

COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DE RESULTADOS ANALÍTICOS - - ANÁLISE DILATOMÉTRICA: UMA FERRAMENTA PARA TESTE DE MATERIAIS

Conceição Fonseca e Regina Santos do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro

RESUMO: São apresentados os princípios teóricos e de medição da Análise Dilatométrica, equipamento utilizado, modo de obtenção dos resultados de coeficiente de dilatação térmica linear, importância da análise dilatométrica, influência das condições operatórias.

Faz-se referência a formas de validação do método de Análise Dilatométrica utilizadas pelo Laboratório de Física dos Materiais (LFM) do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), nomeadamente a participação numa comparação interlaboratorial de resultados com o Dilatómetro e o levantamento das fontes de incerteza associadas a uma medição de dilatação.

Recentemente o CTCV promoveu e coordenou uma comparação interlaboratorial entre onze laboratórios do sector cerâmico que utilizam a análise dilatométrica dentre os quais o LFM do CTCV, laboratório acreditado pelo IPQ segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025. Os resultados foram tratados estatisticamente pelo CTCV de acordo com a Norma ISO 5725 - Parte 2 para a eliminação de valores suspeitos e aberrantes e cálculo da repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados; foi também calculado o Z-score de modo a determinar o desempenho de teste de cada laboratório participante.

1-INTRODUÇÃO

A *Análise Dilatométrica* é uma técnica de análise cujo *princípio de medição* consiste na quantificação das variações dimensionais que sofre um corpo de prova quando submetido a um ciclo de aquecimento definido.

A determinação da dilatação térmica tem sido realizada por diversos tipos de equipamentos dentre os quais destacamos o *Dilatómetro Óptico*, onde as variações dimensionais são acompanhadas por dispositivos ópticos e os *Dilatómetros Diferenciais*. Dentre os diversos tipos de dilatómetros os mais utilizados actualmente são os dilatómetros diferenciais, ou aqueles que possuem um sistema porta amostra constituído por um tubo que suporta o corpo de prova no interior de um forno, e um êmbolo ou haste que tem uma extremidade em contacto com o corpo de prova e transmite a variação dimensional que este experimenta, durante o aquecimento, até um transdutor localizado na extremidade oposta do êmbolo. O sistema porta amostra é complementado por um sensor de temperatura (termopar) localizado junto ao corpo de prova em ensaio.

A Figura 1 representa um esquema simplificado de um dilatómetro.

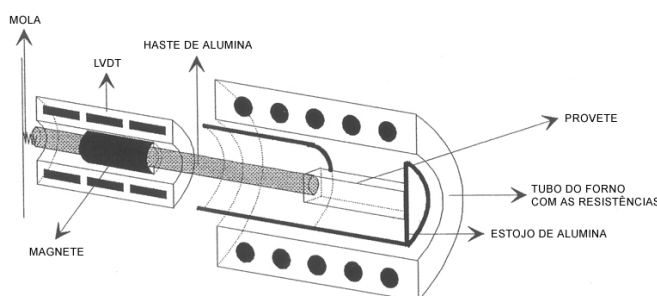


Figura 1 - Esquema de um dilatómetro

Dilatação Térmica

A *dilatação térmica* é representada geralmente por um gráfico que relaciona a variação dimensional à temperatura correspondente. Assim, a definição de dilatação térmica depende da determinação da variação dimensional, geralmente detectada por um transdutor L.V.D.T. (micro transformador diferencial) e da determinação da temperatura detectada por um termopar.

A figura 2 representa uma curva de dilatação térmica de uma argila com ciclo de aquecimento e arrefecimento, representada a cheio e a tracejado a curva derivada.

