

Guia EURACHEM/RELACRE 1

EDIÇÃO: SETEMBRO 2002

EXEMPLOS



DE CÁLCULOS



DE INCERTEZAS

FICHA TÉCNICA

TÍTULO:

Guia EURACHEM/RELACRE 1

EXEMPLOS DE CÁLCULOS DE INCERTEZAS

EDIÇÃO: RELACRE

DESIGN GRÁFICO: RELACRE

A presente edição foi elaborada pelo GRUPO DE TRABALHO GT01

“INCERTEZAS”

do COMITÉ EURACHEM/RELACRE

O conteúdo é da responsabilidade dos que colaboraram na sua elaboração.

É intenção do COMITÉ proceder à revisão deste documento sempre que se revele oportuno.

Na elaboração da presente edição colaboraram:

Augusto Rodrigues Castro (<i>coordenador</i>)	SMAS Porto
Clara Santos	LPQ
Elsa Batista	IPQ/LCM
Maria Augusta Martins	LABELEC
Maria do Céu Ferreira	IPQ/LCM
Maria Filomena Camões	CECUL/FCUL
Martinha Rebelo	DGFCQA
Nuno Maria Orey Soares Franco	PETROGAL-Grupo Galp Energia
Vitor Cardoso	EPAL

Direitos de Autor protegidos segundo
legislação em vigor.
Proibida cópia total ou parcial sem
autorização escrita da RELACRE.

1	PREÂMBULO	1
2	MODELO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA À CALIBRAÇÃO INTERNA DE MATERIAL DE VIDRO.....	3
2.1	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA.....	3
2.2	DADOS DE ENTRADA.....	3
2.2.1	Resultado da calibração.....	3
2.2.2	Simbologia	3
2.3	DADOS DE SAÍDA.....	4
2.3.1	Resultado da calibração.....	4
2.3.2	Expressão da Incerteza Expandida	4
2.4	EXPRESSÃO DO RESULTADO FINAL DA CALIBRAÇÃO	10
3	MODELO DE CÁLCULO DE INCERTEZAS TEOR EM CÁLCIO	12
3.1	OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO	12
3.2	RESUMO DO PROCESSO	12
3.3	DIAGRAMA DE BLOCOS.....	12
3.4	MODELO DE CÁLCULO DOS MÉTODOS DE ENSAIO.....	13
3.4.1	Preparação do padrão primário (carbonato de cálcio) e cálculo da sua concentração	13
3.4.2	Diluição do padrão primário	13
3.4.3	Aferição do titulante (EDTA) utilizado na titulação da amostra.....	13
3.4.4	Titulação da amostra	14
3.5	INCERTEZAS.....	14
3.5.1	Principais fontes de incertezas	14
3.5.2	Incerteza Combinada.....	18
3.5.3	Incerteza Expandida	18
3.6	DIAGRAMA CAUSA EFEITO	19
3.7	EXEMPLO.....	20
3.7.1	Preparação do padrão primário (carbonato de cálcio) e cálculo da sua concentração	20
3.7.2	Diluição do padrão primário	20
3.7.3	Aferição do titulante (EDTA) utilizado na titulação da amostra.....	20
3.7.4	Titulação da amostra	20
3.7.5	Cálculo das Incertezas.....	21
4	INCERTEZA ASSOCIADA À CURVA DE CALIBRAÇÃO ANALÍTICA DO 1º GRAU	26
4.1	OBJECTIVO.....	26
4.2	ÂMBITO.....	26
4.3	RESUMO DO MÉTODO	26
4.4	REFERÊNCIAS.....	27
4.5	SIGLAS E ABREVIATURAS	27
4.6	PROCEDIMENTO	28
4.6.1	Fórmula de Cálculo	29
4.6.2	Preparação dos Padrões de Calibração.....	29
4.6.3	Cálculo de incertezas.....	31
4.6.4	Expressão do resultado.....	36
4.7	EXEMPLO DE APLICAÇÃO.....	36

1. PREÂMBULO

O Grupo de trabalho GT1 - “Incertezas”, do Comité da Eurachem, tomou a iniciativa de elaborar alguns exemplos (documentos) destinados a ajudar as pessoas menos familiarizadas com os cálculos de incertezas, a iniciar uma abordagem deste tema.

Os exemplos apresentados constituem portanto, somente uma base de trabalho para quem pretenda começar a abordar esta matéria. Temos a consciência de que um modelo, que hoje é utilizado segundo uma determinada forma de abordagem, pode vir a ser considerado obsoleto no futuro. Em qualidade, nada é estático, mas dinâmico. As pessoas vão aprendendo com a experiência adquirida, evoluindo e melhorando a forma de abordagem das questões.

Os membros deste grupo de trabalho manifestam a sua abertura a comentários e sugestões para melhoria dos exemplos aqui apresentados. Os comentários recebidos serão avaliados e integrados numa nova edição do presente documento.

Estes exemplos tiveram por base projectos elaborados por um ou mais dos elementos do grupo de trabalho, conforme se indica em seguida, e foram revistos com a colaboração dos restantes elementos.

Está em fase de elaboração, orientado pela Professora Filomena Camões, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, um documento - **Versão em Português do Guia Eurachem / CITAC** – que representa uma tradução e adaptação da introdução à 2ª Edição (2000) do Guia da Eurachem – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.

O exemplo – **Modelo de Cálculo para Determinação da Incerteza Associada à Calibração Interna de Material de Vidro** – teve por base um documento elaborado pela Eng^a Maria Augusta Martins da LABELLEC e pelo Eng^o Augusto Rodrigues e Castro do SMAS Porto.

O exemplo – **Teor em Cálcio** – teve por base um documento elaborado pelo Eng^o Augusto Rodrigues e Castro do SMAS do Porto e pelo Eng^o Nuno Maria de Orey Soares Franco da Petrogal – Grupo GalpEnergia.

O exemplo – **Incerteza Associada à Curva de Calibração Analítica do 1º Grau** – teve por base um documento elaborado pelo Engº Augusto Rodrigues e Castro do SMAS do Porto e pelo Engº Nuno Maria de Orey Soares Franco da Petrogal – Grupo GalpEnergia.

O exemplo – **Folha de Cálculo para a Incerteza Associada à Curva de Calibração do 1º Grau** – teve por base um documento elaborado pelo Engº Nuno Maria de Orey Soares Franco da Petrogal – Grupo GalpEnergia.

Sempre que oportuno, serão revistos novos exemplos/documentos.

2. MODELO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA À CALIBRAÇÃO INTERNA DE MATERIAL DE VIDRO

2.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA

- Menisco
- Fórmulas de cálculo
- Instrumento de pesagem
- Termómetro
- Pureza da água utilizada na calibração
- Condições ambientais de humidade relativa, pressão, temperatura
- Características do material a calibrar (nomeadamente o tipo de vidro)

2.2 DADOS DE ENTRADA

2.2.1 RESULTADO DA CALIBRAÇÃO

$$V_{20} = m_w \cdot \left[\frac{1}{(\rho_w - \rho_A)} \right] \cdot \left[1 - \left(\frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \right] \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \quad (\text{eq. 1})$$

A expressão de cálculo do Volume final a 20°C é função das grandezas seguintes:

$$V_{20} = f(I_b, I_e, \rho_w, \rho_A, \rho_B, \gamma, T)$$

2.2.2 SIMBOLOGIA

T - temperatura

m_w - massa de água de calibração

ρ_A – massa volúmica do ar

ρ_w - massa volúmica da água

ρ_B – massa volúmica dos pesos de calibração

γ - coeficiente de dilatação do vidro

2.3 DADOS DE SAÍDA

2.3.1 RESULTADO DA CALIBRAÇÃO

Simplificando a eq. 1 teremos:

$$V_{20} = (m_w) \cdot \left[\frac{1}{(\rho_w - \rho_A)} \right] \cdot \left[1 - \left(\frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \right] \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \quad (\text{eq. 2})$$

Sendo

$$m_w = (I_l - I_e)$$

onde

I_l – massa do recipiente cheio

I_e – massa do recipiente vazio

Esta expressão é função das grandezas seguintes:

$$V_{20} = F (I_l, I_e, \rho_w, \rho_A, \rho_B, \gamma, T)$$

2.3.2 EXPRESSÃO DA INCERTEZA EXPANDIDA

$$U_{\text{exp}} = k \cdot U_{\text{comb}}$$

O factor de expansão k é obtido através do número de graus de liberdade efectivo, o qual é dado pela fórmula que se segue:

$$v_{\text{eff}} = \frac{U_{\text{comb}}^4}{\sum \frac{u^4(x_i)}{v_i}}$$

em que :

v_{eff} - n° graus de liberdade efectivo

U_{comb} - incerteza combinada

$u(x_i)$ - contribuição de cada componente x_i , para a incerteza combinada

v_i - n° de graus de liberdade do componente x_i

2.3.2.1 Incerteza combinada

$$U_{\text{comb}} = \sqrt{\sum S_i^2}$$

2.3.2.1.1 VARIÂNCIA REFERENTE AO RESULTADO DA CALIBRAÇÃO

$$S_{V_{20}}^2 = \sum \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial X_i} \right)^2 \cdot S^2(X_i)$$

Nesta expressão, $\partial V_{20}/\partial X_i$, são as derivadas parciais da função V_{20} em relação às variáveis de entrada.

