

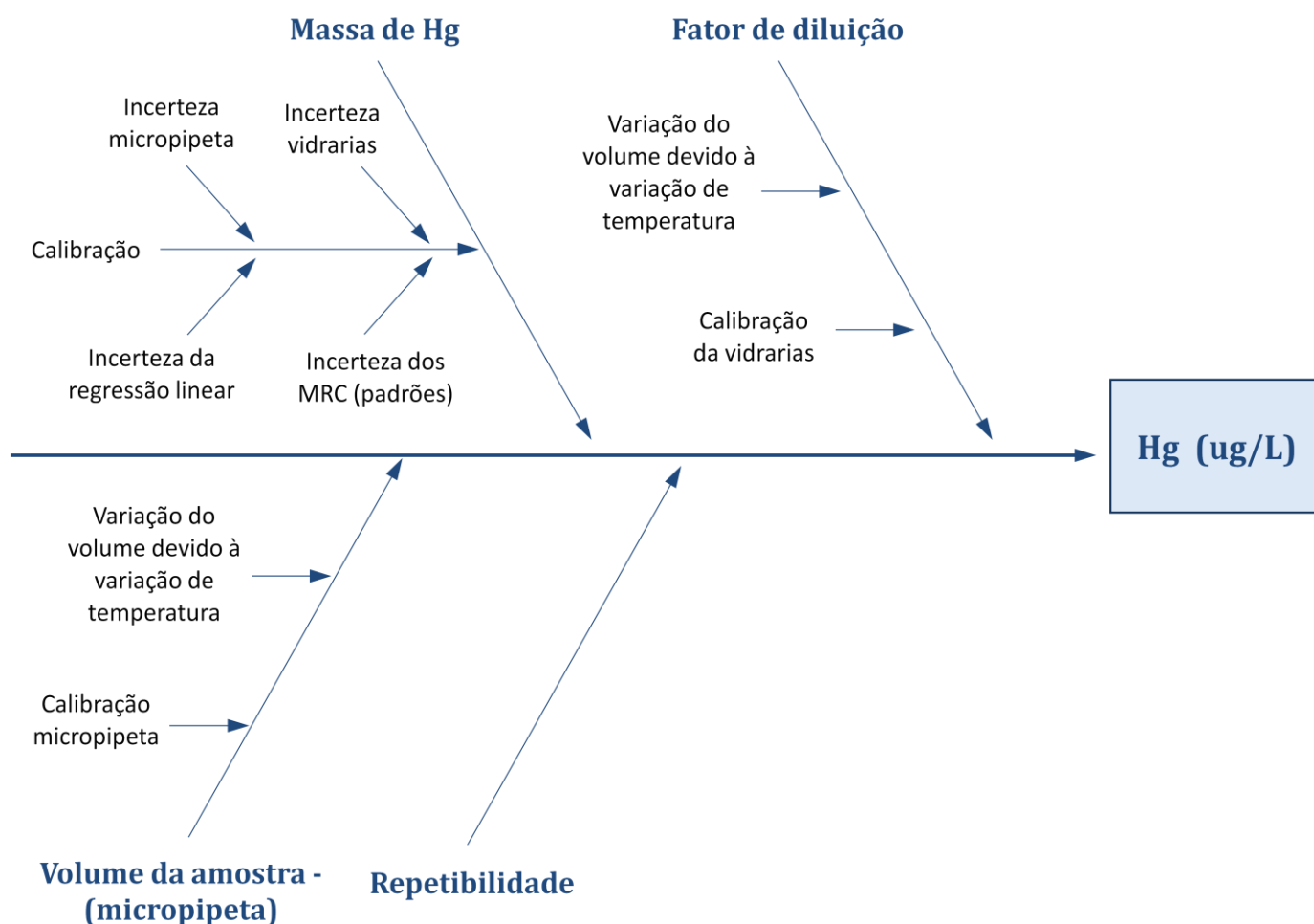
DESCRIÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA DO PN-LAPOC-7005 – AMOSTRAS LÍQUIDAS



1- REFERÊNCIAS

- [1] S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012)
- [2] Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva (1993).
(Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008))
- [3] J. Kragten, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, Analyst, 119, 2161-2166 (1994).
- [4] Incerteza da Determinação de Hg em Amostras Líquidas (FT-LAPOC-7005-03), em sua revisão vigente
- [5] Incerteza da Determinação de Hg em Amostras Sólidas (FT-LAPOC-7005-04), , em sua revisão vigente

DIAGRAMA DE CAUSA E EFEITO



DESCRIÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA DO PN-LAPOC-7005 – AMOSTRAS LÍQUIDAS



MODELO MATEMÁTICO

Foram utilizados 2 modelos matemáticos. O modelo descrito pela equação 1 considera o fator de diluição da amostra, ao passo que o modelo descrito pela equação 2 considera que a amostra não foi diluída antes da determinação.

$$C_{\text{Hg}} = \frac{(m_{\text{Hg amostra}}) \times f_{\text{dil}}}{V_{\text{pipeta}}} \quad (\text{equação 1})$$

$$C_{\text{Hg}} = \frac{(m_{\text{Hg amostra}})}{V_{\text{pipeta}}} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

- C_M : concentração de Hg na amostra (ug/g ou mg/Kg);
- f_{dil} : fator de diluição da amostra (opcional);
- V_{pipeta} : alíquota da amostra (diluída ou não) analisada;
- $m_{\text{Hg amostra}}$: massa de Hg obtida a partir de interpolação do valor de absorbância da amostra preparada convenientemente em curva de calibração linear.