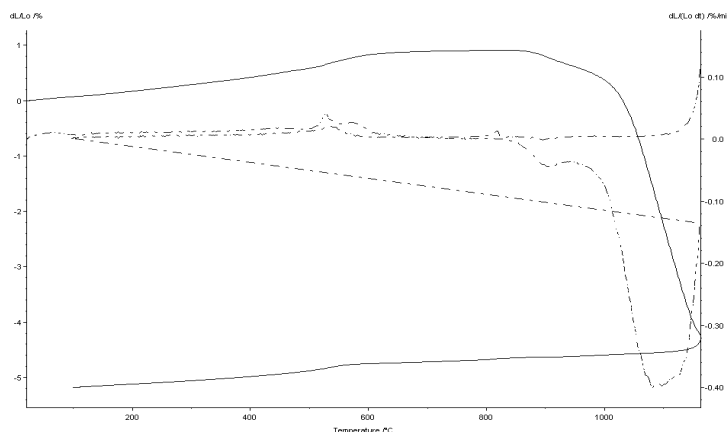


Figura 2 - Curva de Dilatação Térmica

Determinação do coeficiente de dilatação

Quando um corpo de determinado comprimento inicial, l_0 , é aquecido entre duas temperaturas T_1 e T_2 , ele geralmente dilata-se de um valor que se usa designar por Δl . O material de que o corpo é feito, pode pois ser caracterizado pela dilatação térmica linear por unidade de comprimento inicial entre duas temperaturas que se fixem.

Tal dilatação térmica linear unitária por cada grau de elevação de temperatura é conhecida por coeficiente de dilatação térmica linear e designa-se geralmente por α .

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} = \frac{\Delta l}{l_0 (T_2 - T_1)} \quad (1)$$

Compensação da dilatação do sistema porta amostras

Atendendo a que num dilatómetro o tubo porta amostras e o êmbolo ou haste em alumina ou sílica também se dilatam por aquecimento, o valor de ΔL lido tem de ser corrigido. Assim será necessário somar a ΔL a dilatação $\Delta L'$ que um provete de alumina ou sílica designado por padrão de comprimento igual a l_0 sofreria se aquecido entre a temperatura ambiente e a temperatura final. Com este fim é realizada uma calibração na qual é registada a curva de dilatação de uma amostra de alumina ou sílica, cujo comportamento de expansão dependendo da temperatura é conhecido.

Assim:

Dilatação da amostra = Valor medido + Valor de correcção

$$\alpha = \left(\frac{\Delta L}{l_0 \Delta T} \right)_{Amostra} + \left(\frac{\Delta L}{l_0 \Delta T} \right)_{Padrão} \quad (2)$$

Dilatação da amostra determinada na curva de dilatação

Valor da curva de correcção

Importância da Análise Dilatométrica

A Análise Dilatométrica das matérias primas cerâmicas fornece indicações interessantes sobre o seu comportamento ao fogo, precisando as variações das suas dimensões em função da temperatura, e a velocidade com a qual elas se produzem. Ela permite assim na maioria dos casos:

- uma identificação fácil das espécies minerais,
- o revelar das transformações alotrópicas e das reacções de estado sólido que têm lugar no decurso do aquecimento, fenómenos muito frequentemente acompanhados de um claro aumento de volume,
- obter ensinamentos preciosos para a condução óptima da cozedura de uma composição cerâmica;
- determinar a compatibilidade entre diferentes materiais quando se pretende proceder à junção destes.

Além disso, para muitos materiais as mudanças dimensionais que ocorrem durante o aquecimento e arrefecimento podem ser usadas para determinar qual a melhor utilização para o material, o tamanho e forma com que pode ser conformado, a compatibilidade com outros materiais assim como fornecer dados que podem ser usados para estabelecer as condições óptimas de processamento.

Também a dilatação ou expansão térmica dos materiais é uma propriedade que influi decisivamente na respectiva resistência ao choque térmico.

Influência das condições operatórias

Nesta técnica de análise são vários os factores que influenciam o resultado final:

- › Atmosfera do forno
- › Velocidade de aquecimento
- › Temperatura de arranque do ensaio
- › Expansão térmica do material de referência
- › Tipo de termopar
- › Elementos de aquecimento do forno

- › Tamanho do provete
- › Método de medição do provete e equipamento utilizado para a sua medição
- › Modo de preparação e maquinação do provete
- › Material do porta amostras
- › Contacto mecânico entre a amostra e a haste do dilatómetro
- › Frequência da calibração

Identificação das fontes de incerteza associadas a uma medição de dilatação

Uma medição de dilatação tem associadas várias ***fontes de incerteza*** que vão influenciar o resultado final.

