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão AG06, AH06, AK06, AL06 e AM06 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-08-26 e 2013-08-30.

λ / nm	400		450		500		550		600		650		700	
	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %
AG06	92,9500	92,5548	93,0600	92,7445	93,1500	92,9429	93,2200	93,1452	93,2800	93,2292	93,2900	93,2626	93,3500	93,2650
AH06	64,7500	64,9939	64,7100	64,9259	64,4900	64,8137	64,3500	64,8214	64,2800	64,8019	64,3000	64,8123	64,3900	64,8658
AJ06	34,9400	35,1526	33,6000	33,8502	32,5000	32,8560	31,8400	32,3645	31,4300	31,9896	31,0500	31,6199	30,7400	31,2862
AK06	9,8300	9,7953	8,9800	8,9673	8,4600	8,4759	8,3400	8,3760	8,3400	8,3925	8,3100	8,3727	8,2800	8,3443
AL06	3,6170	3,6631	3,3070	3,3416	3,1030	3,1319	2,9900	3,0208	2,8970	2,9199	2,8100	2,8297	2,7560	2,7732
AM06	1,1050	1,0837	1,0160	0,9990	0,9710	0,9558	0,9560	0,9425	0,9430	0,9339	0,9340	0,9261	0,9370	0,9309
	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$
a1	0,99629	0,99610	0,99886	0,99652	1,00287	0,99733	1,00554	0,99832	1,00770	0,99841	1,00917	0,99846	1,00935	0,99780
a0	0,01472	0,20387	0,00670	0,20889	-0,00215	0,25481	-0,00492	0,32233	-0,00921	0,34918	-0,01202	0,35514	-0,01218	0,35857
Correlação	0,99996	0,99997	0,99998	0,99998	0,99999	0,99998	0,99999	0,99997	1,00000	0,99997	1,00000	0,99997	1,00000	0,99997
Sy/x	0,05651	0,31831	0,03995	0,27873	0,02788	0,30474	0,02423	0,36296	0,01241	0,37891	0,00757	0,36732	0,00459	0,36409

A validação das retas de calibração são feitas do mesmo modo que em **7.2.4.1**.

A tabela anterior mostra que as retas de calibração apresentadas são válidas e portanto podem ser usadas na calibração das amostras de tamanho diferente da standard.

A **Tabela 7-19** apresenta os valores absolutos do erro normalizado de forma a avaliar a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório em relação ao valor de referência dado pelo certificado de calibração.

Tabela 7-19 - Erro normalizado dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, nos dias 2013-08-26 e 2013-08-30.

λ / nm	E_n					
	AG06	AH06	AJ06	AK06	AL06	AM06
400	0,35	0,62	0,33	0,06	0,22	0,24
450	0,32	0,53	0,23	0,04	0,16	0,19
500	0,32	0,53	0,43	0,03	0,18	0,15
550	0,32	0,50	0,52	0,03	0,16	0,13
600	0,33	0,52	0,51	0,01	0,09	0,07
650	0,20	0,57	0,56	0,01	0,05	0,04
700	0,40	0,43	0,48	0,00	0,03	0,03

Desta tabela verifica-se que todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1. Com isto, conclui-se que os resultados (valores do fator de transmissão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelo laboratório são compatíveis com os valores de referência, tal como descrito em **6.2**.

7.3.7 Certificação de filtros

Uma vez determinada e avaliada a calibração do espectrofotómetro, podem ser certificados filtros em fatores de transmissão. Trata-se dos filtros MEL R2, MEL G2 e MEL B2, da empresa *Hoffman Engineering Corporation*, para um intervalo de [400 nm; 700 nm]. Estas amostras são de acrílico e tem dimensões de 2" * 2".

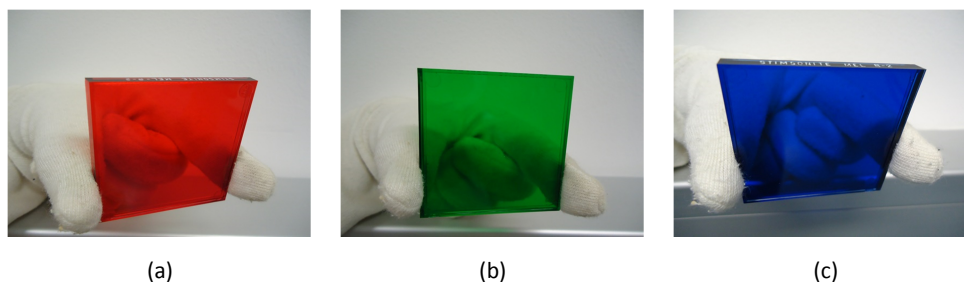


Figura 7-11 - Amostras em certificação: amostra MEL R2 (a); amostra G2 (b); Amostra B2 (c).

O registo de dados é feito da mesma forma e com os mesmos parâmetros que nos filtros padrão.

Os dados adquiridos são posteriormente tratados numa folha de excel, da mesma forma que em **7.2.3.1**.

Os fatores de transmissão lidos pelo espectrofotómetro, apresentam erros e por isso usam-se as retas de calibração para correção desse mesmo erro.

Seguindo a metodologia GUM para o modelo de cálculo do erro da grandeza de saída e com as retas de calibração obtidas na **Tabela 7-18** procedeu-se à correção dos valores lidos dos fatores de transmissão pelo espectrofotómetro Lambda 950, assim como a respetiva incerteza expandida, da mesma forma que em **7.2.5**.

Tabela 7-20 - $T_v(\lambda)$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras MEL R2, MEL G2 e MEL B2, nos dias 2013-08-28 e 2013-09-02.

λ / nm	MEL R2		MEL G2		MEL B2	
	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %
400	21,11	0,47	-0,014	0,10	16,79	0,50
420	10,11	0,55	-0,014	0,10	27,90	0,43
440	1,56	0,078	0,0084	0,08	41,61	0,37
450	0,41	0,087	0,21	0,09	44,76	0,37
470	0,017	0,078	8,64	0,22	39,24	0,38
490	0,0051	0,056	35,31	0,43	27,22	0,45
500	0,0043	0,056	46,56	0,39	20,91	0,48
520	0,0070	0,056	55,13	0,40	10,37	0,54
540	0,074	0,049	44,16	0,47	4,62	0,16
550	0,35	0,070	31,88	0,50	3,07	0,057
570	5,64	0,20	8,89	0,17	1,42	0,060
590	29,26	0,50	0,39	0,052	0,96	0,051
600	46,12	0,43	0,025	0,028	0,92	0,051
620	71,99	0,49	0,010	0,028	1,07	0,051
640	83,07	0,56	0,013	0,021	1,97	0,050
650	85,39	0,58	0,013	0,021	3,10	0,055
670	87,29	0,59	0,013	0,021	8,62	0,18
690	88,04	0,59	0,058	0,019	23,37	0,51
700	88,37	0,60	0,12	0,018	34,33	0,45

7.3.8 Conclusão

Nesta secção procedeu-se à certificação de filtros de tamanho diferente da standard em fator de transmissão regular.

Foi montado um suporte para colocação da amostra de tamanho diferente da standard e posteriormente foi usada uma amostra secundária em acrílico de dimensões 50 mm × 50 mm, MEL Y2, para a otimização do feixe. Este feixe incidiu no centro da amostra com uma área de medição de aproximadamente 13 mm × 1mm.

Encontrada a posição ótima do tamanho do feixe, posição II, 5º (+), fez-se a calibração do espectrofotómetro, em fator de transmissão regular, utilizado posteriormente na certificação das amostras. Na calibração usaram-se 6 filtros padrão, com dimensões

de aproximadamente 50 mm × 50 mm: AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, certificados pelo NPL, na zona do visível.

Após validação das retas de calibração, através do coeficiente de correlação e do desvio-padrão residual, e após avaliação dos resultados, através do erro normalizado, procedeu-se à certificação das 3 amostras coloridas: MEL R2, MEL G2 e MEL B2.

Esta certificação consiste na correção do fator de transmissão lido pelo espectrofotómetro e da incerteza associada à medição através do uso das retas de calibração realizadas com os 6 filtros padrão.

Para o intervalo de comprimentos de onda [400 nm; 700 nm], obtiveram-se os seguintes valores certificados pelo IPQ:

- ❖ a amostra MEL R2 apresentou fatores de transmissão entre 0,0043 e 88,37 % e uma incerteza expandida até 0,60 %;
- ❖ a amostra MEL G2 apresentou fatores de transmissão entre -0,014 e 55,13 % e uma incerteza expandida até 0,43 %;
- ❖ a amostra MEL B2 apresentou fatores de transmissão entre 0,92 e 44,76 % e uma incerteza expandida até 0,54 %.

As incertezas associadas aos valores do fator de transmissão, nestas amostras de tamanho diferente da standard, são mais elevadas comparativamente com as amostras de tamanho standard, pois no intervalo espectral medido, apresentam grandes variações do fator de transmissão com o comprimento de onda. Deve-se, portanto, apenas considerar certificações de fatores de transmissão nos intervalos espectrais onde há pouca variação com o comprimento de onda.

7.4 Certificação de amostras, em fator de reflexão regular

7.4.1 Objetivo

Pretende-se certificar placas cerâmicas de fatores de reflexão regular com um instrumento de medição calibrado. Assim, numa primeira etapa, efetua-se a calibração do espectrofotómetro Lambda 950 para ser utilizado na certificação de amostras. A certificação das amostras está descrita numa segunda etapa. Os valores de referência

estão materializados em materiais de referência que são placas cerâmicas de fatores de reflexão regular.

7.4.2 Descrição dos Métodos

Na calibração do espectrofotómetro, o método consiste em medir os valores do fator de reflexão regular das cerâmicas padrão com o espectrofotómetro a calibrar e comparar os valores obtidos com os que constam no certificado de calibração das cerâmicas padrão, de modo a obter uma reta de calibração que possa ser utilizada para correção dos valores do fator de reflexão das amostras.

Na certificação das placas cerâmicas, o método consiste em deduzir o resultado de medição das leituras feitas dos fatores de reflexão regular das amostras em certificação.

7.4.3 Padrões utilizados no modelo de calibração

Na construção das retas de calibração, foram utilizadas 10 placas cerâmicas padrão, com 102 mm² de área e 9 mm de espessura: Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93, certificadas pelo NPL (ver **Figura 7-12**).

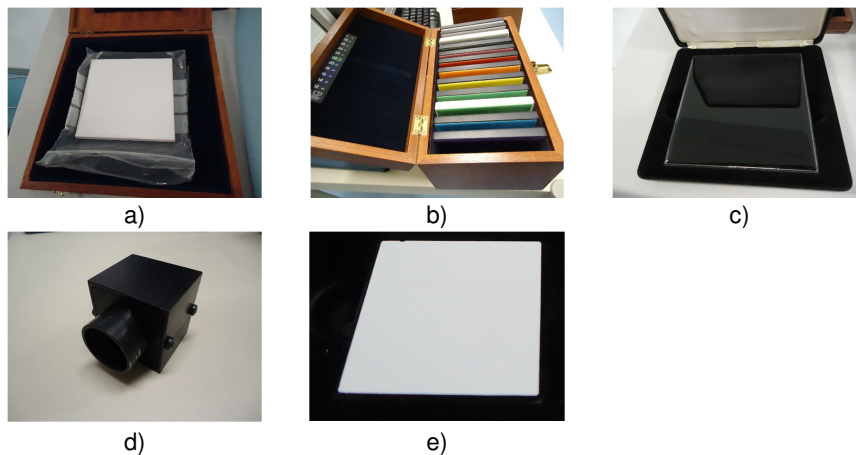


Figura 7-12 - a) Placa cerâmica padrão Glossy White HX93; b) Placas cerâmicas padrão (Pale Grey, Deep Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93; c) Placa cerâmica padrão Glossy Black HV93; d) amostra 0 % R ("armadilha"); e) amostra 100 % R (Glossy White BN97).

De modo a realizarem-se as leituras do fator de reflexão, foi necessário incorporar um acessório para este efeito. O compartimento dos detetores é substituído por uma esfera integrante de 150 mm de diâmetro, que possui os seus próprios detetores.



Figura 7-13 - a) Espectrofotómetro Lambda 950 com esfera de integração; b) Esfera integrante de 150 mm.

Foi efetuada uma otimização do tamanho do feixe, tal como exposto em 7.4.4. E tal como no NPL, as leituras incidiram no centro da placa cerâmica com uma área de medição de aproximadamente 17 mm × 3 mm, tamanho do feixe de luz.

7.4.4 Otimização do tamanho do feixe – Alinhamento dos espelhos

Para alinhar os espelhos, abriu-se o programa associado ao espectrofotómetro *UV WinLab Explorer > Instruments > Manual Control*.

Selecionou-se *Alignment Mode* e clicou-se em *Apply* para ligar a luz branca.

Procedeu-se ao alinhamento dos espelhos M1 e M2 de modo a obter um feixe no centro do suporte de amostras e do alinhamento dos espelhos M3, M4 e M5 de modo a obter um feixe no centro do suporte da referência (ver **Figura 3-7**).

Encontradas as posições corretas, obteve-se um fator de reflexão aproximadamente de 100 % e um feixe de luz de tamanho aproximado a 17 mm × 3 mm.