Desenvolvendo, obtém-se:

$$S_{V_{20}}^2 = \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial m_w} \right)^2 \cdot S^2 m_w + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_w} \right)^2 \cdot S^2 \rho_w + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right)^2 \cdot S^2 \rho_A + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right)^2 \cdot S^2 \rho_B + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \gamma} \right)^2 \cdot S^2 \gamma + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial T} \right)^2 \cdot S^2 T$$

no caso de associar a estas contribuições uma componente relativa ao ajuste de menisco teremos:

$$S_{V_{20}}^2 = \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial m_w} \right)^2 \cdot S^2 m_w + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_w} \right)^2 \cdot S^2 \rho_w + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right)^2 \cdot S^2 \rho_A + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right)^2 \cdot S^2 \rho_B + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \gamma} \right)^2 \cdot S^2 \gamma + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial T} \right)^2 \cdot S^2 T + S^2_{\text{menisc}}$$

sendo $m_w = (I_l - I_e)$.

2.3.2.1.1.1 Avaliação do tipo das Incertezas

T : tipo A e tipo B

m_w : tipo A e tipo B

ρ_A : tipo B

ρ_w : tipo B

ρ_B : tipo B

γ : tipo B

Menisco : tipo B ou A, conforme o método utilizado para a avaliação.

2.3.2.1.1.2 Derivadas parciais

 $\partial V_{20}/\partial m_W :$

$$\frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \quad [\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}]$$

 $\partial V_{20}/\partial \rho_W :$

$$-m_W \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \cdot \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2} \quad [\text{ml}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$$

 $\partial V_{20}/\partial \rho_A :$

$$m_W \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left[\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} - \frac{1}{\rho_B} \right] \quad [\text{ml}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$$

 $\partial V_{20}/\partial \rho_B :$

$$m_W \cdot \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \quad [\text{ml}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$$

 $\partial V_{20}/\partial \gamma :$

$$-m_W \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot (T - 20) \quad [\text{ml} \cdot ^\circ\text{C}]$$

 $\partial V_{20}/\partial T :$

$$-m_W \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot \gamma \quad [\text{ml} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}]$$

2.3.2.1.1.3 Quadrado das derivadas parciais

$$(\partial V_{20}/\partial m_W)^2 :$$

$$\left[\frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \right]^2 \quad [\text{ml}^2 \cdot \text{g}^{-2}]$$

$$(\partial V_{20}/\partial \rho_W)^2 :$$

$$\left[-m_W \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \cdot \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2} \right]^2 \quad [\text{ml}^4 \cdot \text{g}^{-2}]$$

$$(\partial V_{20}/\partial \rho_A)^2 :$$

$$\left[m_W \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left[\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} - \frac{1}{\rho_B} \right] \right]^2 \quad [\text{ml}^4 \cdot \text{g}^{-2}]$$

$$(\partial V_{20}/\partial \rho_B)^2 :$$

$$\left[m_W \cdot \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \cdot [1 - \gamma \cdot (T - 20)] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \right]^2 \quad [\text{ml}^4 \cdot \text{g}^{-2}]$$

$$(\partial V_{20}/\partial \gamma)^2 :$$

$$\left[-m_W \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \cdot (T - 20) \right]^2 \quad [\text{ml}^2 \cdot \text{°C}^2]$$

$$(\partial V_{20}/\partial T)^2 :$$

$$\left[-m_W \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \cdot \gamma \right]^2 \quad [\text{ml}^2 \cdot \text{°C}^{-2}]$$

2.3.2.1.1.4 Variâncias parciais da Expressão do resultado da calibração

Nota: As expressões seguintes são válidas para ensaios de calibração que envolvem n calibrações, do mesmo instrumento, repetidamente nas mesmas condições.

S^2_{mw} :

$$S^2_{mw} = \left[\frac{(\sigma_{mw \text{ exp}})^2}{n} \right] + \left[\frac{(U_{bal})^2}{k^2} + \frac{(R/2)^2}{3} \right] \cdot 2 \quad [g^2]$$

onde

U_{bal} - incerteza da balança;

n - nº de ensaios ;

R - resolução da balança;

$\sigma_{mw \text{ exp}}$ - desvio padrão associado aos n ensaios de pesagens;

k - factor de cobertura.

$S^2_{\rho_w}$:

$$S^2_{\rho_w} = \frac{(R/2)^2}{3} \quad [g^2 \cdot ml^{-2}]$$

Onde R - resolução do valor de ρ_w tabelado.

$S^2_{\rho_A}$:

$$S^2_{\rho_A} = \frac{(R/2)^2}{3} \quad [g^2 \cdot ml^{-2}]$$

Onde R - resolução do valor de ρ_A tabelado.

$S^2_{\rho_B}$:

$$S^2_{\rho_B} = \frac{(R/2)^2}{3} \quad (*) [g^2 \cdot ml^{-2}]$$

R - resolução do valor de massa volúmica dos pesos de calibração.

(*) - para mais informações sobre esta contribuição consultar OIMLR111.

S^2_{γ} :

$$S^2_{\gamma} = \frac{(R/2)^2}{3} \quad [^{\circ}\text{C}^{-2}]$$

R – resolução do valor de coeficiente de dilatação do vidro.

S^2_T :

$$S^2_T = \frac{(\sigma_{T_{\text{exp}}})^2}{n} + \frac{U^2_{\text{term}}}{k^2} + \frac{(R/2)^2}{3} \quad [^{\circ}\text{C}^2]$$

n – n° de ensaios;

$\sigma_{T_{\text{exp}}}$ – desvio padrão associado aos n ensaios de medições de temperatura;

U_{term} – incerteza do equipamento de medição de temperatura;

R – resolução do equipamento de medição de temperatura.

2.3.2.1.2 Variância referente ao menisco

S^2_{menisco}

Neste caso são propostas duas alternativas

2.3.2.1.2.1 Uso de valores de erros tabelados (Norma ISO 4787)

Erro do menisco:

- posição = x mm (veja-se norma ISO 4787, tabela 2 do anexo B)
- Diâmetro típico = y mm (veja-se norma ISO 4787, tabela 2 do anexo B)

Por interpolação linear, Erro = z ml

$$S^2_{\text{menisco}} = (z^2)/3 = \text{xx ml}^2$$

2.3.2.1.2.2 Através do cálculo da variação do volume

Neste termo de variância, assume-se que a variação de volume associada ao acerto do menisco tem uma distribuição rectangular.

$$S_{\text{men}}^2 = \left(\frac{\Delta V}{\sqrt{3}} \right)^2 = \left(\frac{\pi \times r^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad [\text{ml}^2]$$

(ΔV - variação de volume; r - raio da secção do tubo da marca a calibrar; Δh - variação de altura associada ao acerto de menisco)

2.3.2.1.2.3 Variância referente à Pureza da água

A incerteza associada à pureza da água pode ser desprezada, desde que se utilize uma água do tipo 2, de acordo com a Norma ISO 3696 ou de grau de pureza equivalente, ou superior.

2.3.2.1.3 Expressão final da incerteza combinada

$$U_{\text{comb}} = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{20}}{\partial m_w} \right)^2 \cdot S^2_{m_w} + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_w} \right)^2 \cdot S^2_{\rho_w} + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right)^2 \cdot S^2_{\rho_A} + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right)^2 \cdot S^2_{\rho_B} + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial \gamma} \right)^2 \cdot S^2_{\gamma} + \left(\frac{\partial V_{20}}{\partial T} \right)^2 \cdot S^2_T + S^2_{\text{menisc}}}$$

2.4 EXPRESSÃO DO RESULTADO FINAL DA CALIBRAÇÃO

O resultado da calibração interna de material de vidro deve ser apresentado do seguinte modo:

$$V_{20} = \text{Volume Médio} \pm U_{\text{exp}}$$

Da definição de incerteza expandida (U_{exp}), obtém-se:

$$V_{20} = \text{Volume Médio} \pm k \cdot U_{\text{comb}}$$

para um intervalo de confiança de 95,45 % com k retirado da tabela do documento EA-4/02 (1999), para um número de graus de liberdade calculado. k será o valor correspondente ao número de graus de liberdade efectivos, calculado para este caso. Na prática, para um nível de confiança de aproximadamente 95%, usa-se o valor de $k = 2$, logo o resultado final da calibração interna de material de vidro é dada pela expressão:

$$V_{20} = \text{Volume Médio} \pm 2.U_{\text{comb}}$$

O cálculo das incertezas poderá ser apresentado de acordo com o quadro que se segue:

Fonte de Incerteza	Processo de avaliação	Tipo de avaliação (A ou B) e Distribuição	Valor da Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coefficiente de Sensibilidade [c_i]	Componente quadrático [$c_i \cdot u(x_i)^2$]	Nº de graus de liberdade [v_i]

