

Cálculo da incerteza na Metrologia Química

Disciplina: Metrologia Química – PPGEB

Professores: Vicente Machado Neto
João Antonio Palma Setti



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Exercício 1 – Preparo de um padrão de calibração.



Introdução: Preparação de um padrão de calibração para espectroscopia de absorção atômica (AAS) com um metal de alta pureza, ou seja 1000 mg/l de Cádmió diluído em HNO_3 .

O uso de padrões de calibração é fundamental nas medições analíticas pois assim garante-se a rastreabilidade ao SI.

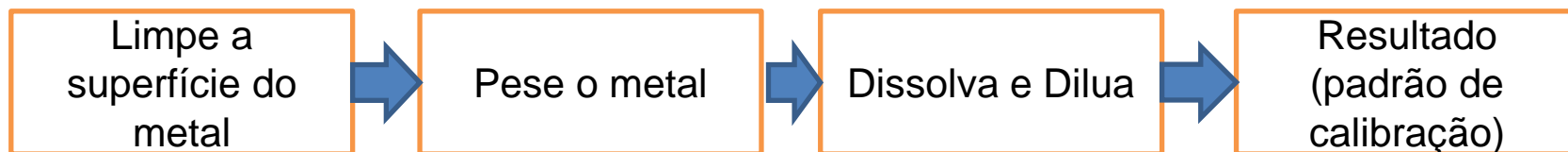
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 1 – Especificação

Como preparar um padrão de calibração é normalmente objeto de um Procedimento de Operação Padrão (SOP).



Preparação de um padrão de Cádmiio.



- Superfície do metal é limpa com ácido;
- Frasco volumétrico (100 ml) é pesado sem e com o metal puro;
- 1 ml de ácido nítrico (65g/100g) e 3 ml de água deionizada são adicionadas ao frasco para dissolver o cádmio (100 mg), após o frasco é completo com água deionizada até a marca e mixado por inversão do frasco.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Cálculo

O mensurando é a concentração da solução de calibração padrão.

$$C_{cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \left(\frac{mg}{l} \right)$$

Onde:

C_{cd} = concentração do padrão de calibração (mg/l);

1000 = fator de conversão de ml para l;

m = massa do metal de alta pureza, obtida indiretamente $m = m_t - m_f$ (m_t = massa total - m_f = massa do frasco);

V = volume do líquido do calibrador padrão;

P = pureza do metal dado como fração da massa.



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 2 – Identifique e analise as fontes de incerteza.

Listar todas as fontes de incertezas, que afetam o valor do mensurando.



Pureza

Pureza descrita pelo fabricante Cd ($99,99 \pm 0,01$)% ou $0,9999 \pm 0,0001$. Este parâmetro depende da eficiência da limpeza do metal.

Massa m

Pesagem do metal de alta pureza. Uma quantidade de 100 ml de uma solução de 1000 mg/l de cádmio será preparada. A massa do cádmio é determinada gravimetricamente por pesagem, fazemos medições da massa total (frasco + metal) e descontamos das medições da massa do frasco. Valor aproximado $m = 0,10028$ g.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Massa m

Na pesagem da massa de cádmio e do frasco são identificadas 3 fontes de incertezas: 1) repetibilidade das pesagens; 2) resolução da balança; 3) calibração da escala da balança. A calibração da escala pode ser subdividida em sensibilidade (desconsiderada) e linearidade.

Nota: as demais incertezas foram desconsideradas por serem pequenas, o empuxo nas condições de uso também pode ser desprezado.

Volume V

O volume da solução é objeto de 3 fontes de incertezas: 1) volume interno do frasco; 2) variação do enchimento; 3) temperatura.