As figuras abaixo mostram os feixes obtidos:

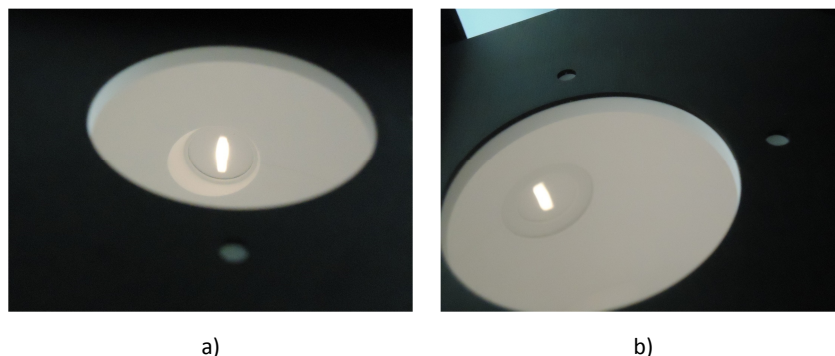


Figura 7-14 - a) Feixe na porta da amostra; b) feixe na porta de referência.

7.4.5 Calibração do Espectrofotómetro

Encontrada a posição ótima do tamanho do feixe prosseguiu-se com a calibração do espectrofotómetro Lambda 950. Na construção das retas de calibração, foram usadas 10 cerâmicas padrão, Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93, certificadas pelo NPL.

O registo dos dados foi efetuado no programa informático associado ao espectrofotómetro, *UV WinLab*. As medições foram feitas na zona espectral visível, entre [400 nm; 700 nm]; foram feitos 5 ciclos de leituras; o detetor fotomultiplicador operou com um tempo de resposta de 0,48 s e a largura da fenda foi de 2 nm.

Após a recolha de dados, estes são introduzidos e tratados num ficheiro excel. De seguida é mostrado um exemplo deste tratamento.

7.4.5.1 Registo e Tratamento de dados

Depois da aquisição, pelo programa informático, os dados experimentais são introduzidos num ficheiro excel para serem tratados. Este tratamento tem como objetivo a obtenção das retas de calibração do espectrofotómetro, para dedução da certificação das amostras. Os ensaios foram realizados nos dias **2013-09-17** e **2013-09-18**.

i. Determinação do valor lido pelo espectrofotómetro, R_a , e da respetiva incerteza, $u_A(R_a)$, das cerâmicas padrão numa média sobre 2 dias:

A **Tabela 7-21** apresenta os valores lidos de 0 % $R(\lambda)$ e 100 % $R(\lambda)$ assim como as suas médias e desvios-padrão, no primeiro dia de leituras. Exibe também os valores do fator de reflexão, $\rho'(\lambda)$, e da respetiva incerteza, $u(\rho')$, fornecidos pelo certificado de calibração da amostra totalmente refletora, de modo a proceder ao cálculo do valor de $R_a(\lambda)$ através da **Equação 3-5** e o valor de $u(R_a(\lambda))$ através da **Equação 7-14**, respetivamente.

Na **Tabela 7-22** estão presentes os valores lidos de % $R(\lambda)$ das cerâmicas padrão, no primeiro dia de leituras, assim como as suas médias e desvios-padrão. São igualmente expostos os valores do fator de reflexão resultante, $R_a(\lambda)$, para cada cerâmica padrão, obtido através da **Equação 3-5**.

Da **Equação 3-5** deduz-se o desvio-padrão associado a $R_a(\lambda)$, $u(R_a(\lambda))$, cujos valores estão presentes também na **Tabela 7-22**. A expressão deste desvio obtém-se através da **Equação 4-11** (grandezas de entrada não estão correlacionadas entre si), onde os coeficientes de sensibilidade são dados pela **Equação 4-13**. Esses coeficientes são calculados a partir do modelo de medição e a expressão resultante, $u(R_a(\lambda))$, é então:

$$u(R_a) = \frac{\rho'(\lambda)}{100\% R(\lambda) - 0\% R(\lambda)} \sqrt{u^2(R_a^*) + \left(\frac{R_a(\lambda)}{\rho'(\lambda)}\right)^2 \times u^2(\rho') + \left(\frac{100\% R(\lambda) - R_a(\lambda)}{100\% R(\lambda) - 0\% R(\lambda)}\right)^2 \times u^2(0\% R(\lambda))} \quad \text{Equação 7-14}$$

Onde $u(R_a^*)$, $u(100\% R(\lambda))$ e $u(0\% R(\lambda))$ são os desvios-padrão dos valores de R_a^* , $100\% R(\lambda)$ e $0\% R(\lambda)$, respetivamente. Trata-se de uma avaliação de componente de incerteza por um método de tipo A.

Tabela 7-21 - Valores lidos de 0 % R (λ), 100 % R (λ) com as respetivas médias e desvios-padrão, em 2013-09-17.
0 % R (armadilha)

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	0 % R ₁	s _r / %	% R	% R	% R	% R	% R	0 % R ₂	s _r / %	% R	% R	% R	% R	% R	0 % R ₃	s _r / %	0 % R	s _m / %
400	-0,0013	-0,0004	-0,0008	-0,0007	-0,0007	-0,0008	0,0000	-0,0012	0,0004	-0,0011	-0,0015	-0,0016	-0,0010	0,0000	-0,0021	-0,0012	-0,0015	-0,0009	-0,0017	-0,0015	0,0000	-0,0011	0,0000
450	-0,0013	-0,0018	-0,0004	-0,0011	-0,0006	-0,0010	0,0000	-0,0024	-0,0018	0,0002	-0,0037	-0,0010	-0,0017	0,0000	-0,0056	-0,0026	-0,0044	-0,0037	-0,0025	-0,0038	0,0000	-0,0022	0,0000
500	-0,0030	0,0001	0,0003	0,0001	0,0000	-0,0005	0,0000	0,0011	0,0010	0,0000	0,0001	0,0001	0,0005	0,0000	-0,0004	-0,0014	-0,0002	-0,0002	0,0018	-0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
550	-0,0019	-0,0038	0,0005	-0,0004	-0,0013	-0,0014	0,0000	0,0014	-0,0025	-0,0007	-0,0011	-0,0008	-0,0007	0,0000	-0,0020	-0,0014	-0,0017	-0,0010	-0,0014	-0,0015	0,0000	-0,0012	0,0000
600	0,0015	-0,0002	0,0007	0,0002	0,0013	0,0007	0,0000	0,0013	-0,0014	0,0006	0,0003	-0,0003	0,0001	0,0000	-0,0016	0,0022	0,0010	0,0012	-0,0007	0,0004	0,0000	0,0004	0,0000
650	-0,0010	-0,0001	-0,0015	-0,0008	-0,0015	-0,0010	0,0000	-0,0006	-0,0025	-0,0028	-0,0018	-0,0024	-0,0020	0,0000	-0,0010	-0,0033	-0,0025	-0,0012	-0,0013	-0,0019	0,0000	-0,0016	0,0000
700	0,0042	-0,0043	-0,0044	0,0044	-0,0041	-0,0008	0,0001	-0,0029	-0,0029	0,0017	0,0003	-0,0037	-0,0015	0,0000	0,0020	-0,0050	-0,0021	0,0004	-0,0003	-0,0010	0,0000	-0,0011	0,0001

100 % R (glossy white BN97)

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	100 % R ₁	s _r / %	% R	% R	% R	% R	% R	100 % R ₂	s _r / %	% R	% R	% R	% R	% R	100 % R ₃	s _r / %	100 % R	s _m / %	ρ	$u(\rho)$
400	82,1671	82,1273	82,1345	82,1461	82,1725	82,1495	0,0016	82,1487	82,1626	82,1613	82,1661	82,1419	82,1561	0,0004	82,1428	82,1638	82,1428	82,1503	82,1995	82,1598	0,0023	82,1552	0,0016	81,27	1,10
450	88,5248	88,4931	88,5342	88,5109	88,4899	88,5106	0,0015	88,5020	88,5056	88,5204	88,5222	88,5061	88,5113	0,0003	88,5069	88,5314	88,5284	88,5175	88,5220	88,5212	0,0004	88,5144	0,0009	87,45	0,53
500	91,0435	91,0546	91,0552	91,0261	91,0492	91,0457	0,0006	91,0336	91,0248	91,0535	91,0367	91,0433	91,0384	0,0005	91,0444	91,0174	91,0522	91,0434	91,0367	91,0388	0,0007	91,0410	0,0006	90,18	0,53
550	91,3300	91,3163	91,3287	91,3304	91,3477	91,3306	0,0005	91,3177	91,3200	91,3241	91,3276	91,3326	91,3244	0,0001	91,3608	91,3199	91,3554	91,3494	91,3103	91,3392	0,0020	91,3314	0,0012	90,51	0,53
600	90,8326	90,8400	90,8476	90,8342	90,8254	90,8360	0,0003	90,8292	90,8398	90,8408	90,8284	90,8336	90,8344	0,0001	90,8504	90,8584	90,8348	90,8437	90,8449	90,8464	0,0003	90,8389	0,0002	90,10	0,53
650	91,0037	90,9901	91,0079	91,0131	91,0045	91,0039	0,0003	90,9844	90,9864	91,0014	91,0047	91,0020	90,9958	0,0004	91,0179	91,0021	90,9977	91,0063	90,9997	91,0047	0,0003	91,0015	0,0003	90,27	0,53
700	111,0881	111,0387	111,0700	111,0685	111,0456	111,0622	0,0016	111,0166	111,0383	111,0434	111,0439	111,0329	111,0350	0,0005	111,0185	111,0343	111,0787	111,0647	111,0628	111,0518	0,0024	111,0497	0,0017	90,99	0,37

Tabela 7-22 - Valores lidos de % R (λ) das cerâmicas padrão com respetivas médias e desvios-padrão. Valores do fator de reflexão resultante, $R_a(\lambda)$, e da respetiva incerteza, $u(R_a)$, calculada pelo método do Tipo A, em 2013-09-17.

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Glossy White HX93 % R	s_i / %
400	87,7965	87,8215	87,8366	87,8264	87,8179	87,8198	0,0009
450	89,8913	89,9052	89,8957	89,9385	89,9384	89,9138	0,0021
500	91,0169	91,0334	91,0503	91,0259	91,0336	91,0320	0,0006
550	91,3576	91,3786	91,3749	91,3769	91,3766	91,3729	0,0003
600	91,3846	91,3894	91,3867	91,3933	91,3920	91,3892	0,0001
650	91,3964	91,4029	91,4027	91,4002	91,4046	91,4014	0,0000
700	111,1169	111,1130	111,1570	111,1525	111,1248	111,1328	0,0017

R_a	$u(R_a)$
86,8735	1,1758
88,8326	0,5384
90,1711	0,5299
90,5512	0,5302
90,6458	0,5332
90,6667	0,5323
91,0581	0,3703

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Pale Grey HT93 % R	s_i / %
400	62,6586	62,6885	62,6738	62,6566	62,6828	62,6721	0,0008
450	64,9578	64,9533	64,9228	64,9623	64,9455	64,9483	0,0010
500	64,9327	64,9539	64,9343	64,9466	64,9386	64,9412	0,0003
550	65,1374	65,1277	65,1237	65,1515	65,1470	65,1375	0,0006
600	64,6381	64,6182	64,6377	64,6376	64,6297	64,6323	0,0003
650	64,5969	64,6028	64,6155	64,5985	64,6091	64,6046	0,0002
700	78,5718	78,5529	78,5663	78,5605	78,5744	78,5652	0,0003

R_a	$u(R_a)$
61,9971	0,8391
64,1679	0,3889
64,3271	0,3781
64,5520	0,3780
64,1064	0,3771
64,0857	0,3763
64,3737	0,2618

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Deep Pink HT93 % R	s_i / %
400	18,4899	18,4805	18,4915	18,4855	18,4842	18,4863	0,0001
450	13,9651	13,9600	13,9514	13,9599	13,9555	13,9584	0,0001
500	10,6198	10,6215	10,6210	10,6213	10,6278	10,6223	0,0000
550	11,5318	11,5321	11,5257	11,5275	11,5251	11,5284	0,0000
600	20,0303	20,0288	20,0318	20,0263	20,0233	20,0281	0,0000
650	37,6633	37,6678	37,6612	37,6545	37,6483	37,6590	0,0002
700	62,7580	62,7760	62,7574	62,7529	62,7470	62,7583	0,0005

R_a	$u(R_a)$
18,2880	0,2475
13,7923	0,0836
10,5219	0,0618
11,4258	0,0669
19,8649	0,1169
37,3573	0,2193
51,4222	0,2091

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Red HT93 % R	s_i / %
400	7,5802	7,5798	7,5811	7,5837	7,5792	7,5808	0,0000
450	7,5433	7,5416	7,5417	7,5412	7,5412	7,5418	0,0000
500	7,5765	7,5740	7,5736	7,5745	7,5720	7,5741	0,0000
550	8,2485	8,2529	8,2491	8,2470	8,2471	8,2489	0,0000
600	19,9884	19,9925	19,9898	19,9812	19,9732	19,9870	0,0004
650	64,8595	64,8445	64,8447	64,8329	64,8371	64,8437	0,0004
700	92,4442	92,3971	92,4243	92,4232	92,4522	92,4282	0,0018

R_a	$u(R_a)$
7,5001	0,1015
7,4531	0,0452
7,5025	0,0441
8,1758	0,0479
19,8241	0,1166
64,3230	0,3777
75,7324	0,3080