- 1) Incerteza da temperatura de referência na medição da amostra
- 2) Incerteza da temperatura de trabalho na medição da amostra
- 3) Incerteza da temperatura de referência na medição da alumina ou sílica
- 4) Incerteza da temperatura de trabalho na medição da alumina ou sílica
- 5) Incerteza na medição do comprimento inicial do provete de amostra com o micrómetro
- 6) Incerteza na medição do comprimento inicial do provete de alumina ou sílica com o micrómetro
- 7) Incerteza devida à deformação linear da amostra
- 8) Incerteza devida à deformação linear da alumina ou sílica
- 9) Incerteza da deslocação do transdutor

2- DESCRIÇÃO

A comparação interlaboratorial foi efectuada em ***Dilatómetros Diferenciais***, marcas ***NETZSCH e BAHR***.

Na operação de um dilatómetro uma amostra sob a forma de um provete conformado cujo comprimento é medido com um micrómetro, é colocada num tubo suporte cerâmico, sendo posto em contacto mecânico com uma haste.

A metodologia de cálculo utilizada no tratamento dos resultados dos laboratórios participantes foi a indicada na Figura 3 (para cada parâmetro analisado) :



Figura 3 - Metodologia de cálculo

O *z-score* mede o desvio do resultado de cada laboratório a partir do valor “verdadeiro”, por comparação com um desvio padrão de referência e é dado pela expressão:

$$Z = \frac{x - X}{S} \quad (2)$$

onde:

x - valor médio dos resultados do laboratório participante

X - valor convencionado como verdadeiro (utilizou-se a média robusta dos resultados de todos os participantes, depois de eliminados os valores suspeitos e/ou aberrantes

s - desvio padrão da média dos resultados, depois de eliminados os valores suspeitos e/ou aberrantes

A interpretação para o *z-score* é a seguinte:

- | Z | ≤ 2 Resultados Satisfatórios
- 2 < | Z | ≤ 3 Resultados Questionáveis
- | Z | ≥ 3 Resultados Insatisfatórios

3- APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Os parâmetros analisados foram % de dilatação e coeficiente de dilatação térmica linear a vários intervalos de temperatura.

Por uma questão de simplificação na apresentação dos resultados, são indicados apenas os resultados individuais obtidos para os parâmetros referidos na gama de temperatura “Temp^a Amb. - 400°C”.

Tabela 1 - Parâmetro Dilatação Temp^a Amb. - 400°C (%)

Lab.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Média (x)	Desvio Padrão (s)	Intervalo	
1	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,000	0,32	0,32
2	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,004	0,25	0,26
3	0,29	0,28	0,29	0,29	0,29	0,29	0,004	0,28	0,29
4	0,30	0,30	0,30	0,32	0,31	0,31	0,009	0,30	0,32
7	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33	0,33	0,004	0,33	0,34
8	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,000	0,30	0,30
9	0,28	0,29	0,29	0,28	0,29	0,29	0,005	0,28	0,29
10	0,29	0,29	0,30	0,29	0,30	0,29	0,005	0,29	0,30
11	0,37	0,35	0,34	0,34	0,34	0,35	0,013	0,34	0,37
13	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,000	0,29	0,29
14	0,29	0,30	0,29	0,29	0,29	0,29	0,004	0,29	0,30

Média (X): 0,30

Desvio Padrão (S) : 0,024

Tabela 2 - Parâmetro Coef. Dil. Térmica Linear Temp^a Amb. - 400°C (°C⁻¹)