Incerteza Combinada, $u_c(y)$ =

Factor de Expansão, k =

Incerteza Expandida, U_{exp} =

		[v_{efect}] =	

3. MODELO DE CÁLCULO DE INCERTEZAS TEOR EM CÁLCIO

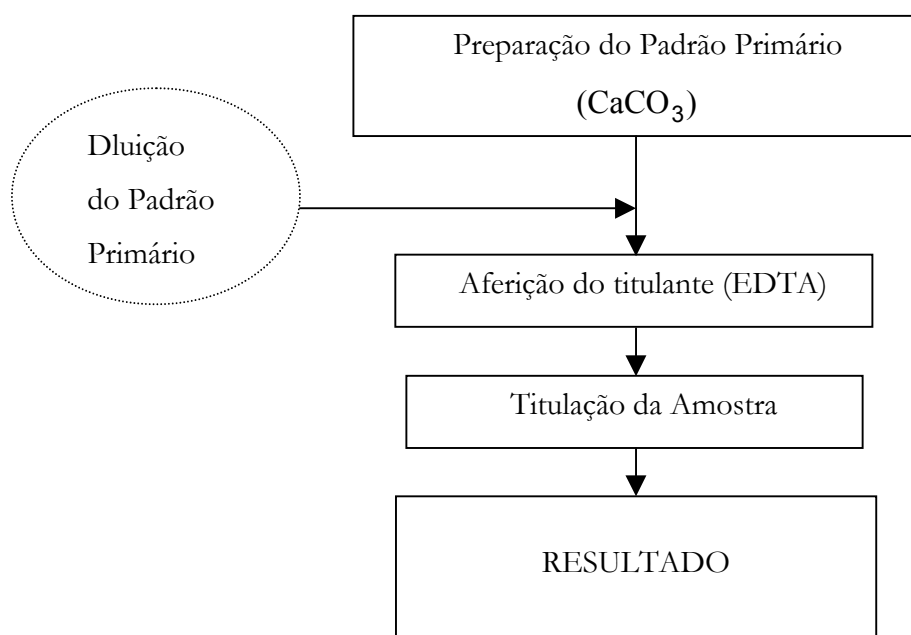
3.1 OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Pretende-se com este procedimento quantificar por agrupamento as incertezas associadas ao método de ensaio de determinação de cálcio, por complexometria (utilizando para o efeito uma solução titulante de EDTA). Este método de ensaio aplica-se a águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento.

3.2 RESUMO DO PROCESSO

O EDTA, (ácido etilenodiaminotetracético), ou os seus sais, adicionado à água contendo cálcio ou magnésio e em determinadas condições de pH, combina-se em primeiro lugar com o cálcio. O cálcio é determinado directamente com EDTA, quando o pH é suficientemente alto de forma a que todo o magnésio seja precipitado na forma de hidróxido. Sendo assim, o indicador utilizado combina-se apenas com o cálcio. Vários indicadores apresentam mudança de cor quando o cálcio é complexado pelo EDTA numa gama de pH entre 12 e 13.

3.3 DIAGRAMA DE BLOCOS



3.4 MODELO DE CÁLCULO DOS MÉTODOS DE ENSAIO

3.4.1 PREPARAÇÃO DO PADRÃO PRIMÁRIO (CARBONATO DE CÁLCIO) E CÁLCULO DA SUA CONCENTRAÇÃO

$$C_1 = \frac{m \times \text{pur}}{V \times \text{MM}}$$

sendo:

C_1 - Concentração do padrão primário (mol/L);

V - Volume de padrão primário preparado (L);

m - Toma de carbonato de cálcio (g);

pur - Pureza do carbonato de cálcio utilizado (%);

MM - Massa molecular do CaCO_3 (g/mol).

3.4.2 DILUIÇÃO DO PADRÃO PRIMÁRIO

$$C_{1'} = \frac{C_1 \times V_1}{V_2}$$

sendo:

$C_{1'}$ - Concentração do padrão primário diluído (mol/L);

C_1 - Concentração do padrão primário (mol/L);

V_1 - Volume tomado de padrão primário (mL);

V_2 - Volume final da solução diluída (mL).

Nota 1: A diluição do padrão primário só é realizada quando for necessário adequar a sua concentração para a aferição da solução de EDTA.

3.4.3 AFERIÇÃO DO TITULANTE (EDTA) UTILIZADO NA TITULAÇÃO DA AMOSTRA

$$C_2 = \frac{C_{1'} \times V_{2'}}{V_3}$$

sendo :

C_2 - Concentração do titulante (EDTA) (mol/L);

$C_{1'}$ - Concentração do padrão primário diluído (mol/L);

$V_{2'}$ - Volume tomado de padrão primário diluído (mL);

V_3 - Volume de titulante gasto na aferição (mL).

3.4.4 TITULAÇÃO DA AMOSTRA

Fórmula de cálculo

$$C_{\text{amostra}} = \frac{C_2 \times V_4 \times MA}{V_0} \times 1000$$

sendo :

C_{amostra} - Concentração de Ca presente na amostra (mg/L);

C_2 - Concentração do titulante (EDTA) (mol/L);

V_0 - Volume tomado da amostra (mL);

V_4 - Volume de titulante gasto na titulação da amostra (mL);

MA - Massa atómica relativa do Cálcio (g/mol).

3.5 INCERTEZAS

Nota 2: Utiliza-se a simbologia $u(x_i)$ para exprimir a incerteza padrão associada a uma grandeza, $u_c(x_i)$ para exprimir a incerteza combinada e $U(x_i)$ a incerteza expandida.

3.5.1 PRINCIPAIS FONTES DE INCERTEZAS

3.5.1.1 Componente da incerteza associada à concentração do CaCO_3

$$u(C_1) = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{pur})}{\text{pur}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{MM})}{\text{MM}}\right)^2}$$

sendo :

$$u(m) = \sqrt{u(\text{tara})^2 + u'(m)^2} ; \text{ se a tara do recipiente utilizado e a massa bruta}$$

(tara+toma de carbonato de cálcio) estiverem na mesma zona de escala da balança,

$$u(m) = \sqrt{2 \times u'(m)^2} ; \text{ a incerteza padrão associada à tara } u(\text{tara}) \text{ e à toma de carbonato de}$$

cálcio $u'(m)$ são obtidas directamente do certificado de calibração da balança, dividindo a incerteza expandida, no ponto de trabalho, pelo factor de expansão k . A incerteza padrão associada à toma de carbonato de cálcio também poderá ser obtida a partir do Erro Máximo Admissível da Balança (e.m.a.) na zona de trabalho, admitindo-se uma distribuição rectangular (para a tara e toma de carbonato de cálcio) e dada por :

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{(\text{e.m.a.})}{\sqrt{3}}\right)_{\text{tara}}^2 + \left(\frac{(\text{e.m.a.})}{\sqrt{3}}\right)_{\text{toma}}^2}$$

$$u(\text{pur}) = \frac{\text{Tolerância}}{\sqrt{3}} \quad \text{ou} \quad u(\text{pur}) = \frac{\text{Incerteza Expandida(Pureza)}}{k}$$

$$u(V) = \frac{\text{Tolerância(Balão / Pipeta)}}{\sqrt{3}}$$

$u(C_1)$ - Incerteza padrão associada à concentração do CaCO_3 (mol/L);

$u(m)$ - Incerteza padrão associada à massa m (mg);

$u(\text{tara})$ e $u'(m)$ - Incerteza padrão do certificado de calibração da balança na zona da tara e na zona de trabalho (mg) respectivamente;

e.m.a. - Erro máximo admissível ou especificação da balança quer na zona da tara quer na zona de trabalho (mg);

k - Factor de expansão utilizado na determinação da incerteza padrão a partir da incerteza expandida;

$u(\text{pur})$ - Incerteza padrão associada à pureza (%);

$u(V)$ - Incerteza padrão associada ao volume (mL);

$u(MM)$ - Incerteza padrão associada à massa molecular do CaCO_3 (g/mol).

Nota 3: No caso da incerteza associada ao volume (V),

- foi considerada uma distribuição rectangular para tratar as tolerâncias ou especificações associadas ao material volumétrico (Tolerâncias associadas ao volume/ $\sqrt{3}$), no entanto, será importante notar que caso existam razões para considerar que existe mais possibilidade de se encontrar o valor da grandeza (neste caso o volume) junto do valor nominal do que junto dos limites inferior e superior da especificação, poder-se-á considerar uma distribuição triangular (Tolerâncias associadas ao volume/ $\sqrt{6}$).
- foi apenas considerada a componente de incerteza associada às suas tolerâncias, no entanto podem ser consideradas mais duas contribuições:
 - Diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura de referência das tolerância (marcada no balão e normalmente de 20°C). Esta componente é estudada pela variação de temperaturas em torno da de referência (geralmente, esta componente não é considerada quando o Laboratório trabalha num ambiente climatizado, cuja oscilação/variação da temperatura em torno da de referência é inferior ou igual a 3 °C).

Exemplo: se considerar uma variação no laboratório de $\pm 5^\circ\text{C}$, um coeficiente de expansão da água de $2,1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ e o volume em questão V , considerando tratar-se de uma distribuição rectangular, teremos:

$$\frac{\pm 5 \times 2,1 \times 10^{-4} \times V}{\sqrt{3}}$$

- Variabilidade associada a um conjunto de medições de volumes (n). Esta incerteza é avaliada através do desvio padrão dessas medições S . No caso de ser incluída na incerteza combinada uma incerteza padrão associada ao grupo de componentes de incertezas, esta variabilidade poderá ser dispensada.

$$\frac{S}{\sqrt{n}}$$

Estas componentes podem ser contabilizadas através da raiz quadrada da soma quadrática destas três componentes e em seguida a raiz quadrada deve ser dividida pelo volume considerado (V).

3.5.1.2 Componente da incerteza associada à diluição da solução de CaCO_3 .

$$u(C_1) = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2}$$

sendo :

$u(C_1)$ - Incerteza padrão associada à concentração do padrão primário de CaCO_3 diluído (mol/L);

$u(V_1), u(V_2)$ - Incerteza padrão associada, respectivamente, aos Volumes V_1 e V_2 (mL).