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Orange HT93 % R	s_i / %
400	9,7724	9,7785	9,7767	9,7789	9,7807	9,7774	0,0000
450	10,0085	10,0193	10,0106	10,0117	10,0146	10,0129	0,0001
500	10,3924	10,3960	10,3951	10,3960	10,3913	10,3942	0,0000
550	21,5130	21,5106	21,5030	21,4967	21,4930	21,5033	0,0003
600	71,7840	71,7755	71,7875	71,7873	71,7695	71,7808	0,0003
650	79,8398	79,8358	79,8253	79,8318	79,8408	79,8347	0,0002
700	101,0719	101,1345	101,1477	101,1262	101,1394	101,1239	0,0036

R_a	$u(R_a)$
9,6730	0,1309
9,8944	0,0600
10,2959	0,0605
21,3108	0,1248
71,1968	0,4188
79,1932	0,4650
82,8573	0,3369

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Bright yellow HT93 % R	s_i / %
400	6,1272	6,1334	6,1336	6,1235	6,1298	6,1295	0,0001
450	7,7768	7,7801	7,7820	7,7798	7,7771	7,7792	0,0000
500	30,1722	30,1540	30,1377	30,1373	30,1339	30,1470	0,0010
550	72,8621	72,8618	72,8598	72,8480	72,8593	72,8582	0,0001
600	79,4552	79,4426	79,4685	79,4456	79,4546	79,4533	0,0004
650	82,5440	82,5649	82,5732	82,5596	82,5593	82,5602	0,0005
700	102,1715	102,2427	102,2358	102,2393	102,2293	102,2237	0,0035

R_a	$u(R_a)$
6,0645	0,0821
7,6876	0,0466
29,8619	0,1755
72,2032	0,4228
78,8069	0,4636
81,8967	0,4808
83,7584	0,3406

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Green HT93 % R	s_i / %
400	11,0711	11,0729	11,0755	11,0781	11,0770	11,0749	0,0000
450	14,8501	14,8471	14,8476	14,8491	14,8463	14,8480	0,0000
500	34,7150	34,7133	34,7060	34,7033	34,6989	34,7073	0,0002
550	27,4907	27,4842	27,4826	27,4834	27,4797	27,4841	0,0001
600	16,5669	16,5656	16,5638	16,5702	16,5674	16,5668	0,0000
650	14,4615	14,4529	14,4570	14,4623	14,4589	14,4585	0,0001
700	21,7309	21,7254	21,7277	21,7310	21,7297	21,7289	0,0000

R_a	$u(R_a)$
10,9565	0,1483
14,6713	0,0889
34,3791	0,2021
27,2378	0,1595
16,4317	0,0967
14,3437	0,0842
17,8046	0,0724

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Cyan HT93 % R	s_i / %
400	29,5556	29,5621	29,5629	29,5640	29,5496	29,5588	0,0001
450	44,5207	44,5101	44,4925	44,5079	44,4966	44,5056	0,0005
500	42,5915	42,5695	42,5668	42,5686	42,5664	42,5726	0,0005
550	21,7079	21,6968	21,6990	21,7006	21,7064	21,7021	0,0001
600	12,3397	12,3415	12,3403	12,3426	12,3421	12,3412	0,0000
650	10,6706	10,6672	10,6685	10,6688	10,6639	10,6678	0,0000
700	16,2714	16,2655	16,2784	16,2620	16,2685	16,2692	0,0002

R_a	$u(R_a)$
29,2411	0,3958
43,9715	0,2665
42,1700	0,2478
21,5079	0,1259
12,2405	0,0720
10,5835	0,0621
13,3311	0,0542

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Deep Blue HT93% R	s_r / %
400	18,2449	18,2464	18,2549	18,2449	18,2503	18,2483	0,0001
450	10,3092	10,3167	10,3089	10,3122	10,3131	10,3120	0,0000
500	5,5893	5,5905	5,5880	5,5879	5,5866	5,5885	0,0000
550	5,3505	5,3506	5,3498	5,3470	5,3496	5,3495	0,0000
600	4,7914	4,7911	4,7907	4,7929	4,7898	4,7912	0,0000
650	4,7785	4,7821	4,7829	4,7814	4,7815	4,7813	0,0000
700	9,7014	9,7094	9,7009	9,7181	9,7060	9,7072	0,0002

R_s	$u(R_s)$
18,0525	0,2443
10,1899	0,0618
5,5356	0,0325
5,3025	0,0311
4,7518	0,0280
4,7444	0,0279
7,9545	0,0323

λ / nm	% R	% R	% R	% R	% R	Glossy Black HV93% R	s_r / %
400	4,9433	4,9385	4,9433	4,9397	4,9407	4,9411	0,0000
450	4,9347	4,9345	4,9362	4,9310	4,9350	4,9343	0,0000
500	4,8338	4,8325	4,8322	4,8333	4,8335	4,8331	0,0000
550	4,7564	4,7604	4,7589	4,7580	4,7567	4,7581	0,0000
600	4,4937	4,4922	4,4947	4,4935	4,4924	4,4933	0,0000
650	4,4932	4,4874	4,4908	4,4925	4,4906	4,4909	0,0000
700	6,3217	6,3176	6,3198	6,3171	6,3228	6,3198	0,0000

R_s	$u(R_s)$
4,8889	0,0662
4,8770	0,0296
4,7874	0,0281
4,7164	0,0276
4,4564	0,0262
4,4563	0,0262
5,1791	0,0211

Como referido anteriormente, foram realizadas leituras do fator de reflexão, para cada cerâmica padrão, em dois momentos diferentes. Assim, foi repetida uma segunda sequência de leituras no dia **2013-09-18**.

Após a obtenção dos valores sobre os dois dias diferentes, obtém-se os valores médios lidos pelo espectrofotómetro, e as respetivas incertezas calculadas pelo método de tipo A. A repetição das leituras efetuadas em condições idênticas, tornam-se condições de repetibilidade. A **incerteza-padrão de repetibilidade**, s_r , obtem-se através da **Equação 7-2**.

Ao repetir as séries de leituras num outro dia, as condições de medições tornam-se condições de reprodutibilidade. A **incerteza-padrão de reprodutibilidade**, s_R , obtem-se através da **Equação 7-3**

A incerteza-padrão estimada por um método do tipo A é avaliada pelo desvio-padrão da reprodutibilidade.

A **Tabela 7-23** exhibe estes valores.

Tabela 7-23 - Valores médios lidos, R_a , s_r , e s_R dos fatores de reflexão (%) das cerâmicas padrão, numa média sobre os 2 dias.

λ / nm	Glossy White HX93 % R			Pale Grey HT93 % R			Deep Pink HT93 % R			Red HT93 % R			Orange HT93 % R		
	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %
400	85,9041	1,1628	2,1482	61,2508	0,8291	1,3381	18,0819	0,2448	0,2348	7,4118	0,1003	0,0911	9,5603	0,1294	0,1185
450	88,5970	0,5370	0,4929	63,9445	0,3876	0,3608	13,7500	0,0833	0,0746	7,4337	0,0451	0,0403	9,8632	0,0598	0,0535
500	90,1701	0,5299	0,4740	64,2903	0,3778	0,3380	10,5171	0,0618	0,0553	7,4991	0,0441	0,0394	10,2926	0,0605	0,0541
550	90,5468	0,5302	0,4742	64,5102	0,3778	0,3379	11,4207	0,0669	0,0598	8,1713	0,0478	0,0428	21,3111	0,1248	0,1116
600	90,5540	0,5327	0,4767	64,0148	0,3766	0,3372	19,8434	0,1167	0,1044	19,8030	0,2794	0,2499	71,1264	0,4184	0,3744
650	90,6017	0,5319	0,4759	64,0043	0,3758	0,3364	37,3195	0,2191	0,1960	64,2790	0,3443	0,3080	79,1297	0,4646	0,4156
700	91,0430	0,3703	0,3312	64,3007	0,2617	0,2343	51,3820	0,2097	0,1876	75,7206	0,2183	0,1952	82,8509	0,3369	0,3014

λ / nm	Bright yellow HT93 % R			Green HT93 % R			Cyan HT93 % R			Deep Blue HT93 % R			Glossy Black HV93 % R		
	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %	R / %	s_r / %	s_R / %
400	5,9912	0,0811	0,0733	10,8170	0,1464	0,1366	28,9096	0,3913	0,4133	17,8534	0,2417	0,2302	4,8298	0,0654	0,0589
450	7,6621	0,0464	0,0416	14,6103	0,0885	0,0795	43,8502	0,2658	0,2395	10,1630	0,0616	0,0551	4,8618	0,0295	0,0264
500	29,8638	0,1755	0,1570	34,3675	0,2020	0,1807	42,1747	0,2479	0,2217	5,5298	0,0325	0,0291	4,7821	0,0281	0,0251
550	72,1875	0,4227	0,3781	27,2453	0,1595	0,1427	21,5119	0,1260	0,1127	5,2973	0,0310	0,0277	4,7102	0,0276	0,0247
600	80,2664	0,4631	0,4144	16,4242	0,0966	0,0864	12,2262	0,0719	0,0643	4,7416	0,0279	0,0249	4,4463	0,0262	0,0234
650	82,7575	0,4804	0,4298	14,3396	0,0842	0,0753	10,5712	0,0621	0,0555	4,7353	0,0278	0,0249	4,4473	0,0261	0,0234
700	83,7352	0,3406	0,3046	17,8105	0,0724	0,0648	13,3269	0,0542	0,0485	7,9477	0,0323	0,0289	5,1711	0,0210	0,0188

Apresentados os valores do fator de reflexão e as incertezas-padrão resultantes do método de tipo A, $u_A(R_a)$, i. e. a incerteza de reprodutibilidade, S_R , seguem-se os cálculos das incertezas pelo método de tipo B.

ii. Determinação da incerteza $u_B(R_a)$ - Componentes da incerteza devidas ao espectrofotómetro:

A expressão que trata a avaliação das componentes da incerteza por um método de tipo B é dada por:

$$u_B(R_a) = \sqrt{u_\lambda^2(R_a) + u_{ex.fot.}^2(R_a) + u_{n.lin.}^2(R_a) + u_{luz\ par.}^2(R_a)} \quad \text{Equação 7-15}$$

Esta expressão divide-se em quatro componentes: componente da incerteza sobre o comprimento de onda, componente da incerteza sobre a exatidão fotométrica, componente da incerteza sobre a não linearidade e componente da incerteza sobre a luz parasita.

a. Componente da incerteza devida ao λ :

As especificações técnicas do fabricante do espectrofotómetro respeitantes à resolução, à exatidão e à reprodutibilidade do duplo monocromador do espectrofotómetro permitem deduzir esta componente através destas duas relações:

$$u(\lambda) = \sqrt{u_{res.}^2(\lambda) + u_{exat.}^2(\lambda) + u_{repr.}^2(\lambda)} \quad \text{Equação 7-16}$$

$$u_\lambda(R_a) = \frac{R_2 - R_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \times u(\lambda) \quad \text{Equação 7-17}$$

Em que as especificações do espectrofotómetro relativas ao comprimento de onda fornecidas pelo fabricante, estão resumidas na **Tabela 7-24**, permitindo o cálculo de $u(\lambda)$.

Tabela 7-24 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida ao λ .

Região espectral:	UV/Vis		
		distribuição	u / nm
Resolução / nm:	0,05	retangular	0,014
Exatidão / nm	0,080	retangular	0,046
Reprodutibilidade / nm:	0,020	gaussiana	0,010
Incerteza resultante ($u(\lambda)$ / nm):			0,05

E a incerteza $u_\lambda(R_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-25 - Componente de incerteza $u_\lambda(R_a)$.

λ / nm	$u(R) / \%$									
	Glossy White HX93	Pale Grey HT93	Deep Pink HT93	Red HT93	Orange HT93	Bright yellow HT93	Green HT93	Cyan HT93	Deep Blue HT93	Glossy Black HV93
400	0,0027	0,0027	0,0043	0,0000	0,0003	0,0017	0,0037	0,0076	0,0076	0,0000
450	0,0016	0,0003	0,0032	0,0001	0,0004	0,0219	0,0195	0,0046	0,0046	0,0001
500	0,0004	0,0002	0,0009	0,0007	0,0109	0,0418	0,0070	0,0002	0,0002	0,0001
550	0,0000	0,0005	0,0083	0,0115	0,0492	0,0080	0,0107	0,0005	0,0005	0,0003
600	0,0000	0,0000	0,0173	0,0440	0,0079	0,0025	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000
650	0,0004	0,0003	0,0139	0,0113	0,0037	0,0010	0,0034	0,0032	0,0032	0,0007
700	0,0004	0,0003	0,0139	0,0113	0,0037	0,0010	0,0034	0,0027	0,0032	0,0007

b. Componentes fotométricos:

As especificações técnicas do fabricante do espectrofotómetro respeitantes à exatidão fotométrica, à não linearidade dos detetores e à luz parasita, expressas em absorvância $A = \log(\frac{1}{R})$, em vez de R , permitem deduzir esta componente de incerteza através da expressão:

$$u_{\text{fot.}}(R_a) = \sqrt{u_{\text{exat fot.}}^2(R_a) + u_{\text{n.lin.}}^2(R_a) + u_{\text{luz par.}}^2(R_a)} \quad \text{Equação 7-18}$$

Exatidão fotométrica:

Esta componente é determinada através da interpolação linear de:

$$u(R) = R \times \ln(10) \times u(A) \quad \text{Equação 7-19}$$

As especificações do espectrofotómetro fornecidas pelo fabricante referentes à exatidão fotométrica, estão resumidas na **Tabela 7-26**, permitindo o cálculo de $u(R)$.

Tabela 7-26 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à exatidão fotométrica.