FATOR DE DILUIÇÃO DA AMOSTRA

Esta componente considera a incerteza das vidrarias utilizadas na etapa de diluição da amostra digerida, caso exeqüível.

São consideradas como fontes contribuintes (i) efeito de variação devido temperatura ambiente e (ii) incerteza da calibração da vidraria.

O efeito da fonte (i) é calculada a partir da equação 3:

$$u_{\Delta T_{\text{amb vidraria, B}}} = V_o \cdot \gamma_{\text{água}} \cdot \Delta T \quad (\text{equação 3})$$

Onde

- $u_{\Delta T_{\text{amb vidraria, B}}}$: incerteza do efeito de variação de devido temperatura ambiente
- V_o : volume da vidraria
- $\gamma_{\text{água}}$: coeficiente de dilatação volumétrica do líquido pipetado assumido como $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (água)
- ΔT : variação de temperatura ambiente

DESCRIÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA DO PN-LAPOC-7005 – AMOSTRAS LÍQUIDAS



MASSA DE Hg

Esta componente de incerteza foi calculada conforme descrito no anexo II do PN-LAPOC-5460 – Estimativa de Incerteza de Medição, uma vez que a massa de mercúrio é obtida a partir de interpolação do valor de absorbância da amostra preparada convenientemente em curva de calibração linear.

Importante salientar que o analisador de mercúrio trabalha com 3 curvas de calibração em função do teor de Hg detectado (célula 0; 1 ou 2). A planilha de cálculo permite a seleção da célula no qual o valor de absorbância foi efetivamente medido, para que esta fonte de incerteza seja corretamente calculada a partir dos dados de calibração da respectiva célula.

1. Uma vez que as metodologias podem calcular os resultados por uma curva de analítica, foram utilizadas as considerações do guia EURACHEM/CITAC para este cálculo.

2. Segundo este guia, é possível destacar diferentes fontes de incerteza para a curva de calibração:

- ✓ Variações aleatórias em y: afeta tanto as respostas de referência quanto as respostas medidas (fonte 1);
- ✓ Efeitos aleatórios: Resultando em erro nos valores de referência para x (fonte 2);
- ✓ Valores de x e y: Podem estar sujeitos a um deslocamento constante desconhecido, oriundos, por exemplo, quando da obtenção dos valores de x por diluição serial de uma solução concentrada com uma incerteza associada (fonte 3);
- ✓ Assunção da linearidade: linearidade assumida pode não ser válida (fonte 4);
- ✓ Outras fontes: É considerada toda e qualquer característica capaz de influenciar nos resultados (fonte 5).

3. Ainda segundo o guia, as fontes 2, 3, 4 são pouco significativas; a fonte 5 já pode ser abrangida através do cálculo pela calibração linear dos mínimos quadrados da fonte mais significativa (fonte 1 – variações aleatórias em y). Desta maneira o cálculo de incerteza pode ser realizado considerando a fonte 1, utilizando as equações 4 a 7 discriminadas abaixo.

- ✓ Equação 4: Equação para curva de calibração linear segundo guia EURACHEM/CITAC

$$A_j = c_j \cdot B_1 + B_0 \quad (\text{equação 4})$$

- ✓ Equação 5. Equação para cálculo de incerteza das variações aleatórias em y segundo guia EURACHEM/CITAC

$$\text{incerteza} = \frac{s}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (\text{equação 5})$$

- ✓ Equação 6. Equação para cálculo do desvio padrão residual (S) segundo guia EURACHEM/CITAC

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} \quad (\text{equação 6})$$

- ✓ Equação 7. Equação para cálculo do desvio padrão residual (S_{xx}) segundo guia EURACHEM/CITAC

3/4

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

Onde:

- p: Número de medições para determinar a concentração dos analitos;
- n: Número de medições para calibração;
- C₀: Resultado de concentração da amostra analisada;
- $\bar{C}$: Valor médio dos diferentes padrões de calibração;
- A_j: A j-ésima medição do j-ésimo padrão de calibração
- C_j: Concentração do j-ésimo padrão de calibração;
- B₁: Coeficiente angular;
- B₀: Coeficiente linear;
- valores de x: massa de Hg em ng na alíquota do padrão de trabalho;
- valores de y: valores de absorbância dos respectivos padrões de trabalho preparados para leitura no analisador de Hg.

REPETIBILIDADE

A incerteza devido à repetibilidade foi obtida a partir dos dados de validação (**relatório de validação 20**), considerando-se para esta fonte de incerteza o valor de desvio-padrão relativo (desvio-padrão amostral dividido pela média das observações) obtido no estudo de precisão. Este valor de 4,9%, o maior dentre os 3 níveis da faixa de trabalho avaliados (n = 15), foi adotado como a repetibilidade do ensaio.