Lab	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Média (x)	Desvio Padrão (s)	Intervalo	
1	8,52E-06	8,46E-06	8,49E-06	8,50E-06	8,45 E-06	8,48 E-06	2,88E-08	8,45	8,52 E-06
2	6,74E-06	6,89E-06	6,95E-06	6,89E-06	6,93 E-06	6,88 E-06	8,25E-08	6,74	6,95 E-06
3	7,64E-06	7,48E-06	7,56E-06	7,56E-06	7,54 E-06	7,56 E-06	5,73E-08	7,48	7,64 E-06
4	7,94E-06	7,91E-06	7,83E-06	8,32E-06	8,28 E-06	8,06 E-06	2,27E-07	7,83	8,32 E-06
7	8,01E-06	8,30E-06	8,34E-06	8,02E-06	8,22 E-06	8,18 E-06	1,55E-07	8,01	8,34 E-06
8	7,86E-06	7,83E-06	7,86E-06	7,83E-06	7,83 E-06	7,84 E-06	1,64E-08	7,83	7,86 E-06
9	7,45E-06	7,50E-06	7,55E-06	7,44E-06	7,53 E-06	7,49 E-06	4,83E-08	7,44	7,55 E-06
10	7,75E-06	7,74E-06	7,77E-06	7,75E-06	7,77 E-06	7,76 E-06	1,34E-08	7,74	7,77 E-06
11	9,70E-06	9,26E-06	9,02E-06	9,05E-06	8,90 E-06	9,19 E-06	3,15E-07	8,90	9,70 E-06
13	7,62E-06	7,65E-06	7,79E-06	7,66E-06	7,83 E-06	7,71 E-06	9,35E-08	7,62	7,83 E-06
14	7,82E-06	7,84E-06	7,75E-06	7,82E-06	7,78 E-06	7,80 E-06	3,63E-08	7,75	7,84 E-06

Média (X): 7,90E06

Desvio Padrão (S) : 5,91E-07

3.1. Eliminação de valores suspeitos e/ou aberrantes

A eliminação dos valores suspeitos e aberrantes, valores que se afastam dos valores observados, foi levada a cabo por aplicação do teste de Cochran às variâncias e por aplicação do teste de Grubbs simples às médias das células. A aplicação dos testes de Cochran e de Grubbs conduziu à eliminação dos valores suspeitos e aberrantes apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Valores suspeitos e aberrantes - Teste de Cochran (aplicado às variâncias)

Parâmetro Medido	Resultado Suspeito	NIL - Nº ID Lab.	Resultado Aberrante	NIL - Nº ID Lab.
Dilatação Ta-100°C (%)	-	-	1**, 1**, 1**	Lab. 2,10,11
Dilatação Ta-300°C (%)	-	-	1**	Lab. 11
Dilatação Ta-400°C (%)	-	-	1**, 1**	Lab. 4,11
Dilatação Ta-500°C (%)	-	-	1**, 1**	Lab. 4,11
Dilatação Ta-600°C (%)	-	-	1**, 1**	Lab. 4,11
Dilatação Ta-1000°C (%)	1*, 1*,1*,1*	Lab. 2, 9, 11,14	-	-
Coefic. Dil. Ta-100°C (°C ⁻¹)	1*, 1*,1*	Lab. 2,3,4	1**, 1**, 1**	Lab. 7,11,13
Coefic. Dil. Ta-300°C (°C ⁻¹)	1*, 1*	Lab. 2,13	1**, 1**, 1**	Lab. 4,7,11
Coefic. Dil. Ta-400°C (°C ⁻¹)	-	-	1**, 1**, 1**	Lab. 4,7,11
Coefic. Dil. Ta-500°C (°C ⁻¹)	-	-	1**, 1**	Lab. 4,11
Coefic. Dil. Ta-600°C (°C ⁻¹)	1*	Lab. 7	1**, 1**	Lab. 4,11
Coefic. Dil. Ta-1000°C (°C ⁻¹)	1*, 1*,1*	Lab. 2,9,14	1**, 1**	Lab. 4,11

Tabela 4 - Valores suspeitos e aberrantes - Teste de Grubbs Simples (aplicado às médias das células)

Parâmetro Medido	Resultado Suspeito	NIL - Nº ID Lab.	Resultado Aberrante	NIL - Nº ID Lab.
Dilatação Ta-100°C (%)	-	-	-	-
Dilatação Ta-300°C (%)	-	-	-	-
Dilatação Ta-400°C (%)	-	-	-	-
Dilatação Ta-500°C (%)	-	-	-	-
Dilatação Ta-600°C (%)	-	-	-	-
Dilatação Ta-1000°C (%)	-	-	-	-
Coefic. Dil. Ta-100°C (°C ⁻¹)	-	-	-	-
Coefic. Dil. Ta-300°C (°C ⁻¹)	-	-	-	-
Coefic. Dil. Ta-400°C (°C ⁻¹)	-	-	-	-
Coefic. Dil. Ta-500°C (°C ⁻¹)	-	-	-	-
Coefic. Dil. Ta-600°C (°C ⁻¹)	1*	Lab. 1	-	-
Coefic. Dil. Ta-1000°C (°C ⁻¹)	-	-	-	-

NOTA: Os resultados suspeitos e aberrantes foram retidos nos cálculos subsequentes.