A	Exatidão	distribuição	$u(A)$	$R / \%$	$u(R) / \%$
1	0,0006	retangular	0,0003	10,0000	0,0080
0,75	0,0006	retangular	0,0003	17,7828	0,0142
0,5	0,0003	retangular	0,0002	31,6228	0,0126

E a incerteza $u_{\text{ex.fot.}}(R_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-27 - Componente de incerteza $u_{ex.fot.}(R_a)$.

λ / nm	$u(R) / \%$									
	Glossy White HX93	Pale Grey HT93	Deep Pink HT93	Red HT93	Orange HT93	Bright yellow HT93	Green HT93	Cyan HT93	Deep Blue HT93	Glossy Black HV93
400	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0126	0,0126	0,0080
450	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0126	0,0080	0,0080
500	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080
550	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080
600	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
650	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
700	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0080	0,0080	0,0080

Não linearidade:

Esta componente é determinada através da interpolação linear de:

$$u(R) = R \times \ln(10) \times u(A) \quad \text{Equação 7-20}$$

As especificações do espectrofotómetro fornecidas pelo fabricante referentes à não linearidade dos detetores, estão resumidas na **Tabela 7-28**, permitindo o cálculo de $u(R)$.

Tabela 7-28 - Componente de incerteza-padrão devida à não linearidade dos detetores.

A	Exatidão	distribuição	$u(A)$	$R / \%$	$u(R) / \%$
3	0,0200	retangular	0,0115	0,1000	0,0027
2,5	0,0200	retangular	0,0115	0,3162	0,0084
2	0,0170	retangular	0,0098	1,0000	0,0226
1,5	0,0170	retangular	0,0098	3,1623	0,0715
1	0,0060	retangular	0,0035	10,0000	0,0798

E a incerteza $u_{n.lin.}(R_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-29 - Componente de incerteza $u_{n.lin.}(R_a)$.

λ / nm	$u(R) / \%$									
	Glossy White HX93	Pale Grey HT93	Deep Pink HT93	Red HT93	Orange HT93	Bright yellow HT93	Green HT93	Cyan HT93	Deep Blue HT93	Glossy Black HV93
400	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798
450	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798
500	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798
550	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798
600	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798
650	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798
700	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798	0,0798

Luz parasita:

Esta componente de incerteza é determinada através da interpolação linear de:

$$u(R) = \frac{s(R)}{\sqrt{12}} \quad \text{Equação 7-21}$$

Em que as especificações do espectrofotómetro relativas à luz parasita demarcadas pelo fabricante, estão resumidas na **Tabela 7-30**, permitindo o cálculo de $u(R)$.

Tabela 7-30 - Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à luz parasita.

λ / nm	s (R %)	distribuição	u (R) / %
370	0,00007	retangular	0,0000
895	0,00040	retangular	0,0002
1420	0,00040	retangular	0,0001
1892,5	0,00050	retangular	0,0003
2365	0,00050	retangular	0,0001

E a incerteza $u_{\text{luz par.}}(R_a)$ está expressa na tabela seguinte:

Tabela 7-31 - Componente de incerteza $u_{\text{luz par.}}(R_a)$.

λ / nm	u (R) / %									
	Glossy White HX93	Pale Grey HT93	Deep Pink HT93	Red HT93	Orange HT93	Bright yellow HT93	Green HT93	Cyan HT93	Deep Blue HT93	Glossy Black HV93
400	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
450	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
550	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
600	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
650	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
700	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Com a **Equação 7-15** obtém-se a incerteza pelo método de tipo B: $u_B(R_a)$.

iii. Valor lido pelo espectrofotómetro, R_a , e incerteza resultante, $u(R_a)$, das cerâmicas padrão.

A incerteza resultante, $u(R_a)$, derivada da incerteza pelo método de tipo A e da incerteza pelo método de tipo B, obtém-se a partir da equação seguinte:

$$u(R_a) = \sqrt{u_A^2(R_a) + u_B^2(R_a)} \quad \text{Equação 7-22}$$

Que estão expostas na tabela seguinte:

Tabela 7-32 - Componente de incerteza $u(R_a)$.

λ / nm	Glossy White HX93	Pale Grey HT93	Deep Pink HT93	Red HT93	Orange HT93	Bright yellow HT93	Green HT93	Cyan HT93	Deep Blue HT93	Glossy Black HV93
400	2,1619	1,3505	0,2530	0,1230	0,1454	0,1098	0,1611	0,4282	0,2487	0,1003
450	0,5071	0,3750	0,1104	0,0900	0,0969	0,0932	0,1155	0,2565	0,0979	0,0845
500	0,4858	0,3510	0,0977	0,0895	0,0977	0,1829	0,1998	0,2382	0,0854	0,0841
550	0,4859	0,3508	0,1007	0,0918	0,1472	0,3905	0,1656	0,1396	0,0849	0,0840
600	0,4884	0,3502	0,1340	0,2683	0,3868	0,4265	0,1186	0,1032	0,0840	0,0836
650	0,4874	0,3492	0,2143	0,3485	0,4275	0,4416	0,1106	0,0979	0,0841	0,0836
700	0,4075	0,2938	0,2406	0,2465	0,3723	0,3762	0,1124	0,0993	0,0875	0,0833

Os valores lidos pelo espectrofotómetros, R_a , são os que estão apresentados na **Tabela 7-23**.

iv. Obtenção das retas de calibração das cerâmicas padrão

Após o cálculo do valor lido de fator de reflexão das cerâmicas padrão, R_a , e com os valores do fator de reflexão de referência (certificado), pretende-se definir a reta de calibração a aplicar aos valores lidos de fator de reflexão.

A **Equação 6-1** traduz a expressão matemática destas retas de calibração.

A **Tabela 7-33** mostra os valores de referência (valores que se encontram no certificado do NPL) do fator de reflexão das cerâmicas padrão, assim como os valores lidos pelo espectrofotómetro Lambda 950. A tabela mostra também os parâmetros da reta de calibração e o desvio-padrão residual, determinado segundo a secção **6.1.1**.

Tabela 7-33 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de reflexão das cerâmicas padrão Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-18.

λ / nm	400		450		500		550		600		650		700	
	R_r	R_l	R_r	R_l	R_r	R_l	R_r	R_l	R_r	R_l	R_r	R_l	R_r	R_l
Glossy White HX93	86,6000	85,9041	89,0800	88,5970	90,2500	90,1701	90,7200	90,5468	90,5300	90,5540	90,7900	90,6017	91,3200	91,0430
Pale Grey HT93	61,8900	61,2508	64,9600	63,9445	64,5100	64,2903	64,8200	64,5102	64,2900	64,0148	64,3200	64,0043	64,6100	64,3007
Deep Pink HT93	18,5700	18,0819	13,9800	13,7500	10,8100	10,5171	12,0100	11,4207	20,9200	19,8434	38,5500	37,3195	52,0700	51,3820
Red HT93	8,1800	7,4118	8,0000	7,4337	7,9200	7,4991	8,6300	8,1713	22,4500	19,8030	65,7300	64,2790	76,3400	75,7206
Orange HT93	10,1400	9,5603	10,2600	9,8632	10,5800	10,2926	24,0100	21,3111	72,0000	71,1264	79,6600	79,1297	83,0200	82,8509
Bright yellow HT93	6,5800	5,9912	8,3600	7,6621	32,5400	29,8638	72,9400	72,1875	79,1700	80,2664	82,1000	82,7575	83,8100	83,7352
Green HT93	11,5400	10,8170	15,4300	14,6103	35,5400	34,3675	26,7600	27,2453	16,5600	16,4242	14,8100	14,3396	18,6100	17,8105
Cyan HT93	30,2000	28,9096	44,6700	43,8502	41,5000	42,1747	21,0400	21,5119	12,4000	12,2262	10,9700	10,5712	14,0100	13,3269
Deep Blue HT93	18,5000	17,8534	10,2400	10,1630	5,8100	5,5298	5,5800	5,2973	5,0200	4,7416	5,0300	4,7353	9,3200	7,9477
Glossy Black HV93	5,5000	4,8298	5,3100	4,8618	5,0900	4,7821	5,0200	4,7102	4,7800	4,4463	4,8300	4,4473	5,7100	5,1711

a1	0,99922	0,99622	1,00260	1,00072	1,00991	1,00252	1,00809
a0	-0,68898	-0,45312	-0,58549	-0,48581	-0,85199	-0,57556	-0,95644
Correlação	0,99997	0,99996	0,99953	0,99960	0,99965	0,99987	0,99997
Sy/x	0,23132	0,28259	0,93221	0,93750	0,95297	0,60131	0,26945

As retas de calibração são validadas segundo **6.1.1**. Em **7.4.6.1**, procede-se a respetiva análise.

7.4.6 Validação dos Resultados

7.4.6.1 Validação do Modelo de Calibração

A **Tabela 7-33** apresenta os parâmetros das retas de calibração, os coeficientes de correlação e os desvios-padrão residuais, para efeitos de validação das mesmas.

Verificam-se coeficientes de correlação com valores superiores a 0,995, valor mínimo recomendado. A dispersão dos valores do sinal instrumental em torno da curva de calibração é dada pelos desvios-padrão residuais que mostram uma dispersão aceitável.

Assim, mostra-se que as retas de calibração apresentadas são válidas e portanto podem ser usadas na calibração das amostras cerâmicas.

7.4.6.2 Avaliação dos Resultados

Através da **Equação 6-4**, foram determinados os valores absolutos do erro normalizado, de forma a avaliar a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório em relação ao valor de referência dado pelo certificado de calibração.

A **Tabela 7-34** apresenta esses valores.

Tabela 7-34 - Erro normalizado das cerâmicas padrão Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-18 ⁴.

λ / nm	E_n									
	Glossy White HX93	Pale Grey HT93	Deep Pink HT93	Red HT93	Orange HT93	Bright yellow HT93	Green HT93	Cyan HT93	Deep Blue HT93	Glossy Black HV93
400	0,01	0,03	0,40	0,24	0,35	0,37	0,07	0,63	0,11	0,08
450	0,11	0,21	0,90	0,29	0,33	0,74	0,97	0,23	1,43	0,09
500	0,11	0,11	0,35	0,18	0,36	2,77	0,81	1,17	0,36	0,32
550	0,11	0,08	0,15	0,03	3,04	0,16	1,29	1,32	0,24	0,21
600	0,01	0,04	0,56	2,24	0,37	0,50	0,71	0,68	0,58	0,52
650	0,08	0,06	0,98	0,67	0,07	0,44	0,12	0,25	0,43	0,29
700	0,03	0,09	0,16	0,15	0,05	0,09	0,02	0,49	1,50	1,12

Desta tabela verifica-se que nem todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1.

Observa-se, contudo, que os intervalos espectrais dos padrões em que o erro normalizado tem um módulo maior que 1, são onde o fator de reflexão varia muito com o comprimento de onda. Sugere-se, portanto, medir apenas valores do fatores de reflexão nos intervalos espectrais onde há pouca variação com o comprimento de onda, para que se possa ter resultados (valores do fator de reflexão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelo laboratório metrologicamente compatíveis com os valores de referência.

⁴ As células a laranja indicam valores absolutos do erro normalizado superiores a 1.

7.4.7 Certificação das placas cerâmicas

Uma vez determinada e avaliada a calibração do espectrofotómetro, procedeu-se à certificação das placas cerâmicas em fator de reflexão. Trata-se de 5 placas cerâmicas White HW93, Mide Grey HS93, Red HS93, Green HS93 e Black HU93, com o espectrofotómetro Lambda 950, para um intervalo [400 nm; 700 nm].

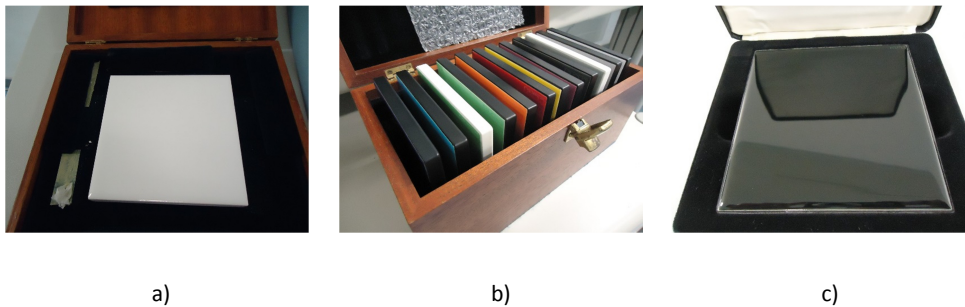


Figura 7-15 - Placas cerâmicas: a) White HW93; b) Mide Grey HS93, Red HS93 e Green HS93; c) Black HU93.

O registo de dados é feito da mesma forma e com os mesmos parâmetros que nas cerâmicas padrão. Os dados adquiridos são posteriormente tratados numa folha excel, da mesma forma que em **7.4.5.1**.

Os fatores de reflexão lidos pelo espectrofotómetro, $R_a(\lambda)$, apresentam erros e por isso usam-se as retas de calibração para correção desse mesmo erro.

Segue-se uma abordagem da metodologia GUM para o modelo de cálculo do erro da grandeza de saída. A grandeza de saída é o fator de reflexão $R_a(\lambda)$ e a grandeza de entrada é o erro associado a $R_a(\lambda)$, $e(\lambda)$.

O erro associado a $R_a(\lambda)$, $e(\lambda)$, resultado da calibração do espectrofotómetro padrão, é dado pela equação:

$$e(\lambda) = a_0 + a_1 R_a(\lambda) \quad \text{Equação 7-23}$$

cujos coeficientes, determinados por regressão linear das medições de filtros padrão, estão na **Tabela 7-33**.