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

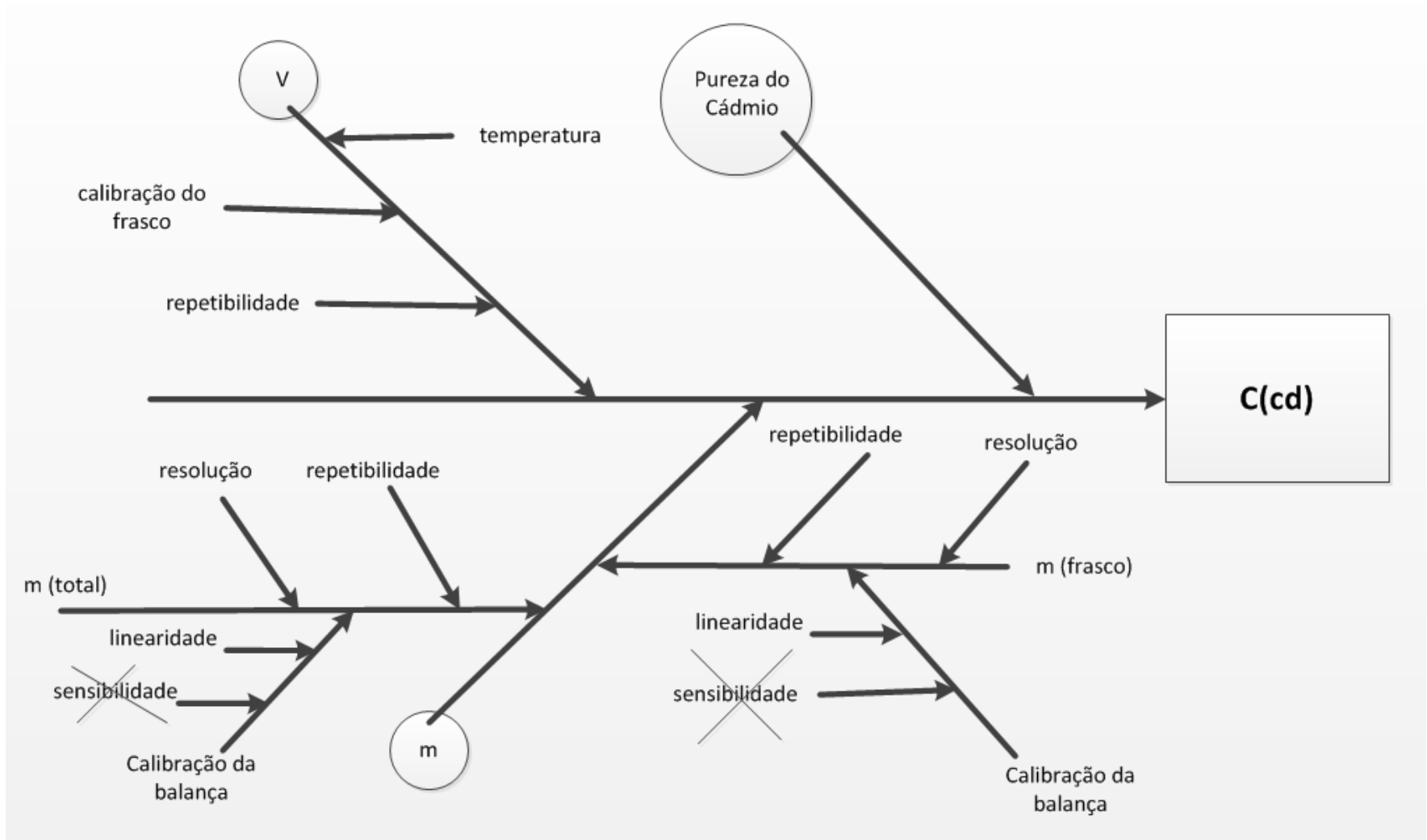


Diagrama das fontes de incertezas no Cádmiopadrão

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 3 – Quantificação das incertezas dos componentes.



Pureza

Assume-se distribuição retangular, para obter-se a incerteza padrão $u(P)$ o valor 0,0001 é dividido por $\sqrt{3}$ $u(P) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$

Massa m

Na determinação da incerteza da massa de cádmio fizemos uma simplificação e consideramos uma incerteza total das duas medições $m = m_t - m_f$ ($m_t =$ massa total - $m_f =$ massa do frasco) como sendo 0,05 mg. Esta incerteza engloba as incertezas da repetibilidade, resolução e calibração da balança das duas medições.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 3 – Quantificação das incertezas dos componentes.



Volume V

O volume tem 3 influências maiores: calibração do frasco, repetibilidade e efeito da temperatura.