1*, 1** - Resultados estatisticamente incorrectos

Ta - Temperatura Ambiente

3.2. Cálculo da Repetibilidade e da Reprodutibilidade

Os valores da repetibilidade (r) e da reprodutibilidade (R) constam da Tabela 5.

Tabela 5 - Repetibilidade e Reprodutibilidade

Parâmetro Medido	s ² _r	s ² _L	s ² _R	r	R
Dilatação Ta-100°C (%)	2,17E-19	1,14E-04	1,14E-04	0,00	0,03
Dilatação Ta-300°C (%)	1,20E-05	4,95E-04	5,07E-04	0,01	0,06
Dilatação Ta-400°C (%)	1,56E-05	4,41E-04	4,56E-04	0,01	0,06
Dilatação Ta-500°C (%)	1,22E-05	4,18E-04	4,30E-04	0,01	0,06
Dilatação Ta-600°C (%)	1,33E-05	2,84E-04	2,98E-04	0,01	0,05
Dilatação Ta-1000°C (%)	4,00E-05	1,34E-04	1,74E-04	0,02	0,04
Coefic. Dil. Ta-100°C (°C ⁻¹)	2,80E-15	1,35E-12	1,35E-12	1,48E-07	3,25E-06
Coefic. Dil. Ta-300°C (°C ⁻¹)	1,83E-15	2,41E-13	2,43E-13	1,20E-07	1,38E-06
Coefic. Dil. Ta-400°C (°C ⁻¹)	2,97E-15	1,97E-13	2,00E-13	1,53E-07	1,25E-06
Coefic. Dil. Ta-500°C (°C ⁻¹)	2,86E-15	7,24E-14	7,52E-14	1,50E-07	7,68E-07
Coefic. Dil. Ta-600°C (°C ⁻¹)	1,70E-15	5,07E-15	6,77E-15	1,16E-07	2,30E-07
Coefic. Dil. Ta-1000°C (°C ⁻¹)	8,88E-16	1,23E-14	1,32E-14	8,34E-08	3,21E-07

Onde:

s_r^2 - Variância da Repetibilidade
 s_L^2 - Variância Interlaboratorial
 s_R^2 - Variância da Reprodutibilidade
 r - Repetibilidade
 R - Reprodutibilidade
 T_a - Temperatura Ambiente

Os valores de Repetibilidade e Reprodutibilidade apresentados foram calculados tendo por base um factor de 2,8, para $n = 2$.

3.3. Cálculo do Z - score

Os valores do z-score para os parâmetros Dilatação Temp^a Amb.- 400°C (%) e Coeficiente de Dilatação Térmica Linear Temp^a Amb. - 400°C (°C⁻¹) constam das Tabelas 6 e 7 e são representados nas Figuras 4 e 5.

Tabela 6 - Z-score - Parâmetro Dilatação Temp^a Amb.- 400°C (%)

NIL - Nº ID Laboratório	Média (\bar{x})	Desvio Padrão (s)	n_i	Z - score
Laboratório 1	0,32	0,000	5	1,00
Laboratório 2	0,26	0,004	5	- 2,00
Laboratório 3	0,29	0,004	5	- 0,50
Laboratório 4 (**)	0,31	0,009	5	0,50
Laboratório 7	0,33	0,004	5	1,50
Laboratório 8	0,30	0,000	5	0,00
Laboratório 9	0,29	0,005	5	- 0,50
Laboratório 10	0,29	0,005	5	- 0,50
Laboratório 11 (**)	0,35	0,013	5	2,50
Laboratório 13	0,29	0,000	5	- 0,50
Laboratório 14	0,29	0,004	5	- 0,50