Nota 4 : Ver Nota 3 referente ao volume V para o caso do V_1 e V_2

3.5.1.3 Componente da incerteza associada à concentração do EDTA utilizado na titulação da amostra.

$$u(C_2) = C_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2')}{V_2'}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2}$$

sendo :

$u(C_2)$ - Incerteza padrão associada à concentração do titulante (EDTA) (mol/L);

$u(V_2)$, $u(V_3)$ - Incerteza padrão associada, respectivamente, aos volumes V_2 e V_3 (mL).

Nota 5: Ver Nota 3 referente ao volume V para o caso do V_2 e V_3 .

3.5.1.4 Componente associada à titulação da amostra

$$u(C_{\text{amostra}}) = C_{\text{amostra}} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_2)}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_4)}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{MA})}{\text{MA}}\right)^2}$$

onde :

$u(C_{\text{amostra}})$ - Incerteza padrão associada à concentração da amostra (mg/L);

$u(\text{MA})$ - Incerteza padrão associada (Tabela da IUPAC) à massa atômica de Cálcio (g/mol);

$u(V_0)$, $u(V_4)$ - Incerteza padrão associada, respectivamente, aos volumes V_0 e V_4 (mL).

Nota 6: Ver Nota 3 referente ao volume V para o caso do V_0 e V_4 .

3.5.1.5 Componente associada à precisão do método de ensaio

Esta componente de incerteza é associada à precisão / variabilidade / dispersão do método e agrupa os efeitos aleatórios / de dispersão / de variabilidade não contabilizados e que possivelmente possam existir nas várias componentes de incertezas antes citadas.

$$u(\text{precisão}) = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

sendo :

S - Desvio padrão associado a uma série de análises de um padrão de controlo ou de uma mesma amostra em condições de precisão intermédia ou repetibilidade (consoante os interesses e a rotina do laboratório) ou a uma série de duplicados de amostra em condições de precisão intermédia.

3.5.2 INCERTEZA COMBINADA

$$u_c(C_{\text{amostra}}) = \sqrt{(u(\text{precisão}))^2 + (u(C_{\text{amostra}}))^2}$$

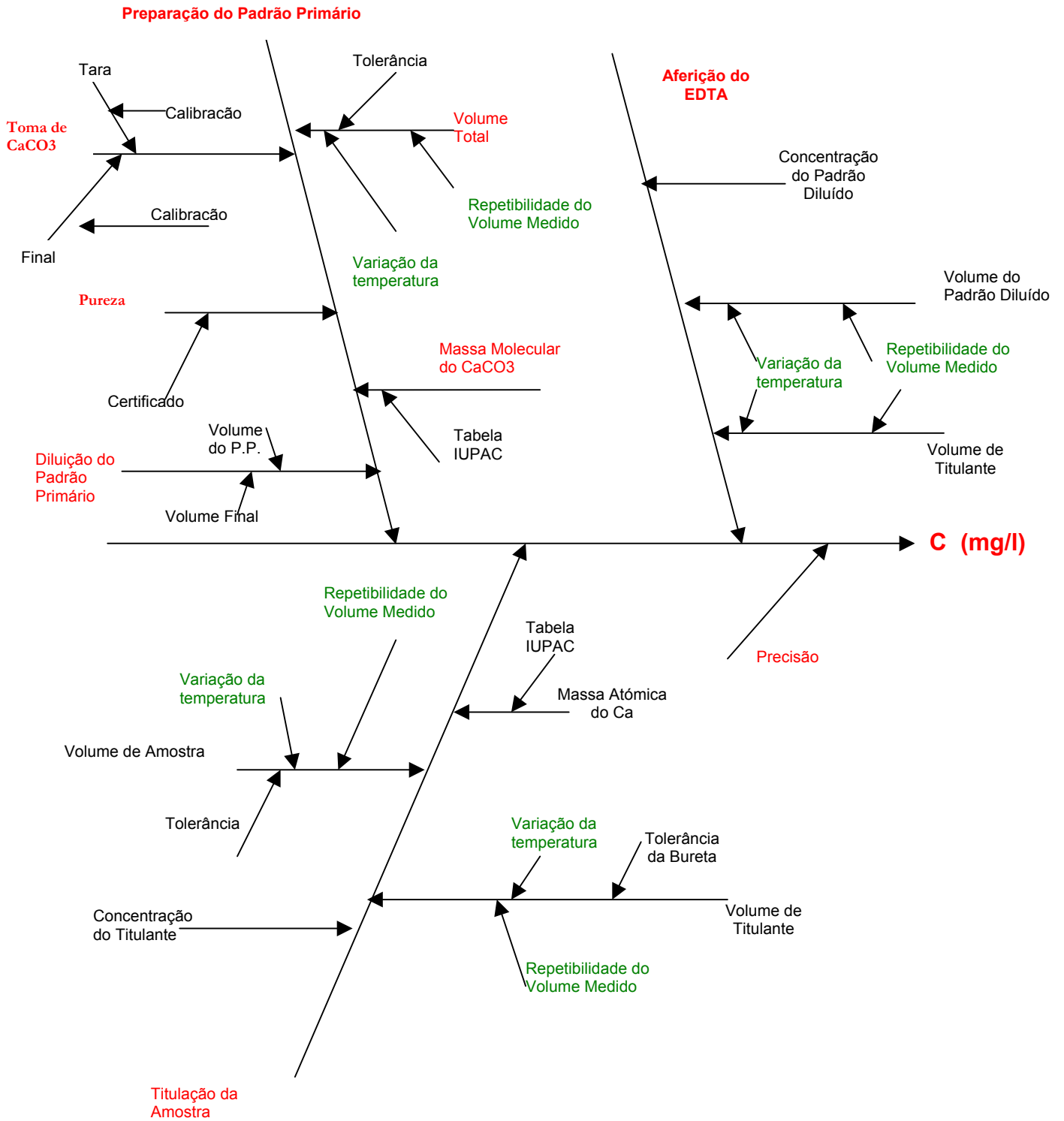
3.5.3 INCERTEZA EXPANDIDA

$$U(C_{\text{amostra}}) = k \times u_c(C_{\text{amostra}})$$

para um nível de confiança de 95,45% (EA-4/02):

$$U(C_{\text{amostra}}) = 2 \times u_c(C_{\text{amostra}})$$

3.6 DIAGRAMA CAUSA EFEITO



3.7 EXEMPLO

MODELO DO MÉTODO

3.7.1 PREPARAÇÃO DO PADRÃO PRIMÁRIO (CARBONATO DE CÁLCIO) E CÁLCULO DA SUA CONCENTRAÇÃO

$$C_1 = \frac{m \times \text{pur}}{V \times \text{MM}}$$

$$C_1 = \frac{(1 \times 0,995)}{(1 \times 100,0869)} = 0,00994 \quad (\text{mol/L})$$

3.7.2 DILUIÇÃO DO PADRÃO PRIMÁRIO

$$C_1' = \frac{C_1 \times V_1}{V_2}$$

$$C_1' = \frac{0,00994 \times 20,00}{200,0} = 0,000994 \quad (\text{mol/L})$$

3.7.3 AFERIÇÃO DO TITULANTE (EDTA) UTILIZADO NA TITULAÇÃO DA AMOSTRA

$$C_2 = \frac{C_1' \times V_2'}{V_3}$$

$$C_2 = \frac{0,000994 \times 50,00}{4,9} = 0,01014 \quad (\text{mol/L})$$

3.7.4 TITULAÇÃO DA AMOSTRA

Fórmula de cálculo (mg/l) :

$$C_{\text{amostra}} = \frac{C_2 \times V_4 \times \text{MA}}{V_0} \times 1000$$

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,01014 \times 4,9 \times 40,078}{50} \times 1000 = 39,83 \quad (\text{mg/L})$$

3.7.5 CÁLCULO DAS INCERTEZAS

Nota 7 : No caso das incertezas associadas aos Volumes medidos, foi apenas considerada a componente de incerteza associada às suas tolerâncias, pois o Laboratório trabalha num ambiente climatizado, cuja oscilação/variação da temperatura em torno da de referência (normalmente de 20°C) é inferior ou igual a 3 °C, verificando-se uma diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura de referência das tolerância (marcada nos materiais volumétricos e normalmente de 20°C) que não ultrapassa os 3°C. Além disso, não foi considerada a Variabilidade associada a um conjunto de medições de volumes (n), pelo facto desta componente de incerteza ser incluída no grupo de componentes de precisão.

3.7.5.1 Principais componentes de incertezas

3.7.5.1.1 Componente da incerteza associada à concentração do CaCO₃

$$u(C_1) = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{pur})}{\text{pur}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{MM})}{\text{MM}}\right)^2}$$

3.7.5.1.1.1 Incerteza padrão associada à pureza do carbonato de cálcio

Neste exemplo foi considerado que o carbonato de cálcio tem uma pureza de 99,5%. A incerteza associada à pureza do carbonato de cálcio necessário para preparação do padrão primário é :

Pureza do carbonato de cálcio = 99,5 ± 0,5 %, isto é 0,995 ± 0,005

$$u(\text{pur}) = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,002887$$

$$\frac{u(\text{pur})}{\text{pur}} = \frac{0,002887}{0,995} = 0,002902$$

3.7.5.1.1.2 Incerteza padrão associada à massa molecular

Foram consideradas as incertezas de cada elemento com base numa tabela fornecida pela IUPAC, onde constam as incertezas para um elevado número de elementos. Esta tabela está disponível na Internet.

Na tabela seguinte apresentam-se os elementos envolventes, o peso molecular, a incerteza estimada dada pela tabela da IUPAC e a incerteza padrão calculada para cada uma dos elementos.