O valor considerado “verdadeiro” do fator de reflexão, ou seja o valor após a aplicação da curva de calibração, $R_v(\lambda)$, é então:

$$R_v(\lambda) = R_a(\lambda) - e(\lambda) \quad \text{Equação 7-24}$$

A tabela seguinte apresenta os valores do fator de reflexão antes da correção e após a correção para as cinco amostras analisadas. Apresenta também a incerteza resultante associada à leitura de R_α , assim como a incerteza combinada. A última coluna apresenta os valores do erro entre os valores do fator de reflexão lido e o verdadeiro.

Tabela 7-35 - $R_\alpha(\lambda)$, $R_v(\lambda)$, $u(R)$, $u_{comb.}(R_\alpha)$, $e(\lambda)$, para as amostras White HW93, Mid Grey HS93, Red HS93, Green HS93 e Black HU93, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-19.

λ / nm	White_HW93					Mid Grey_HS93					Red_HS93					Green_HS93					Black_HU93				
	R / %	R_v / %	$u(R)$ / %	$u_{comb.}(R)$ / %	E / %	R / %	R_v / %	$u(R)$ / %	$u_{comb.}(R)$ / %	E / %	R / %	R_v / %	$u(R)$ / %	$u_{comb.}(R)$ / %	E / %	R / %	R_v / %	$u(R)$ / %	$u_{comb.}(R)$ / %	E / %	R / %	R_v / %	$u(R)$ / %	$u_{comb.}(R)$ / %	E / %
400	86,8189	87,5760	1,0541	1,0716	-0,7570	26,8583	27,5687	0,3350	0,3432	-0,7104	7,4507	8,1460	0,1211	0,1508	-0,6953	10,9073	11,6053	0,1548	0,1765	-0,6980	4,8834	5,5767	0,1001	0,1375	-0,6933
450	88,8245	89,6168	0,4882	0,5370	-0,7923	28,3818	28,9445	0,1738	0,1962	-0,5627	7,3900	7,8729	0,0901	0,1424	-0,4829	14,6128	15,1232	0,1148	0,1515	-0,5104	4,7619	5,2348	0,0848	0,1432	-0,4729
500	90,1477	90,4978	0,4807	0,8550	-0,3502	28,0905	28,6016	0,1683	0,3395	-0,5111	7,4318	7,9965	0,0897	0,3952	-0,5647	34,2640	34,7592	0,1975	0,3563	-0,4951	4,6816	5,2535	0,0844	0,4134	-0,5718
550	90,5580	90,9779	0,4811	0,8054	-0,4199	28,7130	29,1777	0,1707	0,3447	-0,4647	8,0871	8,5667	0,0919	0,3988	-0,4796	27,1844	27,6502	0,1640	0,3438	-0,4658	4,6987	5,1807	0,0844	0,4194	-0,4821
600	90,7463	90,6995	1,3542	1,4574	0,0469	28,3857	28,9507	0,5840	0,6580	-0,5651	19,5090	20,1612	0,3039	0,4608	-0,6522	16,4473	17,1295	0,2578	0,4451	-0,6822	4,5057	5,3051	0,1049	0,4508	-0,7994
650	90,6941	91,0403	0,4831	0,5794	-0,3462	28,2845	28,7875	0,1691	0,2729	-0,5030	64,0237	64,4370	0,3460	0,4078	-0,4132	14,3329	14,8710	0,1104	0,2844	-0,5381	4,5125	5,0753	0,0842	0,3154	-0,5628
700	91,1161	91,3341	0,3411	0,3646	-0,2180	28,6785	29,3973	0,1319	0,1651	-0,7188	75,5053	75,8485	0,2865	0,3038	-0,3432	17,7675	18,5738	0,1035	0,1566	-0,8063	5,2152	6,1221	0,0830	0,1649	-0,9069

A tabela que se segue apresenta os valores do fator de reflexão corrigidos para as cinco amostras analisadas, assim como a incerteza expandida, calculada através da **Equação 4-14**.

Tabela 7-36 - $R_v(\lambda)$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras White HW93, Mide Grey HS93, Red HS93, Green HS93 e Black HU93, nos dias 2013-09-17 e 2013-09-19.

λ / nm	White_HW93		Mid Grey_HS93		Red_HS93		Green_HS93		Black_HU93	
	R_v / %	U_{exp} / %	R_v / %	U_{exp} / %	R_v / %	U_{exp} / %	R_v / %	U_{exp} / %	R_v / %	U_{exp} / %
400	87,58	2,14	27,57	0,69	8,15	0,30	11,61	0,35	5,58	0,27
450	89,62	1,07	28,94	0,39	7,87	0,28	15,12	0,30	5,23	0,29
500	90,50	1,71	28,60	0,68	8,00	0,79	34,76	0,71	5,25	0,83
550	90,98	1,61	29,18	0,69	8,57	0,80	27,65	0,69	5,18	0,84
600	90,70	2,91	28,95	1,32	20,16	0,92	17,13	0,89	5,31	0,90
650	91,04	1,16	28,79	0,55	64,44	0,82	14,87	0,57	5,08	0,63
700	91,33	0,73	29,40	0,33	75,85	0,61	18,57	0,31	6,12	0,33

7.4.8 Conclusão

Nesta secção procedeu-se à certificação de placas cerâmicas em fator de reflexão regular, com o espectrofotómetro Lambda 950.

Para se realizar leituras de fator de reflexão, foi necessário incorporar um acessório para esse efeito. O compartimento do detetor foi substituído por uma esfera integrante de 150 mm de diâmetro.

As medições incidiram no centro da placa cerâmica com uma área de medição de aproximadamente 17 mm × 3 mm, tamanho do feixe de luz. Por este motivo, foi efetuada uma otimização do tamanho do feixe, alinhando os espelhos incorporados na esfera integrante.

Encontrada a posição ótima do tamanho do feixe, procedeu-se à calibração do espectrofotómetro, em fator de reflexão regular, utilizado posteriormente na certificação das amostras. Na calibração usaram-se 10 placas cerâmicas padrão, com 102 mm² de área: Glossy White HX93, (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue) HT93 e Glossy Black HV93, certificadas pelo NPL.

Depois da validação das retas de calibração, através do coeficiente de correlação e do desvio-padrão residual, e após avaliação dos resultados, através do erro normalizado, procedeu-se à certificação das 5 placas cerâmicas coloridas: White HW93, Mide Grey HS93, Red HS93, Green HS93 e Black HU93.

Esta certificação consiste na correção do fator de reflexão lido pelo espectrofotómetro e da incerteza associada à medição, através do uso das retas de calibração deste espectrofotómetro realizadas com as 10 placas cerâmicas padrão.

Para o intervalo de comprimentos de onda [400 nm; 700 nm], obtiveram-se os seguintes valores certificados pelo IPQ:

- ❖ a amostra White HW93 apresentou fatores de reflexão na ordem dos 90,00 % e uma incerteza expandida até 2,91 %;
- ❖ a amostra Mid Grey HS93 apresentou fatores de reflexão na ordem dos 29,00 % e uma incerteza expandida até 1,32 %;
- ❖ a amostra Red HS93 apresentou fatores de reflexão entre 7,87 e 75,85 % e uma incerteza expandida até 0,92 %;
- ❖ a amostra Green HS93 apresentou fatores de reflexão entre 11,61 e 34,76 % e uma incerteza expandida até 0,89 %;
- ❖ a amostra Black HU93 apresentou fatores de reflexão na ordem dos 5,00 % e uma incerteza expandida até 0,90 %.

Verificaram-se valores de incerteza elevados, pois no intervalo espectral medido, apresentam-se grandes variações do fator de reflexão com o comprimento de onda. Deve-se, portanto, apenas considerar certificações de fatores de reflexão nos intervalos espectrais onde há pouca variação com o comprimento de onda.

7.5 Uso de Espectrofotómetro de Qualidade Idêntica

O Laboratório está munido de outro espectrofotómetro, embora mais antigo que o Lambda 950, com especificações técnicas do mesmo nível, como pode ser lido no **Anexo A**. Trata-se do Cary 5E da *Varian*, espectrofotómetro de duplo feixe e com dois monocromadores. O programa informático associado a este espectrofotómetro é o *WinUV* da *Varian*.

Fizeram-se ensaios para medições em fator de transmissão, nas mesmas condições que no Lambda 950, com este instrumento, de modo a comparar os resultados entre estes dois instrumentos e verificar o estado deste. O objetivo, é saber se se pode fazer medições em fator de transmissão com o Cary 5E, para se poder deixar o Lambda 950 na configuração de medições do fator de reflexão, já que a colocação da esfera integrante no Lambda 950 é mais simples. Isto irá facilitar o dia-a-dia do analista, na medida em que o Laboratório fica com um instrumento preparado para medições de fator de transmissão e outro para medições de fator de reflexão.

7.5.1 Certificação de amostras de tamanho standard

7.5.1.1 Calibração do Espectrofotómetro Alternativo

As retas de calibração foram construídas a partir dos mesmos filtros: HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93.

O registo de dados é feito no programa informático associado ao espectrofotómetro Cary 5E, *WinUV* da *Varian*. As medições foram efetuadas na zona espectral visível, entre [400 nm; 650 nm]; foram feitos 5 ciclos de leituras; o detetor fotomultiplicador operou com um tempo de resposta de 0,80 s e o tamanho da fenda foi de 1 nm, ou seja, os mesmos parâmetros utilizados no Lambda 950.

Posteriormente à recolha de dados por este programa informático, estes são introduzidos e tratados num ficheiro excel, do mesmo modo que em **7.2.3.1**. Os parâmetros deste espectrofotómetro são ligeiramente diferentes dos parâmetros do Lambda 950. Tais diferenças estão explícitas no **Anexo A 2**.

A **Tabela 7-37** mostra os valores de referência (valores que se encontram no certificado do NPL) do fator de transmissão dos filtros padrão, assim como os valores lidos pelo espectrofotómetro Cary 5E. Exibe também os parâmetros da reta de calibração e o desvio-padrão residual.

Tabela 7-37 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93 e respectivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-03-27 e 2013-03-28.

λ / nm	400		450		500		550		600		650	
	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i	T_r	T_i
HY93	91,1900	91,0040	91,2600	91,3090	91,3000	91,1547	91,3600	90,9125	91,3900	90,7028	91,4400	90,9359
HZ93	71,3800	71,1758	72,1500	72,0069	72,4900	72,0996	72,9500	72,2611	71,5300	70,6613	71,2700	70,5593
JA93	57,9800	57,5967	59,1600	58,8062	59,6500	59,2159	60,2200	59,5990	58,0200	57,2458	57,5500	56,9047
JB93	29,5200	29,3296	32,4400	32,2423	31,7200	31,4608	32,1600	31,7817	30,7400	30,2742	32,3300	31,9154
JC93	9,7900	9,7638	11,7400	11,6855	11,2200	11,1294	11,5100	11,3801	10,5300	10,3694	11,6200	11,4739
JD93	2,1510	2,1514	3,5300	3,5375	3,5900	3,5885	3,6900	3,6851	3,6000	3,6039	4,6200	4,6194
JE93	0,5450	0,5454	1,0730	1,0723	1,0940	1,0923	1,1340	1,1320	1,1000	1,0975	1,5450	1,5413
JF93	0,1625	0,1622	0,3750	0,3743	0,3830	0,3831	0,4010	0,4003	0,3860	0,3857	0,5880	0,5873
JG93	0,0509	0,0509	0,1365	0,1363	0,1404	0,1400	0,1482	0,1480	0,1417	0,1413	0,2331	0,2326

	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$
a1	1,00026	0,99739	1,00247	0,99957	0,99965	0,99719	0,99872	0,99361	1,00136	0,99102	1,00004	0,99315
a0	-0,00006	-0,05117	-0,00169	-0,09603	-0,00042	-0,09382	-0,00021	-0,08883	-0,00160	-0,09410	-0,00147	-0,09653
Correlação	1,00000	1,00000	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	0,99999
Sy/x	0,00032	0,11634	0,00150	0,16514	0,00082	0,15654	0,00026	0,16583	0,00196	0,17430	0,00189	0,16888

A validação das retas de calibração são feitas do mesmo modo que em **7.2.4.1**.

A tabela anterior mostra que as curvas de calibração apresentadas são válidas e portanto podem ser usadas na calibração das amostras de tamanho standard.

A **Tabela 7-38** apresenta os valores absolutos do erro normalizado de forma a avaliar a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório em relação ao valor de referência dado pelo certificado de calibração.

Tabela 7-38 - Erro normalizado dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, nos dias 2013-03-27 e 2013-03-28.

λ / nm	E_n								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,18	0,08	0,54	0,26	0,29	0,00	0,01	0,00	0,00
450	0,20	0,02	0,51	0,31	0,21	0,00	0,05	0,00	0,03
500	0,42	0,24	0,59	0,30	0,16	0,00	0,03	0,01	0,00
550	0,48	0,35	0,49	0,33	0,14	0,00	0,01	0,00	0,00
600	0,22	0,20	0,34	0,34	0,12	0,01	0,07	0,01	0,03
650	0,33	0,28	0,44	0,36	0,13	0,01	0,05	0,01	0,02

Desta tabela verifica-se que todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1. Com isto, conclui-se que os resultados (valores do fator de transmissão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelo laboratório são compatíveis com os valores de referência.