(**) - Resultados estatisticamente incorrectos - Lab. 4, 11

Média (X): 0,30
Desvio Padrão (S): 0,020

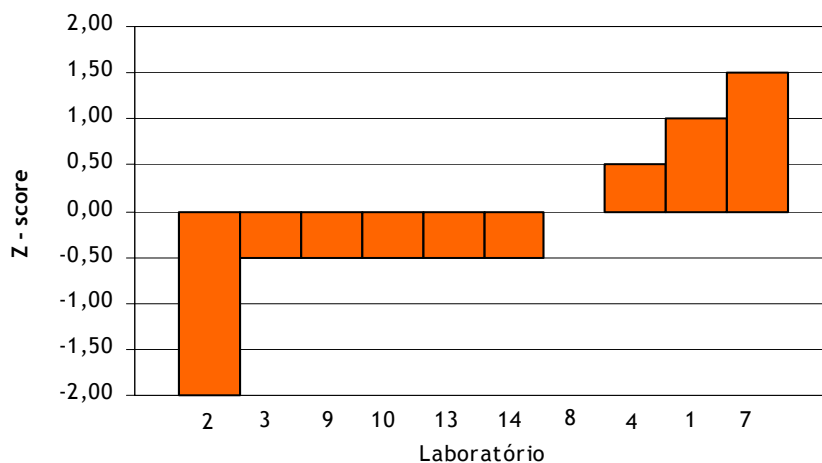


Figura 4 - Z-score - Dilatação Temp^a Amb.- 400°C (%)

Tabela 7 - Z-score - Parâmetro Coeficiente de Dilatação Térmica Linear Temp^a Amb.- 400°C (°C⁻¹)

NIL - Nº ID Laboratório	Média (\bar{x})	Desvio Padrão (s)	n_i	Z - score
Laboratório 1	8,48E-06	2,88E-08	5	1,78
Laboratório 2	6,88E-06	8,25E-08	5	- 1,82
Laboratório 3	7,56E-06	5,73E-08	5	- 0,29
Laboratório 4 (**)	8,06E-06	2,27E-07	5	0,83
Laboratório 7 (**)	8,18E-06	1,55E-07	5	1,10
Laboratório 8	7,84E-06	1,64E-08	5	0,34
Laboratório 9	7,49E-06	4,83E-08	5	- 0,45
Laboratório 10	7,76E-06	1,34E-08	5	0,16
Laboratório 11 (**)	9,19E-06	3,15E-07	5	3,38
Laboratório 13	7,71E-06	9,35E-08	5	0,04
Laboratório 14	7,80E-06	3,63E-08	5	0,25

(**) - Resultados estatisticamente incorrectos - Lab. 4, 7, 11

Média (X): 7,69E-06

Desvio Padrão (S): 4,44E-07

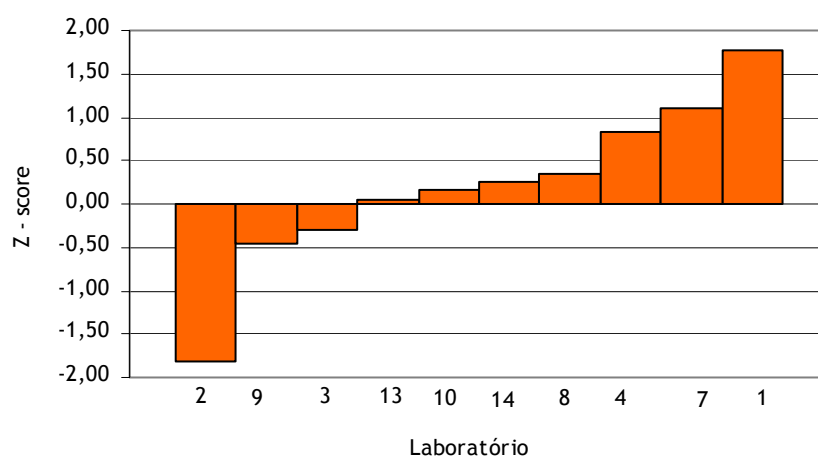


Figura 5 - Z-score - Coef. de Dil. Térmica Linear Temp^a Amb.- 400°C (°C⁻¹)

3.4. Média robusta dos resultados

Indicam-se na Tabela 8 as médias robustas dos resultados de todos os laboratórios participantes depois de eliminados os valores suspeitos e/ou aberrantes e respectivos desvios padrões, para todos os parâmetros analisados.