A incerteza padrão associada será obtida a partir da incerteza estimada admitindo uma distribuição rectangular.

Por exemplo, a incerteza padrão associada ao Cálcio será dada por :

$$u(\text{Cálcio}) = \frac{0,004}{\sqrt{3}} = 0,0023 \quad (\text{g/mol})$$

Elemento	Massa atómica	Incerteza (tabela IUPAC)	Incerteza Padrão
Oxigénio	15,9994	± 0,0003	0,00017
Carbono	12,0107	± 0,0008	0,00046
Cálcio	40,078	± 0,004	0,0023

	Cálculo	Resultado	Incerteza Padrão
O ₃	3 x 15,9993	47,9979	0,00051
C	1 x 12,0107	12,0107	0,00046
Ca	1 x 40,078	40,078	0,0023

$$u(\text{MM}) = \sqrt{(0,00051)^2 + (0,00046)^2 + (0,0023)^2} = 0,0024003541 \quad (\text{g/mol})$$

Nota 8 : O cálculo de $u(\text{MM})$ foi realizado utilizando o modelo apresentado no Guia Eurachem – Abril 2000 (Pág.45). No mesmo documento é apresentado, em “Nota”, um outro modelo para o caso de se pretender conhecer as contribuições independentes para cada elemento.

3.7.5.1.1.3 Incerteza padrão associada ao volume V

Como a tolerância do balão de 1000 mL é de $\pm 0,4$ mL a incerteza padrão que lhe está associada, admitindo uma distribuição rectangular será dada por :

$$u(V) = \frac{0,4}{\sqrt{3}} = 0,231 \text{ mL}$$

3.7.5.1.1.4 Incerteza padrão associada à toma da amostra

Tendo em consideração que não existe qualquer tipo de erro de indicação na zona de pesagem em questão e que, nessa zona de trabalho (tanto para a tara como para a toma), a balança utilizada apresentava uma incerteza de $\pm 0,18$ mg, a incerteza padrão associada à toma do carbonato de cálcio será de :

$$u(m) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0,18}{2}\right)^2} = 0,127 \text{ mg}$$

(Admitindo $k=2$ para o factor de expansão para 95,45% de confiança)

A incerteza padrão associada à concentração do padrão primário será dada por :

$$u(C_1) = 0,00994 \times \sqrt{\left(\frac{0,127}{1000}\right)^2 + (0,002902)^2 + \left(\frac{0,231}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,0024003541}{100,0866}\right)^2} \text{ (mol / L)}$$

$$u(C_1) = 0,000028952 \text{ (mol / L)}$$

3.7.5.1.2 COMPONENTE DA INCERTEZA ASSOCIADA À DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO DE CaCO_3 .

$$u(C_{1'}) = C_{1'} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2}$$

$$u(C_{1'}) = 0,000994 \times \sqrt{\left(\frac{0,000028952}{0,00994}\right)^2 + \left(\frac{0,03 / \sqrt{3}}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,15 / \sqrt{3}}{200}\right)^2}$$

$$u(C_{1'}) = 0,00000305098 \text{ (mol / L)}$$

3.7.5.1.3 COMPONENTE DA INCERTEZA ASSOCIADA À CONCENTRAÇÃO DO EDTA UTILIZADO NA TITULAÇÃO DA AMOSTRA.

$$u(C_2) = C_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_{1'})}{C_{1'}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{2'})}{V_{2'}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2}$$

$$u(C_2) = 0,01014 \times \sqrt{\left(\frac{0,0000030509}{0,000994}\right)^2 + \left(\frac{0,05 / \sqrt{3}}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,03 / \sqrt{3}}{4,9}\right)^2}$$

$$u(C_2) = 0,0000478296 \quad (\text{mol / L})$$

3.7.5.1.4 Componente associada à titulação da amostra

$$u(C_{\text{amostra}}) = C_{\text{amostra}} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_2)}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_4)}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(MA)}{MA}\right)^2}$$

$$u(C_{\text{amostra}}) = 39,83 \times \sqrt{\left(\frac{0,0000478296}{0,01014}\right)^2 + \left(\frac{0,03 / \sqrt{3}}{4,9}\right)^2 + \left(\frac{0,05 / \sqrt{3}}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,0023}{40,078}\right)^2}$$

$$u(C_{\text{amostra}}) = 39,83 \times \sqrt{0,000022249 + 0,0000124947 + 0,0000003333 + 0,0000000032} = 9$$

$$u(C_{\text{amostra}}) = 0,235907 \quad (\text{mg / L})$$

3.7.5.1.5 Componente associada à precisão do método de ensaio

$$u(\text{precisão}) = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (11 \text{ ensaios com Padrões de Controlo com um desvio padrão de } 0,2841667)$$

Para 11 ensaios com Padrões de Controlo com um desvio padrão de 0,2841667 mg/L, temos:

$$u(\text{precisão}) = \frac{0,2841667}{\sqrt{11}} = 0,0856795 \quad (\text{mg / L})$$

3.7.5.2 Incerteza Combinada

$$u_c(C_{\text{amostra}}) = \sqrt{(u(\text{precisão}))^2 + (u(C_{\text{amostra}}))^2}$$

$$u_c(C_{\text{amostra}}) = \sqrt{(0,0856795)^2 + (0,235907)^2} = 0,2509842 \quad (\text{mg/L})$$

3.7.5.3 Incerteza Expandida

$$U(C_{\text{amostra}}) = k \times u_c(C_{\text{amostra}})$$

para um nível de confiança de 95,45% (EA-4/02):

$$U(C_{\text{amostra}}) = 2 \times 0,2509842 = 0,50 \quad (\text{mg/L})$$

Resultado final : 39,8 ± 0,5 mg/L

4. INCERTEZA ASSOCIADA À CURVA DE CALIBRAÇÃO ANALÍTICA DO 1º GRAU

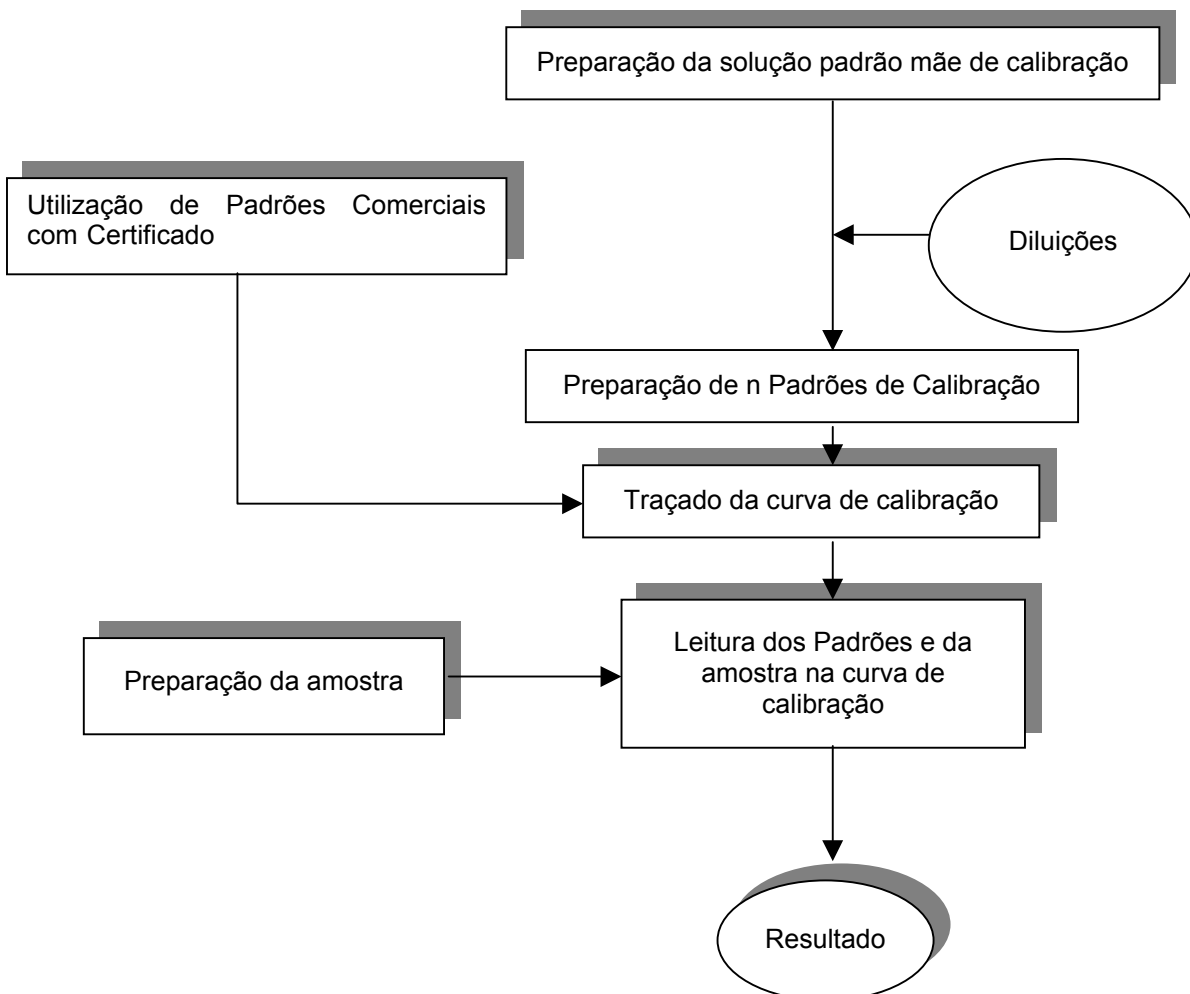
4.1 OBJECTIVO

O presente documento destina-se a estabelecer uma metodologia para cálculo de incertezas associadas a resultados que envolvem o traçado de uma curva de calibração de 1º grau, quer a partir de padrões de calibração preparados internamente quer a partir de padrões de calibração comerciais com certificado.