7.5.1.2 Certificação de filtros

Em seguida procedeu-se à certificação dos 3 filtros para os fatores de transmissão, F2, F3 e F4, com o espectrofotómetro Cary 5E para os comprimentos de onda 440 nm; 465 nm; 546 nm; 590 nm e 635 nm.

O registo de dados é feito da mesma forma e com os mesmos parâmetros que nos filtros padrão.

Os dados adquiridos são posteriormente tratados na folha de excel, da mesma forma que em **7.2.3.1**.

Seguindo a metodologia GUM para o modelo de cálculo do erro da grandeza de saída e com as retas de calibração obtidas na **Tabela 7-37** procedeu-se à correção dos valores lidos dos fatores de transmissão pelo espectrofotómetro Cary 5E, assim como a respetiva incerteza expandida, da mesma forma que em **7.2.5**.

Tabela 7-39 - $T_v(\lambda)$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras F2, F3 e F4, nos dias 2013-03-27 e 2013-03-28.

λ / nm	Filtro F2		Filtro F3		Filtro F4	
	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %
440	53,54	0,21	31,52	0,16	10,37	0,20
465	57,31	0,38	34,69	0,19	12,18	0,20
546	57,07	0,15	33,17	0,15	11,58	0,20
590	54,82	0,33	30,38	0,19	10,60	0,21
635	54,76	0,20	31,31	0,17	11,74	0,20

7.5.2 Certificação de amostras de tamanho diferente da standard

7.5.2.1 Suporte para amostras

Foi montado, no Cary 5E, um suporte para colocação da amostra sólida de tamanho diferente da standard, conforme o esquema abaixo. A amostra (2) é, primeiramente, fixada no meio de duas placas (2b e 2c) com a ajuda de dois pins (2a) e só depois se coloca o suporte no compartimento das amostras do espectrofotómetro.

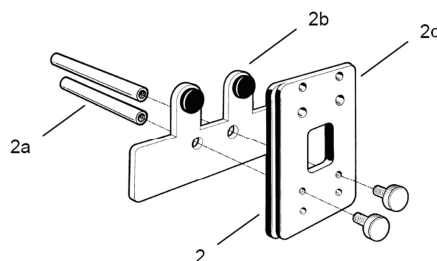


Figura 7-16 - Esquema do suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard.

Este acessório é utilizado para realização das leituras em fatores de transmissão e é instalado no compartimento das amostras do espectrofotómetro, substituindo o suporte das amostras de tamanho standard.



Figura 7-17 - Suporte para amostras sólidas com tamanhos diferentes do tamanho standard.

7.5.2.2 Otimização do tamanho do feixe – Leitura do fator de transmissão para a amostra MEL Y2

Fez-se o mesmo procedimento que em 7.3.5 de modo a obter um tamanho do feixe otimizado.

A aquisição dos dados foi efetuada através da aplicação *Advanced Reads* do programa informático do espectrofotómetro.

As leituras foram efetuadas para 6 posições diferentes, 0,+1,+2,+3,+4 e +5, das 4 posições da amostra (garantia de medição no centro da amostra), de forma a encontrar o melhor feixe.

A **Figura 7-18** mostra as 6 posições usadas, 0,+1,+2,+3,+4 e +5, para o suporte da amostra.



Figura 7-18 - Diferentes posições do suporte da amostra, 0, +1,+2,+3,+4 e +5.

Os dados adquiridos pela aplicação *Advanced Reads* do programa informático permitiram a visualização dos dados representados pela **Figura 7-19**, onde foram lidos os valores do fator de transmissão em função do comprimento de onda, para as 6 posições, 0, +1,+2,+3,+4 e +5, nas 4 posições da amostra.

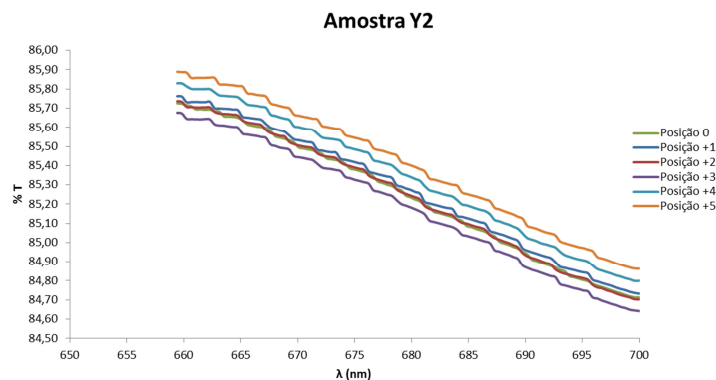


Figura 7-19 - Valores do fator de transmissão, da amostra MEL Y2, em função do comprimento de onda, para as posições, 0, +1,+2,+3,+4,+5 e +6, nas 4 posições da amostra.

A **Figura 7-19** mostra que a posição (+5) é a que proporciona um melhor feixe, pois apresenta os valores mais próximos do fator de transmissão igual a 90 %.

A figura seguinte mostra visualmente a configuração do feixe nesta posição, tamanho do feixe otimizado.

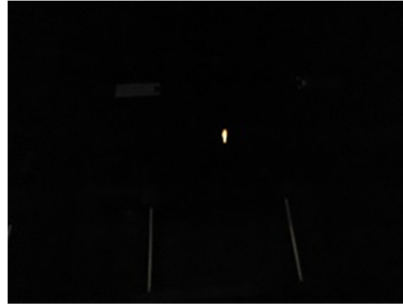


Figura 7-20 - Feixe de luz para a posição (+5).

7.5.2.3 Calibração do Espectrofotómetro

Encontrada a posição da otimização do tamanho do feixe, posição (+5), prosseguiu-se com as leituras do fator de transmissão dos padrões, AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, na zona do visível, para a construção da reta de calibração.

A aquisição dos dados foi efetuada através do programa informático do espectrofotómetro. As medições foram feitas na zona espectral visível, entre [400 nm; 700 nm]; foram feitos 5 ciclos de leituras; o detetor fotomultiplicador operou com um tempo de resposta de 0,80 s e o tamanho da fenda foi de 1nm, ou seja, os mesmos parâmetros utilizados no Lambda 950.

As leituras dos padrões foram efetuadas para a posição correspondente à otimização do feixe, posição (+5). Este procedimento foi repetido 4 vezes, correspondentes a 4 posições da amostra, de modo a garantir que a medição seja feita no centro da amostra.

Após a recolha de dados por este programa informático, estes são introduzidos e tratados num ficheiro Excel, do mesmo modo que em **7.2.3.1**. Os parâmetros deste espectrofotómetro são ligeiramente diferentes dos parâmetros do Lambda 950. Tais diferenças estão explicitas no **Anexo A 2**.

A **Tabela 7-40** mostra os valores de referência (valores que se encontram no certificado do NPL) do fator de transmissão dos filtros padrão, assim como os valores lidos pelo espectrofotómetro Cary 5E. Exibe também os parâmetros da reta de calibração e o desvio-padrão residual.

Tabela 7-40 - Valores de referência (certificado) e valores lidos do fator de transmissão dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06 e respetivos termos das retas de calibração, nos dias 2013-08-29 e 2013-09-02.

λ / nm	400		450		500		550		600		650		700	
	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %	T_r / %	T_l / %
AG06	92,9500	92,8485	93,0600	92,9998	93,1500	93,0861	93,2200	93,1245	93,2800	93,1867	93,2900	93,2163	93,3500	93,2528
AH06	64,7500	65,0875	64,7100	64,9474	64,4900	64,6670	64,3500	64,4481	64,2800	64,3710	64,3000	64,3694	64,3900	64,4433
AJ06	34,9400	35,1776	33,6000	33,7985	32,5000	32,6535	31,8400	31,9745	31,4300	31,5384	31,0500	31,1536	30,7400	30,8301
AK06	9,8300	9,8017	8,9800	8,9561	8,4600	8,4474	8,3400	8,3283	8,3400	8,3330	8,3100	8,3079	8,2800	8,2786
AL06	3,6170	3,7200	3,3070	3,3883	3,1030	3,1714	2,9900	3,0533	2,8970	2,9483	2,8100	2,8531	2,7560	2,7926
AM06	1,1050	1,0804	1,0160	0,9963	0,9710	0,9536	0,9560	0,9410	0,9430	0,9318	0,9340	0,9242	0,9370	0,9293
	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$	$T < 10\%$	$T > 10\%$
a1	0,99564	0,99946	0,99605	0,99965	0,99759	0,99945	0,99751	0,99889	0,99814	0,99894	0,99895	0,99904	0,99905	0,99879
a0	0,03785	0,13851	0,03009	0,10548	0,02285	0,09092	0,02238	0,08636	0,01856	0,07690	0,01461	0,07148	0,01298	0,07086
Correlação	0,99987	0,99998	0,99990	0,99999	0,99992	0,99999	0,99994	1,00000	0,99996	1,00000	0,99997	1,00000	0,99998	1,00000
Sy/x	0,10202	0,25570	0,08104	0,18509	0,06691	0,14451	0,06121	0,11813	0,04838	0,10414	0,03996	0,08595	0,03350	0,08290

A validação das retas de calibração são feitas do mesmo modo que em **7.2.4.1**.

A tabela anterior mostra que as retas de calibração apresentadas são válidas e portanto podem ser usadas na calibração das amostras de tamanho diferente da standard.

A **Tabela 7-41** apresenta os valores absolutos do erro normalizado de forma a avaliar a compatibilidade dos resultados das medições do laboratório em relação ao valor de referência dado pelo certificado de calibração.

Tabela 7-41 - Erro normalizado dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06, nos dias 2013-08-29 e 2013-09-02.

λ / nm	E_n					
	AG06	AH06	AJ06	AK06	AL06	AM06
400	0,33	0,60	0,33	0,10	0,48	0,31
450	0,27	0,45	0,25	0,10	0,43	0,29
500	0,23	0,39	0,30	0,09	0,39	0,27
550	0,18	0,28	0,33	0,08	0,38	0,26
600	0,17	0,28	0,27	0,07	0,32	0,24
650	0,06	0,27	0,31	0,06	0,28	0,21
700	0,19	0,15	0,21	0,05	0,25	0,18

Desta tabela verifica-se que todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1. Com isto, conclui-se que os resultados (valores do fator de transmissão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelo laboratório são compatíveis com os valores de referência, tal como descrito em **6.2**.

7.5.2.4 Certificação de filtros

Em seguida procedeu-se à certificação dos 3 filtros usados em **7.3.7** - MEL R2, MEL G2 e MEL B2, com o espectrofotómetro Cary 5E, no intervalo de [400 nm; 700 nm].

O registo de dados é feito da mesma forma e com os mesmos parâmetros que nos filtros padrão.

Os dados adquiridos são posteriormente tratados numa folha excel, da mesma forma que em **7.2.3.1**.

Seguindo a metodologia GUM para o modelo de cálculo do erro da grandeza de saída e com as retas de calibração obtidas na **Tabela 7-40** procedeu-se à correção dos valores lidos dos fatores de transmissão pelo espectrofotómetro Cary 5E, assim como a respetiva incerteza expandida, da mesma forma que em **7.2.5**.

Tabela 7-42 - $T_v(\lambda)$ e respetiva incerteza expandida, para as amostras MEL R2, MEL G2 e MEL B2, nos dias 2013-08-30 e 2013-09-02.

λ / nm	MEL R2		MEL G2		MEL B2	
	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %	T_v / %	$U_{exp.}$ / %
400	22,51	0,35	-0,038	0,19	17,98	0,38
420	10,95	0,42	-0,038	0,19	29,53	0,32
440	1,73	0,12	-0,013	0,16	43,85	0,23
450	0,45	0,15	0,22	0,16	47,13	0,22
470	-0,0034	0,16	9,23	0,24	41,27	0,24
490	-0,021	0,13	37,02	0,30	28,73	0,21
500	-0,022	0,13	48,40	0,38	22,15	0,22
520	-0,019	0,13	56,72	0,49	11,14	0,25
540	0,056	0,12	45,33	0,36	4,95	0,082
550	0,37	0,12	32,76	0,26	3,30	0,080
570	5,97	0,17	9,15	0,15	1,53	0,093
590	30,27	0,25	0,38	0,083	1,03	0,074
600	47,27	0,20	-0,0023	0,089	0,98	0,075
620	73,60	0,16	-0,019	0,089	1,16	0,073
640	84,71	0,16	-0,015	0,073	2,14	0,053
650	86,92	0,16	-0,015	0,073	3,36	0,063
670	88,42	0,18	-0,013	0,073	9,20	0,13
690	88,46	0,17	0,040	0,061	24,42	0,17
700	88,46	0,19	0,11	0,061	35,25	0,17

7.5.3 Compatibilidade Metrológica dos Resultados de Medição entre os dois Instrumentos de Medição

Como foram realizados ensaios para medições em fator de transmissão, nas mesmas condições com os dois instrumentos de medição, pode-se comparar os resultados entre estes dois instrumentos.

Para verificar a compatibilidade metrologica destes instrumentos de medição foi usada a seguinte relação (adaptada da **Equação 6-4**):

$$E_n = \frac{X_{\text{Lambda}} - X_{\text{Cary}}}{\sqrt{U_{\text{Lambda}}^2 + U_{\text{Cary}}^2}} \quad \text{Equação 7-25}$$

Em que:

X_{Lambda} – valor do fator de transmissão obtido pelo espectrofotómetro Lambda 950;

X_{Cary} – valor do fator de transmissão obtido pelo espectrofotómetro Cary 5E;

U_{Lambda} – incerteza expandida do valor dado pelo espectrofotómetro Lambda 950;

U_{Cary} - incerteza expandida do valor dado pelo espectrofotómetro Cary 5E.

