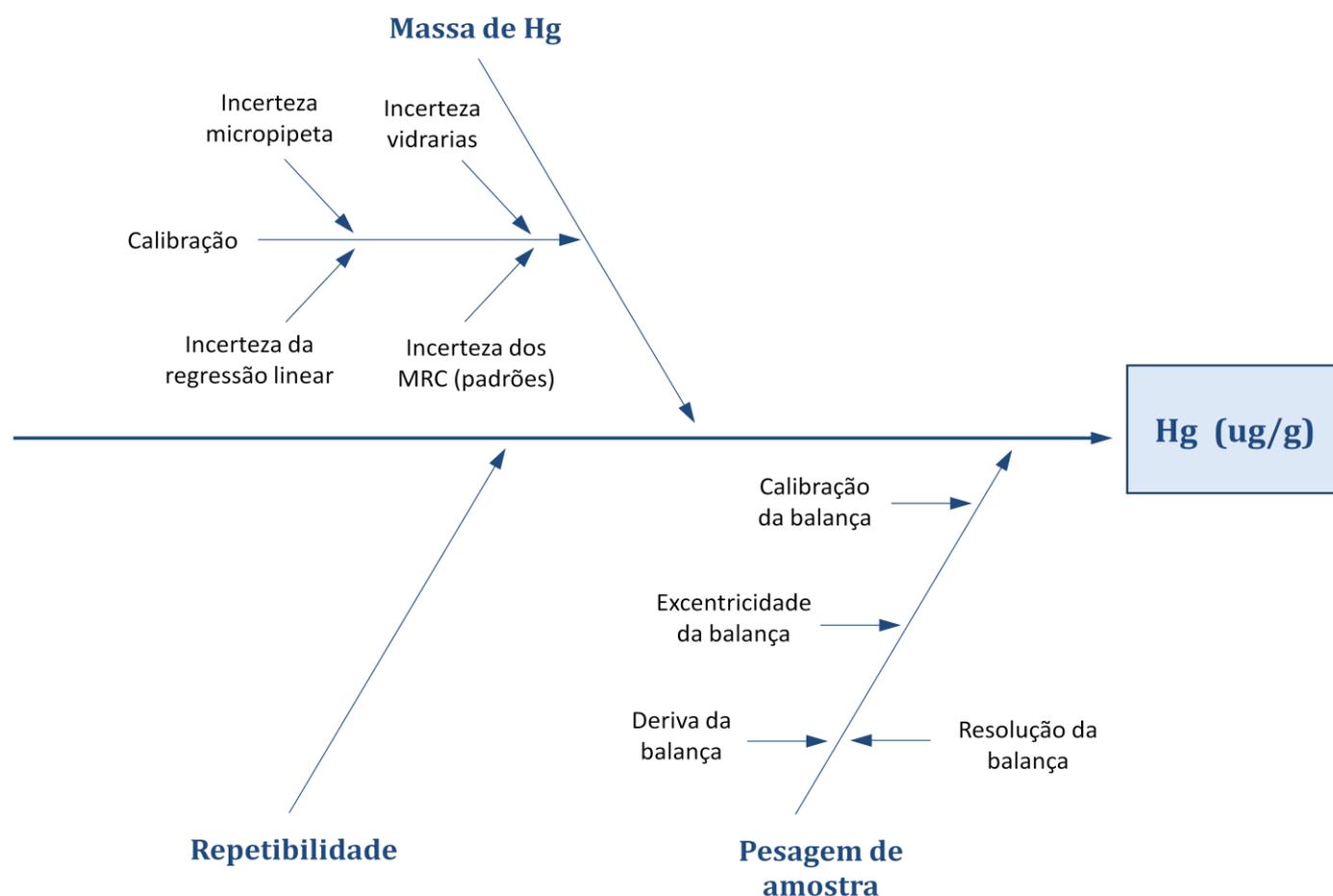


1- REFERÊNCIAS

- [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



MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático para esta determinação é descrito pela equação 1:

$$C_{\text{Hg}} = \frac{(m_{\text{Hg amostra}})}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

- C_{Hg} : concentração de mercúrio na amostra (ug/g);
- m_{amostra} : massa da amostra 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.

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, uma vez 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 2 a 5 discriminadas abaixo.

- ✓ Equação 2: Equação para curva de calibração linear segundo guia EURACHEM/CITAC

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

- ✓ Equação 3. Equação para cálculo de incerteza das variações aleatórias em y segundo guia EURACHEM/CITAC

$$\text{incerteza} = \frac{s}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (\text{equação 3})$$

- ✓ Equação 4. 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 5. 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: 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,

PESAGEM

A massa apresentada para análise é obtida usando uma balança de pesagem. A incerteza da mesma é apresentada pela composição da incerteza da:

- Calibração da balança: A incerteza da calibração da balança é obtida pelo certificado de calibração da mesma.

- Resolução da balança: Para instrumentos digitais, quando não há o conhecimento específico sobre os valores possíveis x_i dentro de um intervalo, pode-se somente assumir que é igualmente provável que x_i esteja em qualquer lugar dentro de uma distribuição uniforme ou retangular de valores possíveis.
- Deriva da balança: A incerteza quanto a deriva da balança é obtida pelo certificado de calibração da mesma.
- Excentricidade da balança: A incerteza quanto à excentricidade da balança é obtida pelo certificado de calibração da mesma.

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 ($n = 5$), foi adotado como a repetibilidade do ensaio.