4.2 ÂMBITO

Este documento aplica-se a resultados obtidos a partir de curvas de calibração, cuja curva de regressão é obtida pelo Método dos Mínimos Quadrados, para polinómios de 1º grau, segundo a Norma ISO 8466/1.

4.3 RESUMO DO MÉTODO



4.4 REFERÊNCIAS

- Guia IPQ Lab / G05 “Guia para aceitação de incertezas em laboratórios de ensaios”. 1995.
- NP EN 45001 – “Critérios gerais para o funcionamento de laboratórios de ensaios”. 1990.
- NP EN ISO / CEI 17025 “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”
- Guia EURACHEM / CILAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”. Abril de 2000.
- Guia EAL - G23 “The Expression of Uncertainty in Quantitative Testing”. Agosto de 1996.
- ISO / TAG 4 / WG 3 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”.
- ISO 8466/2
- ISO 5725 / 3 e ISO 5725 / 6
- ASTM E 29 “Standard Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications.
- J. C. Miller and J. N. Miller “Statistics for Analytical Chemistry”, 3ª Edition (1993).

4.5 SIGLAS E ABREVIATURAS

- C – Concentração da amostra problema;
- C' - Concentração da amostra problema após diluição;
- C₁, C₂, C₃, ..., C_i - Concentração dos padrões de trabalho;
- C_{pm} - Concentração do padrão mãe, em moles do Sal por litro de solução;
- C_{Fe} - Concentração do padrão mãe em mg de Ferro por litro de solução;
- S_y - desvio padrão associado a C ;
- b - Coeficiente angular da recta de calibração;
- a - Ordenada na origem da recta de calibração;
- N - nº de padrões utilizados no traçado da curva de calibração;
- n - nº replicados utilizados para a amostra;
- Y_{lid} - Valor dado pelo equipamento para a amostra problema ;
- x_i - Concentração dos padrões de calibração;
- \bar{x} - Valor médio das concentrações dos padrões de calibração;
- y_i - Leituras fornecidas pelo equipamento para os padrões de calibração;
- \bar{y} - Valor médio das leituras fornecidas pelo equipamento para os padrões de calibração;
- V_{pip} - volume pipetado da amostra (que vai ser diluída);

V_{final} - volume final de amostra diluída;

S_n - Desvio padrão associado à média dos últimos n valores de concentração do padrão de controlo;

K - Factor de Cobertura;

P_{ur} - Pureza do sal utilizado para a preparação dos padrões;

MM_{sal} - Massa molecular do sal utilizado na preparação dos padrões;

MM_{Fe} - Massa molecular do ferro;

m - Massa do sal utilizado para a preparação do padrão mãe;

u_{recta} - Incerteza padrão associada à interpolação na recta de regressão;

$u_c(C)$ - Incerteza combinada associada à concentração da amostra problema;

$u(C)$ - Incerteza padrão associada à concentração da amostra problema;

$u(C')$ - Incerteza padrão associada à concentração da amostra problema diluída;

$U(C)$ - Incerteza expandida associada à concentração da amostra problema;

$u(\text{var})$ - Incerteza padrão associada à Precisão/Variabilidade/Dispersão do método;

$u(V_{\text{pip}})$ - Incerteza padrão associada ao volume de amostra problema pipetado para a diluição da amostra problema;

$u(V_{\text{final}})$ - Incerteza padrão associada ao volume final da amostra problema diluída;

$u(C_1), u(C_2), u(C_3), \dots, u(C_i)$ - Incerteza padrão associada à concentração de cada um dos padrões de trabalho;

$u(\text{Padrões})$ - Incerteza padrão associada à preparação de todos os padrões de trabalho.

4.6 PROCEDIMENTO

Nota 1: Há modelos que não contemplam as incertezas padrão associadas aos padrões de trabalho porque consideram que o método dos mínimos quadrados assume que o eixo dos x está isento de erros. Neste trabalho optou-se por abordar o problema da preparação dos padrões ou aquisição de padrões comerciais, calculando as incertezas padrão que estão associadas ou considerando as incertezas expressas nos respectivos certificados, de modo a avaliar uma incerteza combinada associada a todos os padrões e representada por $u(\text{Padrões})$.

No exemplo que se apresenta foram calculadas as incertezas padrão associadas aos padrões de trabalho e na incerteza combinada considerada a componente $u(\text{Padrões})$. Caso o utilizador entenda que esta parcela não deve ser considerada, não tem mais que eliminar, no cálculo, o passo **B.3** do exemplo e na incerteza combinada retirar a respectiva contribuição.

Na folha de cálculo, anexa a este documento, foram consideradas as duas opções deixando à consideração do utilizador qual o valor a associar ao resultado final.

Nota 2: Esta abordagem está relacionada com o facto de, com este tipo de documentos, dotar os futuros utilizadores de ferramentas para poderem calcular as incertezas associadas aos resultados obtidos utilizando uma curva de calibração. Entende-se que, no âmbito do cálculo das incertezas associadas a medições, nada é estático nem exacto mas sim dinâmico e evolutivo.

4.6.1 FÓRMULA DE CÁLCULO

Tratando-se de um polinómio do 1º grau, teremos então uma função linear do tipo:

$$y_i = a + b \times x_i \quad (1)$$

A concentração – C - da amostra problema será dada por :

$$C = \frac{y_{\text{lid}} - a}{b} \quad (2)$$

Quando a concentração da amostra problema sair dos limites definidos para a curva de calibração (concentração do padrão de mais baixa concentração – concentração do padrão de maior concentração) é necessário proceder-se à sua diluição. Neste caso, é a amostra diluída que é introduzida no equipamento, e apurada uma concentração (C') diferente da amostra problema.

Assim, a concentração da amostra problema será obtida a partir da equação:

$$C = \frac{C' \times V_{\text{final}}}{V_{\text{pip}}} \quad (3)$$

4.6.2 PREPARAÇÃO DOS PADRÕES DE CALIBRAÇÃO

Os padrões a utilizar para traçado da curva de calibração podem ser obtidos de três maneiras:

4.6.2.1 Preparação a partir da solução padrão mãe por diluição sucessiva

Neste caso, o laboratório dispõe ou prepara uma solução de padrão mãe, como por exemplo, um sal que contenha o elemento a quantificar, de concentração conhecida – C_{pm} - diluindo-o de

seguida para outra concentração ficando assim com o primeiro padrão de trabalho de concentração C1, obtida a partir da equação:

$$C1 = \frac{C_{pm} \times V_{pip}}{V_{final}} \quad (4)$$

O segundo padrão de trabalho, de concentração – C2 - será preparado a partir do primeiro utilizando a equação :

$$C2 = \frac{C1 \times V_{pip}}{V_{final}} \quad (5)$$

Seguindo este raciocínio, o último padrão de trabalho será obtido, a partir do penúltimo padrão de trabalho, utilizando a equação :

$$C_i = \frac{C(i-1) \times V_{pip}}{V_{final}} \quad (6)$$

Estas concentrações serão expressas em moles do sal utilizado por litro de solução.

4.6.2.2 Preparação a partir da solução padrão mãe

Neste caso, todos os padrões de trabalho são preparados a partir da solução padrão mãe utilizando a equação:

$$C_i = \frac{C_{pm} \times V_{pip}}{V_{final}} \quad (7)$$

fazendo variar os valores a pipetar para um mesmo volume final. Do mesmo modo, as concentrações destes padrões de trabalho serão expressas em moles do sal por litro de solução.

4.6.2.3 Utilização de padrões comerciais

Nestes casos, os padrões comerciais já são adquiridos com as concentrações pretendidas e respectivas incertezas associadas.

4.6.3 CÁLCULO DE INCERTEZAS

Para o cálculo da incerteza expandida associada à concentração de uma amostra, temos que começar por definir todas as fontes de incerteza intervenientes. No âmbito deste trabalho apenas iremos considerar as seguintes fontes :

- Incerteza associada à interpolação da leitura da amostra na curva de calibração;
- Incerteza associada à diluição da amostra, quando aplicável;
- Incerteza associada à preparação dos padrões de trabalho e/ou incertezas associadas a padrões comerciais com certificado;
- Incerteza associada à variabilidade / precisão / dispersão do método de ensaio.

Como adiante se verá, algumas destas componentes resultam da combinação de outras devido à realização de várias operações unitárias.

4.6.3.1 Incerteza associada à interpolação na curva de calibração

A incerteza padrão associada ao cálculo do desvio padrão da concentração da amostra problema (C) como resultado da interpolação na recta de calibração (ISO 8466/1) pelo método dos Mínimos Quadrados, será dada por :

$$u_{\text{recta}} = \frac{S_y}{b} \times \sqrt{\left[\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y_{\text{lid}} - \bar{y})^2}{b^2 \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right]} \quad (8)$$

Como $\bar{y} = a + b \times \bar{x}$ e $y_{\text{lid}} = a + b \times C$ a equação anterior pode ser escrita na forma:

$$u_{\text{recta}} = \frac{S_y}{b} \times \sqrt{\left[\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(C - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right]} \quad (9)$$

Em que $S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - a - b \times x_i)^2}{N - 2}}$ traduz o Desvio Padrão Residual.