Se $|E_n| \leq 1$, os dois instrumentos de medição são compatíveis. Se $|E_n| > 1$, os dois instrumentos de medição não são compatíveis, isto é, os os instrumentos de medição apresentam diferenças significativas.

7.5.3.1 Padrões e Amostras de Tamanho Standard

Foi medido o fator de transmissão, com os filtros padrão e as amostras, de tamanho standard, com os dois instrumento de medição. Com os resultados do valor do fator de transmissão e respetiva incerteza expandida obtidos com o Lambda 950 e com o Cary 5E foram calculados os valores absolutos de E_n , presentes na **Tabela 7-43** e na **Tabela 7-44**.

Tabela 7-43 - E_n dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93.

λ / nm	E_n								
	HY93	HZ93	JA93	JB93	JC93	JD93	JE93	JF93	JG93
400	0,02	0,14	0,30	0,06	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
450	0,01	0,06	0,17	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
500	0,01	0,16	0,25	0,06	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00
550	0,06	0,23	0,24	0,08	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
600	0,03	0,11	0,14	0,11	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
650	0,05	0,18	0,18	0,10	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00

Tabela 7-44 - E_n das amostras F2, F3 e F4.

λ / nm	E_n		
	Filtro F2	Filtro F3	Filtro F4
440	0,40	0,13	0,06
465	0,09	0,01	0,11
546	0,32	0,24	0,16
590	0,06	0,01	0,06
635	0,11	0,00	0,06

Destas tabelas, verifica-se que todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1. Com isto, conclui-se que os resultados (valores do fator de transmissão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelos dois instrumentos são compatíveis, e portanto estes dois espectrofotómetros são compatíveis para medições de fatores de transmissão de filtros padrão e amostras de tamanho standard.

7.5.3.2 Padrões e Amostras de Tamanho Diferente da Standard

Foi também medido o fator de transmissão, com os filtros padrão e as amostras, de tamanho diferente da standard, com os dois instrumentos de medição. Com os resultados do valor do fator de transmissão e respetiva incerteza expandida obtidos com o Lambda 950 e com o Cary 5E foram calculados os valores absolutos de E_n , presentes na **Tabela 7-45** e na **Tabela 7-46**.

Tabela 7-45 - E_n dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06.

λ / nm	E_n					
	AG06	AH06	AJ06	AK06	AL06	AM06
400	0,07	0,12	0,06	0,03	0,14	0,11
450	0,12	0,19	0,07	0,04	0,13	0,12
500	0,19	0,29	0,26	0,04	0,18	0,13
550	0,24	0,38	0,37	0,04	0,18	0,13
600	0,26	0,41	0,41	0,04	0,18	0,14
650	0,16	0,48	0,45	0,03	0,17	0,13
700	0,33	0,39	0,41	0,03	0,16	0,12

Tabela 7-46 - E_n das amostras MEL R2, MEL G2 e MEL B2⁵.

λ / nm	E_n		
	MEL R2	MEL G2	MEL B2
400	2,37	0,11	1,89
420	1,21	0,11	3,02
440	1,15	0,12	5,17
450	0,23	0,02	5,55
470	0,12	1,81	4,54
490	0,18	3,28	3,05
500	0,19	3,40	2,35
520	0,18	2,52	1,30
540	0,15	1,97	1,79
550	0,08	1,56	2,31
570	1,23	1,12	0,95
590	1,80	0,12	0,74
600	2,41	0,30	0,72
620	3,09	0,31	0,98
640	2,82	0,36	2,36
650	2,56	0,37	3,07
670	1,83	0,35	2,67
690	0,68	0,28	1,96
700	0,14	0,19	1,93

⁵ As células a laranja indicam valores absolutos do erro normalizado superiores a 1.

A **Tabela 7-45** mostra que todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1, e portanto, os resultados (valores do fator de transmissão e respetivas incertezas expandidas) apresentados pelos dois instrumentos são compatíveis, logo estes dois espectrofotómetros são compatíveis para medições de fatores de transmissão de filtros padrão de tamanho diferente da standard.

A **Tabela 7-46** mostra que nem todos os valores absolutos do erro normalizado são inferiores a 1. Com efeito, observa-se que os intervalos de espectros das amostras em que o erro normalizado tem um módulo maior que 1 são onde o fator de transmissão varia muito com o comprimento de onda. Sugere-se, portanto, considerar apenas medições de valores do fator de transmissão das amostras nos intervalos espectrais onde há pouca variação com o comprimento de onda.

7.5.4 Conclusão

Fizeram-se ensaios para medições em fator de transmissão, nas mesmas condições, com dois espectrofotómetros diferentes. Concluiu-se que estes dois instrumentos de medição são metrologicamente compatíveis para medições de fatores de transmissão, quando não há grandes variações do fator de transmissão com o comprimento de onda.

Com isto, o laboratório do IPQ, pode agora ficar com um instrumento na configuração de medições do fator de transmissão e outro na configuração de medições do fator de reflexão. Apenas porque é mais fácil a colocação da esfera integrante no Lambda 950, este instrumento de medição fica com a configuração para medições do fator de reflexão, enquanto o Cary 5E fica com a configuração para medições do fator de transmissão.

8 Conclusões

O presente trabalho procurou responder aos objetivos propostos que visavam essencialmente a otimização da calibração dos espectrofotómetros em fatores de transmissão/reflexão regulares, a certificação de filtros em fatores de transmissão regular e de cerâmicas em fatores de reflexão regulares, segundo a nova edição do VIM.

Este estudo mostrou como estabelecer a rastreabilidade metrológica dos resultados de medição ao SI, através da calibração dos espectrofotómetros com materiais de referência certificados.

As leituras do fator de transmissão/reflexão regular foram corrigidas, através de retas de calibração para este efeito e foram consideradas todas as incertezas associadas às medições realizadas. Os cálculos destas incertezas foram feitos com base no guia internacional de estimativa da incerteza de medição, o GUM.

A validação do modelo de calibração foi feita com base no cálculo do coeficiente de correlação e do desvio-padrão residual. A exatidão da metodologia usada foi avaliada através do erro normalizado, introduzido na norma ISO/IEC 17043, de forma a avaliar a compatibilidade dos resultados das medições com a metodologia utilizada em relação a valores de referência.

Foi efetuada uma comparação dos resultados de medição de fator de transmissão, entre dois espectrofotómetros e concluiu-se que estes dois instrumentos de medição são metrologicamente compatíveis tanto para amostras de tamanho standard, como para amostras de tamanho diferente da standard. Este estudo permitiu facilitar o dia-a-dia do analista, na medida em que sugere a utilização de um espectrofotómetro para medições de fator de transmissão (Cary 5E) e outro para medições de fator de reflexão (Lambda 950).

Trabalhos futuros podem ser ampliados ao estudo de outras configurações de medição dos fatores de transmissão e de reflexão. Particularmente, a medição do brilho e a consequente calibração de medidores de brilho, são atividades do seguimento lógico deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Violante, “Calibração de filtros de factor de transmissão e reflexão por espectrofotómetros,” Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, Almada, 2011.
- [2] “Decreto-Lei n.º 140/2004 de 8 de junho”.
- [3] [Online]. Available: <http://www.ipq.pt/>. [Acedido em março 2013].
- [4] “Decreto-Lei n.º 71/2012 de 21 de março”.
- [5] O. Soares, Colorimetria Aplicada e Industrial, Porto: CETO - Centro de Ciências e Tecnologias Ópticas, 1993.
- [6] “IEC 60050 - International Electrotechnical Commission - chapter 845: Lighting,” 1987. [Online]. Available: <http://www.electropedia.org/iev/iev.nsf/index?openform&part=845>. [Acedido em 2013].
- [7] J. Zwinkels, “Colour-measuring instruments and their calibration,” vol. 16, pp. 163-171, 1996.
- [8] J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes e M. Tomas, Vogel: Análise Química Quantitativa, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- [9] [Online]. Available: <http://94fordham.wikispaces.com/Electro+Magnetic+Spectrum+and+light>. [Acedido em janeiro 2014].
- [10] C. Bertolini, “Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro,” Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2010.
- [11] [Online]. Available: <http://cbernardo-cordigital.blogspot.pt/2011/01/o-olho-e-visao-de-cor.html>. [Acedido em maio 2013].
- [12] [Online]. Available: <http://www.infoescola.com/visao/retina/>. [Acedido em maio 2013].
- [13] J. Schanda, Colorimetry: Understanding the CIE System, 1 st ed., University of Pannonia, Hungary: John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2007.
- [14] L. Eusébio, “Procedimento Técnico de Calibração de Filtros com Espectrofotómetro Padrão,” Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2007.

- [15] “GEFAA,” [Online]. Available: <http://auppg.wordpress.com/espectroscopia-de-ufos/>. [Acedido em 19 Fevereiro 2013].
- [16] D.A.Skoog, F.J.Holler e T.A.Nieman, *Princípios de Análise Experimental*, 5ª Edição ed., Porto Alegre: Bookman, 1998.
- [17] PerkinElmer, “User’s Guide: 150 mm Integrating sphere reflectance Accessory,” Perkin Elmer, 2014.
- [18] O. Pellegrino e L. Eusébio, “Calibrações em Espectrofotometria no IPQ,” em *Metrologia e Inovação: 2ª Conferência Nacional*, Funchal, Madeira, 2007.
- [19] “ASTM E179 - Standard Guide for Selection of Geometric Conditions for Measurement of Reflection and Transmission Properties of Materials,” 1996 (Reapproved 2003).
- [20] W. Czepluch, J. Taylor, J. Campos Acosta, J. Gaudemer, T. Jaaskelainen e O. Soares, *Good Practice Guide to Surface Colour Measurements*, Luxembourg: European Commission, 2000.
- [21] J. Violante, O. Pellegrino e H. Navas, “Measurements of Regular Transmittances and Regular Reflectances at the IPQ’s Spectrophotometry Laboratory,” em *15th International Conference on Experimental Mechanics*, Porto, 2012.
- [22] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP e OIML, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements*, 2008.
- [23] INMETRO e IPQ, *Vocabulário Internacional de Metrologia, Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados*, 1ª Edição luso-brasileira ed., Caparica: ISBN 978-972-763-00-6, 2012.
- [24] IPQ, *Guia para a expressão da incerteza de Medição nos Laboratórios de Calibração*, Caparica: 2ª Edição, Novembro, 2005.
- [25] RELACRE, “Guia RELACRE 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química,” 2000.
- [26] ISO/IEC, “ISO/IEC 17043:2010(E) - Conformity assessment — General requirements for proficiency testing,” ISO, Switzerland, 2010.
- [27] “Manuais de Utilização do espectrofotómetro Cary5E (Varian) e do Lambda950 (Perkin Elmer)”.
- [28] G. B. Silva, “Colorimetria – Propagação de Erros e cálculo da Incerteza de Medição nos Resultados Espectrofotométricos,” Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

- [29] International Organization for Standardization, "ISO 13528:2005(E) - Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons," ISO, Switzerland, 2005.
- [30] NPL, "Certificate of Calibration: A Set of 4 Reflectance Standards BN97," National Physical Laboratory, Teddington, London, 2008.
- [31] NPL, "Certificate of Calibration: Glossy Black Reflectance Standard HV93," National Physical Laboratory, Teddington, London, 2006.
- [32] NPL, "Certificate of Calibration: Glossy White Reflectance Standard HX93," National Physical Laboratory, Teddington, London, 2006.
- [33] NPL, "Certificate of Calibration: One Set of Glossy Ceramic Colour Standards HT93," National Physical Laboratory, Teddington, London, 2006.
- [34] NPL, "Certificate of Calibration: Six Neutral Density Metal on Silica Filters AG06, AH06, AJ06, AK06, AI06 and AM06," National Physical Laboratory, Teddington, London, 2006.
- [35] NPL, "Certificate of Calibration: Nine Neutral Density Glass Filters HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 and JG93," National Physical Laboratory, Teddington, London, 2009.
- [36] O. Soares e J. Costa, "Spectrophotometers Intercomparison for Spectrocolorimetric Scale Harmonization," *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, n.º 12, pp. 4471-4481, 1999.
- [37] IPQ, "Procedimento Técnico: Calibração de Espectrofotómetro Padrão Lambda 950 da PerkinElmer para factores de transmissão regular," Caparica, 2008.
- [38] IPQ, "Procedimento Técnico: Calibração de factores de transmissão regular," Caparica, 2008.
- [39] IPQ, "Procedimento Técnico: Calibração de espectrofotómetro padrão Lambda 950 da PerkinElmer para factores de reflectância," 2011, Caparica.
- [40] Hoffman engineering, "M.E.L. Chromaticity Reference Filters Model: CF-35," Hoffman Engineering Corporation, Stamford, Connecticut, 1988.
- [41] RELACRE, "Guia RELACRE 3 - Validação de Resultados em Laboratórios Químicos," 1996.

Anexos

Anexo A – Espectrofotómetros

Anexo A 1 - Especificações técnicas dos espectrofotómetros.