Tabela 8 - Média robusta e desvio padrão

Parâmetro Medido	Média (\bar{X})	Desvio Padrão (S)
Dilatação Ta-100°C (%)	0,06	0,011
Dilatação Ta-300°C (%)	0,21	0,023
Dilatação Ta-400°C (%)	0,30	0,020
Dilatação Ta-500°C (%)	0,38	0,021
Dilatação Ta-600°C (%)	0,47	0,019
Dilatação Ta-1000°C (%)	0,84	0,014
Coefic. Dil. Ta-100°C (°C ⁻¹)	6,80E-06	1,16E-06
Coefic. Dil. Ta-300°C (°C ⁻¹)	7,64E-06	4,94E-07
Coefic. Dil. Ta-400°C (°C ⁻¹)	7,69E-06	4,44E-07
Coefic. Dil. Ta-500°C (°C ⁻¹)	7,94E-06	2,69E-07
Coefic. Dil. Ta-600°C (°C ⁻¹)	8,01E-06	7,30E-08
Coefic. Dil. Ta-1000°C (°C ⁻¹)	8,66E-06	1,10E-07

4- CONCLUSÕES

- Concluiu-se que são factores relevantes pela sua influência no resultado final os seguintes:
 - A temperatura de arranque do ensaio. Verificou-se que esta temperatura foi diferente de 20°C para a grande maioria dos laboratórios, reproduzindo as condições de temperatura ambiente existente no laboratório.
 - A utilização do sistema porta amostras em alumina ou sílica e do provete utilizado para realização da calibração.
 - O tratamento dos resultados, se efectuado com correcção do porta amostras (valores teóricos da alumina ou sílica) ou com correcção com calibração (valores da calibração efectuada com o provete de alumina ou sílica).
 - A estabilização da temperatura do provete com o meio ambiente e consequente estabilização dimensional à temperatura de arranque.
- Foi utilizado nos cálculos como valor verdadeiro, a média robusta dos resultados de todos os participantes , depois de eliminados os valores suspeitos e/ou aberrantes. O valor adoptado como verdadeiro diz respeito apenas a resultados obtidos nas condições de ensaio seguidas e com a amostra utilizada.
- Os valores de Repetibilidade e Reprodutibilidade apresentados representam a Repetibilidade e a Reprodutibilidade do método de ensaio, nas condições de ensaio seguidas e com a amostra utilizada.
- A diferença absoluta entre dois resultados determinados em condições de repetibilidade não deve exceder o valor de r (repetibilidade).
- A diferença absoluta entre dois resultados determinados em condições de reprodutibilidade não deve exceder o valor de R (reprodutibilidade).
- Os resultados de alguns dos laboratórios apresentam uma má precisão (aproximação entre os resultados de medições sucessivas da mesma mensuranda), apresentando no entanto uma boa exactidão (aproximação entre o resultado da medição e o valor verdadeiro da mensuranda) (valores de Z - score ≤ 2).

5- AGRADECIMENTOS

O CTCV agradece a contribuição dada pelos laboratórios da ADM, CERAMIC, CERISOL, EUROARCE, LUSOCERAM, PORCELANAS COSTA VERDE, QUALIPASTA, ROCA, SANINDUSA, SORGILA, nesta comparação interlaboratorial de resultados analíticos.

6- REFERÊNCIAS

- [1] Jouenne C.A., “Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux”, Editions Septima, Paris 1984
- [2] Geiger G., “Thermal for Improved Quality”, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 72, No. 11, November 1993, pág. 54 a 62
- [3] Pinto B.N., “Particularidades Relativas à Aferição e Calibração de Dilatômetros”, Cerâmica Industrial, 9 (1), Jan/Fev 2004, pág. 28 a 35
- [4] DIN 51045 - Part 1: Determination of the Thermal Expansion of Solids: 1989
- [5] International Standard Organization: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, ISO 5725: Part 2: Basic methods for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method: 1994
- [6] Guide 43-1 : Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons - Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes : 1997