Quando a amostra problema é diluída, a Incerteza associada à concentração (C) da amostra, terá mais duas componentes resultantes da aplicação da Lei da Propagação à equação (3).

Assim teremos :

$$u(C) = C \times \sqrt{\left[\frac{u(C')}{C'}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{pip}})}{V_{\text{pip}}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{\text{final}})}{V_{\text{final}}}\right]^2} \quad (10)$$

Em que :

$u(C')$ - é a incerteza padrão associada à concentração da amostra diluída e será dada pela equação (9) onde C será substituído por C' ;

V_{pip} - é a incerteza padrão associada ao volume da amostra problema que foi pipetado para a diluição e dada por :

$$u(V_{\text{pip}}) = \frac{2 \times \text{tolerância}}{\sqrt{12}} \quad (11)$$

admitindo-se uma distribuição rectangular.

V_{final} - é a incerteza padrão associada ao volume final da amostra diluída e dada por :

$$u(V_{\text{final}}) = \frac{2 \times \text{tolerância}}{\sqrt{12}} \quad (12)$$

admitindo-se uma distribuição rectangular.

Nota 3: Caso das incertezas associadas aos volumes (V_{final} e V_{pip}),

- foi considerada uma distribuição rectangular para tratar as tolerâncias ou especificações associadas ao material volumétrico (Tolerâncias associadas ao volume/ $\sqrt{3}$), no entanto, será importante notar que caso existam razões para considerar que existe mais possibilidade de se encontrar o valor da grandeza (neste caso o volume) junto do valor nominal do que junto dos limites inferior e superior da especificação, poder-se-á considerar uma distribuição triangular (Tolerâncias associadas ao volume/ $\sqrt{6}$).
- foi apenas considerada a componente de incerteza associada às suas tolerâncias, pelo facto de considerar que o método de ensaio é executado a uma temperatura ambiente de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, no entanto podem ser consideradas mais duas contribuições:
 - Diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura de referência das tolerância (marcada no balão e normalmente de 20°C). Esta componente é estudada pela Variação de temperaturas em torno da de referência (geralmente, esta componente não é considerada quando o Laboratório trabalha num ambiente climatizado, cuja oscilação/variação da temperatura em torno da de referência é inferior ou igual a 3°C).

Exemplo: se considerar uma variação no laboratório de $\pm 5^\circ\text{C}$, um coeficiente de expansão da água de $2,1\text{E-}4 / ^\circ\text{C}$, o volume em questão V e considerando tratar-se de uma distribuição rectangular, teremos:

$$\frac{\pm 5 \cdot 2,1\text{E}^{-4} \cdot V}{\sqrt{3}}$$

- Variabilidade associada a um conjunto de medições de volumes. Esta incerteza é avaliada através do desvio padrão dessas medições. No caso de ser incluída na incerteza combinada uma incerteza associada ao grupo de componentes de incertezas de precisão/variabilidade/dispersão, esta componente poderá ser dispensada.

4.6.3.2 Incerteza associada à preparação dos Padrões de Trabalho

A utilização de uma curva de calibração implica a preparação e análise de um conjunto de padrões de trabalho que podem ser obtidos de três maneiras possíveis (Ver Nota 1).

4.6.3.2.1 Preparação de um Padrão Mãe

A preparação de um padrão mãe pode ser obtida por pesagem de uma certa quantidade de um sal a ser diluído para um volume final. Neste caso, a sua concentração será dada por :

$$C_{\text{pm}} = \frac{m \times \text{Pur}}{V_{\text{final}} \times \text{MM}_{\text{sal}}} \quad (13)$$

em moles do sal por litro de solução (moles/L), ou :

$$C_{\text{pm}} = \frac{m \times \text{Pur}}{V_{\text{final}}} \quad (14)$$

em gramas do sal por litro de solução (g/L).

4.6.3.2.1.1 Preparação de outros Padrões por diluição sucessiva

A preparação do 1º padrão de trabalho pode ser obtida a partir de uma diluição do padrão mãe, pipetando um certo volume deste padrão e diluindo-o para um volume final. Nesse caso, a concentração do 1º padrão de trabalho será dada por:

$$C_1 = \frac{C_{\text{pm}} \times V_{\text{pip}}}{V_{\text{final}}} \quad (15)$$

A preparação do 2º padrão de trabalho será obtido a partir da diluição do 1º padrão de trabalho, sendo a sua concentração dada por :

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_{\text{pip}}}{V_{\text{final}}} \quad (16)$$

Para a obtenção dos restantes padrões de trabalho, proceder-se-á à diluição dos padrões intermédios.

4.6.3.2.1.2 Preparação de outros padrões a partir do Padrão Mãe

Neste caso, o 1º padrão de trabalho será preparado do mesmo modo que no caso anterior. O 2º padrão de trabalho será preparado segundo a equação:

$$C_2 = \frac{C_{\text{pm}} \times V'_{\text{pip}}}{V_{\text{final}}} \quad (17)$$

onde V'_{pip} será maior que V_{pip} para um mesmo valor de V_{final} .

4.6.3.2.2 Incerteza associada aos Padrões de Trabalho

A incerteza associada aos padrões de trabalho será obtida a partir da Lei de Propagação às equações já descritas. Se forem $C_1, C_2, C_3, \dots, C_i$ as concentrações de cada um dos padrões de trabalho, a incerteza associada aos padrões será dada por :

$$u(\text{Padrões}) = \sqrt{[u(C_1)]^2 + [u(C_2)]^2 + [u(C_3)]^2 + \dots + [u(C_i)]^2} \quad (18)$$

No caso em que se optou pela utilização de padrões comerciais com certificado, a equação (17) continua a ser válida, sendo as incertezas padrão $u(C_1)$, $u(C_2)$, $u(C_3)$,.....obtidas a partir dos respectivos certificados.

Nota 4 : As incertezas padrão associadas a cada uma das grandezas que intervêm no cálculo das concentrações de cada um dos padrões de calibração já se encontram descritas neste documento e/ou noutros tais como o Guia da Eurachem.

4.6.3.3 Incerteza associada à variabilidade/precisão/dispersão do Método de ensaio

Quando este processo de cálculo está associado à aplicação de um método de ensaio, a incerteza combinada terá uma outra componente associada à precisão / variabilidade / dispersão do método, por forma a agrupar os efeitos aleatórios / de dispersão / de variabilidade não contabilizados e que possivelmente possam existir nos diferentes passos do método de ensaio. Poderá ser feita a opção entre a precisão intermédia ou a repetibilidade, conforme rotina habitual do laboratório. Neste modelo de cálculo é feita a opção pela precisão intermédia. Esta incerteza parcelar é então avaliada:

- pela passagem, entre cada série de amostras, de uma Solução Padrão de Controlo, preparada no próprio laboratório;

ou

- pela passagem de Duplicados de amostra.

O valor desta incerteza, pode ser avaliada através do desvio padrão associado à média de uma série (n) de padrões de controlo (no mínimo entre 10 a 15 padrões) ISO 5725/3, obtidos em dias diferentes e por operadores também diferentes, isto é, em condições de Precisão Intermédia ou Variabilidade Intralaboratorial ou pelo desvio padrão associado aos Duplicados de amostra (segundo Norma ISO 5725/3 e 6).

Assim, para o caso dos padrões de controlo, teremos:

$$u(\text{var}) = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

Em que S_n representa o desvio padrão associado à média dos últimos n valores de concentração do padrão de controlo;

4.6.3.4 Incerteza combinada

A Incerteza combinada será dada pela equação:

$$u_c(C) = \sqrt{[u(C)]^2 + [u(\text{var})]^2 + [u(\text{Padrões})]^2} \quad (20)$$

4.6.3.5 Incerteza Expandida associada ao resultado

A Incerteza expandida será dada por:

$$U(C) = K \times u_c(C) \quad (21)$$

onde, para um grau de confiança de cerca de 95,45%, $K = 2$ (EA-4/02). Assim,

$$U(C) = 2 \times u_c(C) \quad (22)$$

4.6.4 EXPRESSÃO DO RESULTADO

Concentração mais provável será dada por :

$$C \pm U(C) \text{ [unidades de Concentração]} \quad (23)$$

A incerteza associada ao resultado deverá ser apresentada com um ou no máximo dois algarismos significativos. O resultado do ensaio deverá ser apresentado com um n° de dígitos que será limitado pela incerteza do resultado.