Espectrofotómetro	Cary 5E - Varian	Lambda 950 - Perkin Emer
Monocromador	Duplo	Duplo
Sistema ótico	Rede plana de 70 x 45 mm: UV/Vis com 120 linhas / mm blazeadas a 250 nm ; NIR: 300 linhas/nm blazeadas a 1192 nm. Montagem tipo Littrow.	Rede holográfica: UV-Vis com 1440 linhas / mm blazeadas a 240 nm ; NIR: 360 linhas / mm blazeadas a 1100 nm. Montagem tipo Littrow.
Sistema de separação de feixe	Chopper (30Hz)	Chopper (46+Hz, Ciclo: escuro/amostra/escuro/referência)
Detetor	Fotomultiplicador R928 para UV-Vis; Detetor de PbS para NIR	Fotomultiplicador R6872 para UV-Vis; Detetor de PbS para NIR
Fonte de radiação	Lâmpadas: Tunsténio-Halogénio para Vis; Deutério para UV	Lâmpadas: Tunsténio-Halogénio para Vis; Deutério para UV
Alcance em λ	175 nm – 3300 nm	175 nm – 3300 nm
Resolução em λ:	UV-Vis <0,05 nm NIR *	$\leq 0,05$ nm $\leq 0,20$ nm
Exatidão em λ:	UV-Vis $\pm 0,1$ nm NIR $\pm 0,4$ nm	$\pm 0,080$ nm $\pm 0,300$ nm
Exatidão fotométrica:	$\pm 0,0003$ A para 0,3 A $\pm 0,0006$ A para 1 A	$\pm 0,0003$ A para 0,5 A $\pm 0,0006$ A para 1 A
Linearidade fotométrica:	UV/Vis: 1,0 A $\pm 0,001$ A 2,0 A $\pm 0,0018$ A 3,0 A $\pm 0,0081$ A NIR: 1,0 A $\pm 0,0015$ A 2,0 A $\pm 0,007$ A	$\pm 0,0060$ A $\pm 0,0170$ A $\pm 0,0200$ A * *
Luz parasita:	220 nm $\leq 0,00008$ % T 370 nm $\leq 0,00008$ % T 1420 nm $\leq 0,00045$ % T 2365 nm $\leq 0,00050$ % T	$\leq 0,00007$ % T $\leq 0,00007$ % T $\leq 0,00040$ % T $\leq 0,00050$ % T
Reprodutibilidade em λ:	UV-Vis <0,025 nm NIR <0,1 nm	$\leq 0,020$ nm $\leq 0,080$ nm
Largura de banda espectral	UV/Vis 0,01nm - 5 nm NIR 0,04 nm - 20 nm	0,05nm - 5 nm 0,20 nm - 20 nm
Tempo de resposta detetor	0,033 s a 999 s	0,04 s a 10 s
Velocidade máxima varrimento	UV/Vis 2000 nm / min NIR 8000 nm / min	* *
Ciclos /Repetições	999	*
Compartmento das Amostras (WxDxH)	160 mm x 433 mm x 215 mm	200 mm x 300 mm x 220 mm
Dimensões (WxDxH)	1000 mm x 340 mm x 650 mm	1020 mm x 740 mm x 300 mm
Peso	90 kg	77 kg
Digital I/O	*	RS 232 C
Feixe de luz	190,5 mm de separação do feixe	90 mm acima do plano de base, 120 mm de separação do feixe, 3mm - 12 mm de largura de feixe
Requisitos de funcionamento:	Potência 100/120/220/240 V AC, 50/60 Hz; 500 VA Temperatura 10 °C – 35 °C Humidade relativa 8 - 80 %	90 V AC - 250 V AC, 50/60 Hz; 250 VA 10 °C – 35 °C 10 - 70 %

*não estava definido nas especificações técnicas do fabricante.

Anexo A 2 - Parametriação dos espectrofotómetros.

Cary 5E - Varian			Lambda 950 - Perkin Elmer		
Componentes da incerteza devidas ao espectrofotómetro, i.e. $u_B(T_i)$					
1. Componente da incerteza devida a λ:					
Região espectral:			Região espectral:		
	UV/Vis	distribuição		UV/Vis	distribuição
Resolução / nm:	0,05	retangular	Resolução / nm:	0,05	retangular
Exatidão / nm	0,100	retangular	Exatidão / nm	0,080	retangular
Reprodutibilidade / nm:	0,025	gaussiana	Reprodutibilidade / nm:	0,020	gaussiana
2. Componentes fotométricos:					
2.a. Exatidão fotométrica					
<i>A</i>	Exatidão	distribuição	<i>A</i>	Exatidão	distribuição
1	0,0006	retangular	1	0,0006	retangular
0,65	0,0006	retangular	0,75	0,0006	retangular
0,3	0,0003	retangular	0,5	0,0003	retangular
2.b. Não linearidade					
Região espectral:			Região espectral:		
<i>A</i>	Exatidão	distribuição	<i>A</i>	Exatidão	distribuição
3	0,0081	retangular	3	0,0200	retangular
2,5	0,0081	retangular	2,5	0,0200	retangular
2	0,0018	retangular	2	0,0170	retangular
1,5	0,0018	retangular	1,5	0,0170	retangular
1	0,0010	retangular	1	0,0060	retangular
2.c. Luz parasita					
λ / nm	<i>S</i> (T%)	distribuição	λ / nm	<i>S</i> (T%)	distribuição
370	0,00008	retangular	370	0,00007	retangular
895	0,00045	retangular	895	0,00040	retangular
1420	0,00045	retangular	1420	0,00040	retangular
1892,5	0,00050	retangular	1892,5	0,00050	retangular
2365	0,00050	retangular	2365	0,00050	retangular

Anexo B – Valores certificados pelo NPL

Anexo B 1 - Fator de transmissão dos filtros padrão HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93.

	λ / nm	% T	D	$\pm D$
HY93	400	91,19	0,0400	0,0010
	450	91,26	0,0397	0,0010
	500	91,30	0,0395	0,0010
	550	91,36	0,0393	0,0009
	600	91,39	0,0391	0,0009
	650	91,44	0,0389	0,0009
HZ93	400	71,38	0,1464	0,0010
	450	72,15	0,1418	0,0010
	500	72,49	0,1397	0,0010
	550	72,95	0,1369	0,0010
	600	71,53	0,1455	0,0010
	650	71,27	0,1471	0,0010
JA93	400	57,98	0,2367	0,0010
	450	59,16	0,2280	0,0009
	500	59,65	0,2244	0,0009
	550	60,22	0,2202	0,0009
	600	58,02	0,2365	0,0010
	650	57,55	0,2400	0,0010
JB93	400	29,52	0,5300	0,0015
	450	32,44	0,4889	0,0014
	500	31,72	0,4986	0,0014
	550	32,16	0,4927	0,0014
	600	30,74	0,5123	0,0014
	650	32,33	0,4904	0,0014
JC93	400	9,79	1,0092	0,0022
	450	11,74	0,9304	0,0020
	500	11,22	0,9501	0,0020
	550	11,51	0,9389	0,0020
	600	10,53	0,9777	0,0021
	650	11,62	0,9347	0,0020
JD93	400	2,151	1,6674	0,0027
	450	3,53	1,4518	0,0025
	500	3,59	1,4454	0,0025
	550	3,69	1,4335	0,0024
	600	3,60	1,4431	0,0025
	650	4,62	1,3351	0,0023
JE93	400	0,545	2,2633	0,0045
	450	1,073	1,9694	0,0031
	500	1,094	1,9610	0,0030
	550	1,134	1,9453	0,0030
	600	1,100	1,9585	0,0030
	650	1,545	1,8111	0,0028
JF93	400	0,1625	2,7892	0,0047
	450	0,375	2,4260	0,0034
	500	0,383	2,4163	0,0033
	550	0,401	2,3965	0,0033
	600	0,386	2,4130	0,0033
	650	0,588	2,2308	0,0030
JG93	400	0,0509	3,2931	0,0050
	450	0,1365	2,8647	0,0037
	500	0,1404	2,8525	0,0036
	550	0,1482	2,8291	0,0035
	600	0,1417	2,8486	0,0036
	650	0,2331	2,6324	0,0033

Anexo B 2 - Fator de transmissão dos filtros padrão AG06, AH06, AJ06, AK06, AL06 e AM06.

	λ / nm	% T	D	$\pm D$
AG06	400	92,95	0,0318	0,0009
	450	93,06	0,0312	0,0009
	500	93,15	0,0308	0,0009
	550	93,22	0,0305	0,0009
	600	93,28	0,0302	0,0009
	650	93,29	0,0302	0,0009
	700	93,35	0,0299	0,0009
AH06	400	64,75	0,1888	0,0009
	450	64,71	0,1890	0,0009
	500	64,49	0,1905	0,0009
	550	64,35	0,1914	0,0009
	600	64,28	0,1919	0,0009
	650	64,30	0,1918	0,0009
	700	64,39	0,1912	0,0009
AJ06	400	34,94	0,4566	0,0013
	450	33,60	0,4736	0,0013
	500	32,50	0,4881	0,0014
	550	31,84	0,4970	0,0014
	600	31,43	0,5027	0,0014
	650	31,05	0,5079	0,0014
	700	30,74	0,5123	0,0014
AK06	400	9,83	1,0073	0,0020
	450	8,98	1,0467	0,0020
	500	8,46	1,0726	0,0020
	550	8,34	1,0791	0,0020
	600	8,34	1,0788	0,0020
	650	8,31	1,0802	0,0020
	700	8,28	1,0821	0,0021
AL06	400	3,617	1,4417	0,0023
	450	3,307	1,4805	0,0024
	500	3,103	1,5082	0,0024
	550	2,990	1,5243	0,0024
	600	2,897	1,5381	0,0024
	650	2,810	1,5513	0,0024
	700	2,756	1,5597	0,0025
AM06	400	1,105	1,9567	0,0027
	450	1,016	1,9930	0,0028
	500	0,971	2,0130	0,0028
	550	0,956	2,0196	0,0028
	600	0,943	2,0253	0,0028
	650	0,934	2,0297	0,0028
	700	0,937	2,0283	0,0028

Anexo B 3 – Fator de reflexão da placa de cerâmica padrão Glossy White BN97.

	λ / nm	% R	($\pm \Delta R$) %
GLOSSY WHITE BN97	400	81,27	1,10
	450	87,45	0,53
	500	90,18	0,53
	550	90,51	0,53
	600	90,10	0,53
	650	90,27	0,53
	700	90,99	0,37

Anexo B 4 – Fator de reflexão da placa de cerâmica padrão Glossy White HX97.

	λ / nm	% R	($\pm \Delta R$) %
GLOSSY WHITE HX97	400	86,60	0,0060
	450	89,08	0,0060
	500	90,25	0,004
	550	90,72	0,004
	600	90,53	0,004
	650	90,79	0,004
	700	91,32	0,004

Anexo B 5 – Fator de reflexão da placa de cerâmica padrão Glossy Black HX93.

	λ / nm	% R	($\pm \Delta R$) %
GLOSSY BLACK HV93	400	5,50	0,0060
	450	5,31	0,0060
	500	5,09	0,0060
	550	5,02	0,0060
	600	4,78	0,0060
	650	4,83	0,0060
	700	5,71	0,0060

Anexo B 6– Fator de reflexão das placas de cerâmica padrão HT93 (Pale Grey, Deep Pink, Red, Orange, Bright Yellow, Green, Cyan e Deep Blue).

	λ / nm	% R	($\pm \Delta R$) %
PALE GREY HT93	400	61,89	0,05+0,006R
	450	64,96	0,05+0,006R
	500	64,51	0,05+0,004R
	550	64,82	0,05+0,004R
	600	64,29	0,05+0,004R
	650	64,32	0,05+0,004R
	700	64,61	0,05+0,004R
DEEP PINK HT93	400	18,57	0,05+0,006R
	450	13,98	0,05+0,006R
	500	10,81	0,05+0,004R
	550	12,01	0,05+0,004R
	600	20,92	0,05+0,004R
	650	38,55	0,05+0,004R
	700	52,07	0,05+0,004R
RED HT93	400	8,18	0,05+0,006R
	450	8,00	0,05+0,006R
	500	7,92	0,05+0,004R
	550	8,63	0,05+0,004R
	600	22,45	0,05+0,004R
	650	65,73	0,05+0,004R
	700	76,34	0,05+0,004R
ORANGE HT93	400	10,14	0,05+0,006R
	450	10,26	0,05+0,006R
	500	10,58	0,05+0,004R
	550	24,01	0,05+0,004R
	600	72,00	0,05+0,004R
	650	79,66	0,05+0,004R
	700	83,02	0,05+0,004R
BRIGHT YELLOW HT93	400	6,58	0,05+0,006R
	450	8,36	0,05+0,006R
	500	32,54	0,05+0,004R
	550	72,94	0,05+0,004R
	600	79,17	0,05+0,004R
	650	82,10	0,05+0,004R
	700	83,81	0,05+0,004R
GREEN HT93	400	11,54	0,05+0,006R
	450	15,43	0,05+0,006R
	500	35,54	0,05+0,004R
	550	26,76	0,05+0,004R
	600	16,56	0,05+0,004R
	650	14,81	0,05+0,004R
	700	18,61	0,05+0,004R
CYAN HT93	400	30,20	0,05+0,006R
	450	44,67	0,05+0,006R
	500	41,50	0,05+0,004R
	550	21,04	0,05+0,004R
	600	12,40	0,05+0,004R
	650	10,97	0,05+0,004R
	700	14,01	0,05+0,004R
DEEP BLUE HT93	400	18,50	0,05+0,006R
	450	10,24	0,05+0,006R
	500	5,81	0,05+0,004R
	550	5,58	0,05+0,004R
	600	5,02	0,05+0,004R
	650	5,03	0,05+0,004R
	700	9,32	0,05+0,004R