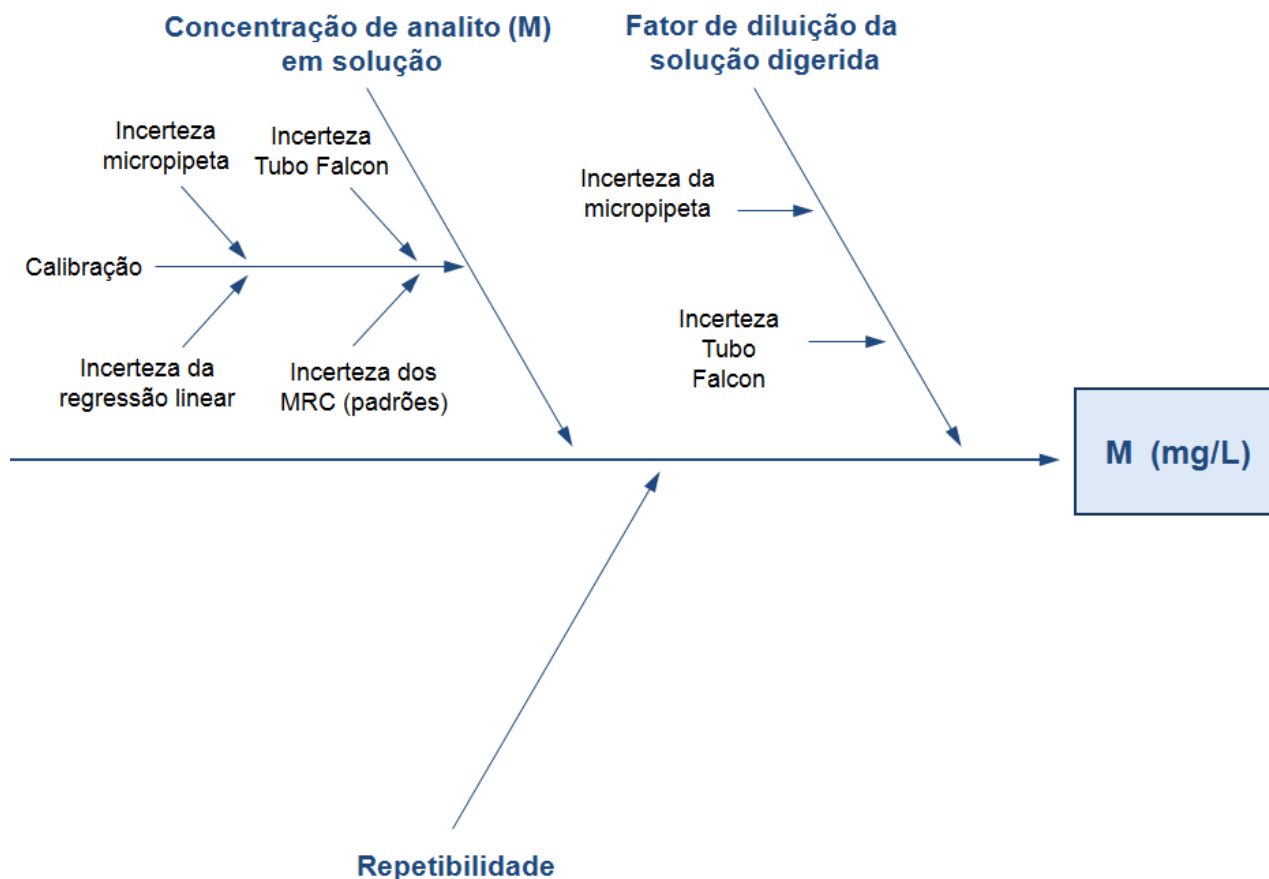


1- REFERÊNCIAS

- [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 metais em água por ICP-AES (FT-LAPOC-7014-05), em sua revisão vigente
- [5] Informações técnicas. Tubos de centrífuga tipo Falcon.
<http://www.thomassci.com/Supplies/Centrifuge-Tubes/_/Thomas-Centrifuge-Tubes?q=Centrifuge-tubes>
< <http://www.scbt.com/pt/datasheet-200252.html>>
< <https://www.celltreat.com/centrifuge-tubes/15-50ml-cap-or-tube-only>>
< <http://www.taxonlab.com.br/jetbiofil.htm>>
<<http://basprix.com.br/home/index.php/microplaca-de-pcr-24-pocos-transparente-124.html>>
Acesso em 19.09.2014

DIAGRAMA DE CAUSA E EFEITO



Onde $M = U, Th$

MODELO MATEMÁTICO

O modelo descrito pela equação 1 considera o fator de diluição da amostra.

$$C_M = (C_{M(\text{reta})}) \times f_{\text{dil}} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

- C_M : concentração de metal na amostra (ug/g ou mg/Kg);
- f_{dil} : fator de diluição da amostra digerida;
- $C_{M(\text{reta})}$: concentração de analito (U ou Th) 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 materiais volumétricos utilizados na etapa de diluição da amostra digerida, caso exequível.

São consideradas como fontes contribuintes (i) incerteza da micropipeta e (ii) incerteza associada ao tubo Falcon.

Considera-se como incerteza associado ao tubo Falcon um valor de 2%, conforme encontrado nas informações técnicas de vários fabricantes deste tipo de material.

O uso de um material volumétrico de qualidade metrológica inferior nos ensaios para determinação de ultra-traços é justificado pela prevenção de contaminação cruzada oferecido por um material descartável, apirogênico e isento de metais.

CONCENTRAÇÃO DE ANALITO NA SOLUÇÃO

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

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 2 a 5 discriminadas abaixo.

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

$$A_j = c_j \cdot B_1 + B_0 \quad (\text{equação 2})$$

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

(equação 3) 3/5

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

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} \quad (\text{equação 4})$$

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

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

- p: Número de medições para determinar a concentração dos analitos;
- n: Número de medições para calibração;
- C_0 : 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;
- B_1 : Coeficiente angular;
- B_0 : Coeficiente linear;
- valores de x: concentração de analito em $\mu\text{g/L}$ na alíquota do padrão de trabalho;
- valores de y: valores de absorbância dos respectivos padrões de trabalho preparados para leitura em espectrômetro de absorção atômica (GFAAS ou HGAAS)

REPETIBILIDADE

A incerteza devido à repetibilidade foi obtida a partir dos dados de validação, 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. A tabela 1 apresenta os valores de desvio-padrão relativo (DPR) obtidos nos respectivos estudos de validação, a serem considerados como fonte de incerteza devido à repetibilidade. Os valores da tabela 1 foram selecionados considerando-se o maior o maior valor de DPR obtido, dentre os 3 níveis da faixa de trabalho avaliados para cada analito. A opção por considerar o maior valor de DPR como índice de repetibilidade é a mais conservadora possível para fins de estimativa de incerteza de medição, pois terá o maior impacto na composição da incerteza combinada do resultado do ensaio.

Tabela 1: Valores de desvio-padrão relativo (DPR) obtidos nos estudos de validação dos analitos U e Th em amostras de águas considerados como fonte de incerteza - repetibilidade

Analito	DPR	n	Fonte
U		15	Relat. Validação
Th	2,8%	15	Relat. Validação