4.7 EXEMPLO DE APLICAÇÃO

PROBLEMA

O seu laboratório foi contratado para efectuar análises necessárias a um determinado estudo. Entre outros doseamentos, tem de determinar o teor em Fe(II) numa amostra de água, para se averiguar se é potável ou não. A análise é feita segundo o método ISO 6332 da o-fenantrolina, conforme se descreve :

- Pesaram-se 0,0702 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se dissolveram num balão volumétrico de 1 Litro;
- A partir desta solução fizeram-se tomas de 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 mL para balões de 100 mL, tendo-se adicionado os reagentes necessários; preparou-se um branco, apenas com os reagentes, e foi tirada uma toma de 100 mL da amostra à qual também se adicionaram os reagentes;
- Usando um espectrofotómetro de duplo feixe fizeram-se leituras dos padrões e da amostra contra o branco, tendo-se obtido os seguintes valores :

Toma (mL)	1,0	2,0	5,0	10,0	Amostra
Leitura	0,081	0,171	0,432	0,857	0,210

Para o cálculo da incerteza admita que :

- 1) A amostra é representativa e homogénea;
- 2) Para conhecer a repetibilidade do laboratório neste tipo de análises, efectuaram-se 10 determinações numa amostra tipo, que foi introduzida na rotina normal do laboratório sem conhecimento dos analistas, tendo-se obtido os seguintes valores :

Média : 0,1004 mg de Fe / L

Desvio Padrão : 0,00324 mg de Fe / L

- 3) A balança utilizada para a pesagem do sal estava calibrada e o respectivo certificado indicava como incerteza expandida máxima o valor de 0,4 mg;
- 4) O material volumétrico utilizado tinha certificado de verificação da conformidade, classe A e cujas tolerâncias se encontram na folha de cálculo que se anexa;
- 5) Não existem correlações significativas entre os vários componentes.

Calcule :

O resultado final da concentração da amostra e a respectiva incerteza.

Resolução

Para resolver um problema deste tipo foi elaborado, em Excel, uma folha de cálculo, em anexo, onde se introduzem os dados do problema e se encontra de imediato o resultado final com a incerteza expandida associada. Em todas as contas realizadas não foram feitos arredondamentos. Os arredondamentos serão, apenas, realizados sobre o resultado final (ASTM E 29). Para a utilização desta folha de cálculo teremos que seguir os seguintes passos:

A – Preenchimento da folha “Dados”

A.1 - Como os padrões de calibração foram todos obtidos a partir da diluição da solução padrão mãe, colocar na célula - E7=2.

A.2 - Colocar nas células D14 e E14 as unidades que se vai utilizar para a concentração dos padrões e das leituras – D14=mg/L e E14=Abs.

A.3 - Colocar nas células F16:F19 as leituras dos padrões de trabalho,

$$F16 = 0,081$$

$$F17 = 0,171$$

$$F18 = 0,432$$

$$F19 = 0,857$$

Nota 5: Estes campos devem ser formatados para o número de casas decimais que são dadas pelo equipamento.

A.4 - Introduzir na célula própria a leitura da Amostra,

$$D49 = 0,210$$

E o número de vezes que a amostra foi analisada,

$$D47 = 1$$

Nota 6 : Como o valor encontrado para a nossa amostra problema se encontra dentro dos limites definidos pelos padrões de trabalho, não será necessário proceder a uma diluição da mesma.

B – Preenchimento da folha Incertezas

B.1 - Na folha “Incertezas” e na área correspondente à “Preparação do Padrão Mãe” preencher as células a amarelo,

$$F58 = 0,0702$$

$$F59 = 0,0002$$

$$F61 = 100$$

$$I65 = Fe$$

J63:K68 a fórmula química do Sal utilizado

$$F68 = 1$$

B.2 - Preenchidas as células a amarelo, o programa realiza das contas associadas à concentração da solução padrão mãe em moles do sal por Litro de solução e em mg de Fe por Litro de solução, bem como as incertezas padrão que estão associadas, preenchendo as células a cinzento.

A massa molecular do sal e a incerteza associada a cada elemento foram obtidos a partir da Tabela da IUPAC (1997) e que se encontra transcrita, para a maioria dos elementos, na respectiva folha de cálculo.

A incerteza associada à massa molecular foi obtida de acordo com o Guia da Eurachem para cada um dos elementos.

$$u(\text{Fe}) = \frac{0,002}{\sqrt{3}} = 0,0011547$$

$$u(\text{N}) = \frac{0,00007}{\sqrt{3}} = 0,00004041$$

$$u(\text{H}) = \frac{0,00007}{\sqrt{3}} = 0,00004041$$

$$u(\text{S}) = \frac{0,006}{\sqrt{3}} = 0,0034641$$

$$u(\text{O}) = \frac{0,0003}{\sqrt{3}} = 0,00017321$$

Elemento	Massa Atómica	Incerteza (tabela IUPAC)	Incerteza Padrão
Fe	55,845	± 0,002	0,00115
N	14,00674	± 0,00007	0,00004
H	1,00794	± 0,00007	0,00004
S	32,066	± 0,006	0,00346
O	15,9994	± 0,0003	0,000017

	Cálculo	Resultado	Incerteza Padrão
Fe	55,845	55,845	0,000115
2 N	2 x 14,00674	28,0135	0,00008
20 H	20 x 1,00794	20,1588	0,0008
2 S	2 x 32,066	64,132	0,00692
14 O	14 x 15,9994	223,9916	0,00238

$$u(MM_{\text{sal}}) = \sqrt{(0,00115)^2 + (0,00008)^2 + (0,0008)^2 + (0,00692)^2 + (0,00238)^2} = 0,007475 \quad \text{g / mole}$$

A incerteza associada à concentração do padrão mãe e à concentração do Fe no padrão mãe é obtida por aplicação da Lei de Propagação às equações :

$$C_{\text{pm}} = \frac{m \times \text{pur}}{V_{\text{final}} \times MM_{\text{sal}}}$$

$$C_{\text{Fe}} = C_{\text{pm}} \times MM_{\text{Fe}} \times 1000$$

assim sendo, encontraram-se os seguintes valores :

$$u(C_{\text{pm}}) = 1,02088 \times E - 06 \quad \text{moles / L}$$

$$u(C_{\text{Fe}}) = 0,0570124 \quad \text{mg / L}$$

B.3 - Os padrões de trabalho foram, neste caso, preparados a partir da solução padrão mãe por diluição directa. A área da folha de cálculo que interessa trabalhar será a correspondente à célula A94 – Diluições da solução padrão mãe e não a correspondente à célula A75 – Diluição sucessiva dos padrões.

Neste caso iremos preencher as células a amarelo com as diluições realizadas. Assim, preenchemos as células da seguinte maneira :

$$G100 = 0,001$$

$$G101 = 0,002$$

$$G102 = 0,005$$

$$G103 = 0,01$$

Como para todos os padrões as diluições são realizadas para 100 mL, as células H100:H103 são preenchidas com o valor de 0,1.

Utilizando a equação (17), encontramos os seguintes valores :

$$C_1 = \frac{9,99722 \times 0,001}{0,1} = 0,0999722 \text{ mg/L}$$

$$C_2 = \frac{9,99722 \times 0,002}{0,1} = 0,1999444 \text{ mg/L}$$

$$C_3 = \frac{9,99722 \times 0,005}{0,1} = 0,499861 \text{ mg/L}$$

$$C_4 = \frac{9,99722 \times 0,01}{0,1} = 0,999722 \text{ mg/L}$$

Aplicando à equação (17) a Lei da Propagação, calculam-se as incertezas padrão associadas a cada uma das concentrações dos padrões, que se encontram expressas nas células cinzentas E100:E103.

B.4 - Para o cálculo da incerteza associada à variabilidade dos operadores, utilizou-se a equação (19), substituindo as variáveis pelos valores dados no enunciado do problema. Neste caso as células amarelas, na área da folha correspondente a esta componente, foram preenchidas com os valores:

$$\begin{aligned} D38 &= 10 \\ D40 &= 0,00324 \end{aligned}$$

Para a incerteza padrão associada foi encontrado o valor de 0,0010246 mg/L.

B.5 - A curva de regressão, obtida a partir das leituras dos padrões de trabalho e das respectivas concentrações, foi obtida na folha de cálculo “Regressão”, sendo os valores de a e b transcritos para a folha de Cálculo “Diluição_Amostra”, para o cálculo da concentração da amostra problema, quer haja ou não diluição da mesma.

Na área da folha de cálculo “Incerteza” correspondente à “Incerteza associada à curva de calibração” aparece na célula F24 o respectivo valor que, neste caso, é de 0,004868031 mg/L.

C – Cálculos na folha de “Dados”

C.1 - A incerteza padrão associada à concentração da amostra problema resultou da interpolação da leitura efectuada na curva de regressão, pelo que é dada pela incerteza associada à curva de regressão e expressa em E55 que neste caso terá o valor de 0,004868 mg/L.

C.2 - A incerteza combinada será obtida a partir da equação (20) já previamente definida e expressa em E56 com o valor de 0,008327 mg/L.

C.3 - A incerteza expandida é calculada a partir da equação (22) já previamente definida e expressa em F58 com o valor de 0,0167 mg/L.

C.4 - O resultado final será encontrado pela conjugação do valor final da concentração da amostra problema e pela incerteza expandida que lhe está associada. É nesta altura dos cálculos que se procede ao arredondamento final em função da precisão dos equipamentos utilizados e do próprio método de ensaio.

Resultado Final :

0,2464 ± 0,0167 mg/L (Considerando a incerteza associada à preparação dos padrões)

0,2464 ± 0,0099 mg/L (Não considerando a incerteza associada à preparação dos padrões)

D – Comentários

Para um laboratório acreditado, o facto de se apresentar a incerteza expandida associada a um resultado é uma mais valia para o negócio onde está inserido.

A incerteza da medida não está associada a uma situação de dúvida, pelo contrário, é um parâmetro associado ao resultado que define a dispersão de valores que podem razoavelmente ser atribuídos à medição e implica um aumento de confiança na validade do resultado.

O cálculo da incerteza expandida, a partir da incerteza associada a cada uma das variáveis, é extremamente importante para avaliação da contribuição de cada uma das variáveis para o resultado final. Cada uma destas componentes devem ser devidamente analisadas no sentido de se poder detectar pontos de melhoria.