Calibração do frasco: O fabricante especifica o volume do frasco como $100 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ medido na temperatura de 20°C . Assumindo-se uma distribuição triangular a incerteza padrão é determinada por $\frac{0,1 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0,04 \text{ ml}$. Obs: a distribuição triangular foi escolhida, porque em um processo eficaz de produção o valor nominal é mais provável do que extremos. Assim a distribuição triangular representa melhor o caso que uma distribuição retangular.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 3 – Quantificação das incertezas dos componentes.



Repetibilidade: A incerteza devido a variações do enchimento foram estimadas fazendo-se 10 enchimentos e pesagens no frasco de 100ml, que deram um desvio padrão de 0,02 ml, que será usado diretamente como desvio padrão.

Temperatura: De acordo com o fabricante o frasco foi calibrado à temperatura de 20°C, como a temperatura do laboratório varia de $\pm 4^\circ\text{C}$ temos uma incerteza. Considerando-se apenas o coeficiente de expansão do volume de água $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, temos uma variação do volume de $\pm(100 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,084 \text{ ml}$. A incerteza padrão é calculada supondo-se uma distribuição retangular para a variação da temperatura, assim: $\frac{0,084 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 0,05 \text{ ml}$.

Combinando as 3 incertezas da medição do volume, como estatisticamente independentes temos: $u_{(V)} = \sqrt{0,04^2 + 0,02^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ ml}$.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 4 – Cálculo da incerteza padrão combinada



$$C_{cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{1000 \cdot 100,28 \cdot 0,9999}{100,0} = 1002,7 mg/l$$

Para esta expressão de multiplicação simples, as incertezas de cada componente são combinadas como segue:

$$\frac{u_c(C_{cd})}{C_{cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$
$$= \sqrt{0,000058^2 + 0,0005^2 + 0,0007^2} = 0,0009 \therefore u_c(C_{cd})$$

$$= C_{cd} \cdot 0,0009 = \frac{1002,7 mg}{l} \cdot 0,0009 = 0,9 mg/l$$

$$\text{Incerteza expandida} = U_{(cd)} = 2 \cdot 0,9 \frac{mg}{l} = 1,8 mg/l$$

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 4 – Cálculo da incerteza padrão combinada



A – Método numérico de diferenciação – Kragten

Modelo

$$z = \frac{x \cdot y}{w}$$
$$z' = \frac{(x + u_x) \cdot y}{w} \quad \Delta z_1 = |z - z'|$$
$$z'' = \frac{x \cdot (y + u_y)}{w} \quad \Delta z_2 = |z - z''|$$
$$z''' = \frac{x \cdot y}{(w + u_w)} \quad \Delta z_3 = |z - z'''|$$
$$u_z = \sqrt{(\Delta z_1)^2 + (\Delta z_2)^2 + (\Delta z_3)^2}$$

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Passo 4 – Cálculo da incerteza padrão combinada

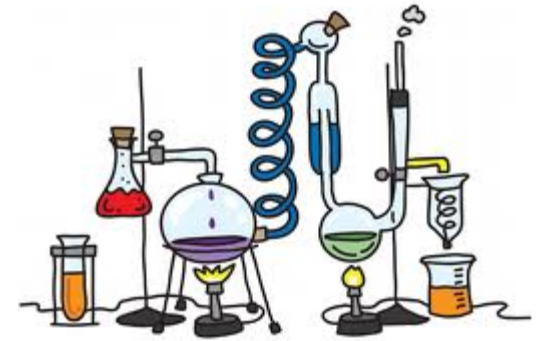


Planilha Excel utilizando o método Kragten para cálculo.

		P	m	V
	Valor	0,9999	100,28	100
	Incerteza	0,000058	0,05	0,07
P	0,9999	0,999958	0,9999	0,9999
m	100,28	100,28	100,33	100,28
V	100	100	100	100,07
C(cd)	1002,69972	1002,75788	1003,19967	1001,998
Dif da média		0,0581624	0,49995	-0,7014
Soma quadr	0,74529318	0,00338286	0,249950003	0,49196
u(c(Cd))	0,86330364			

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

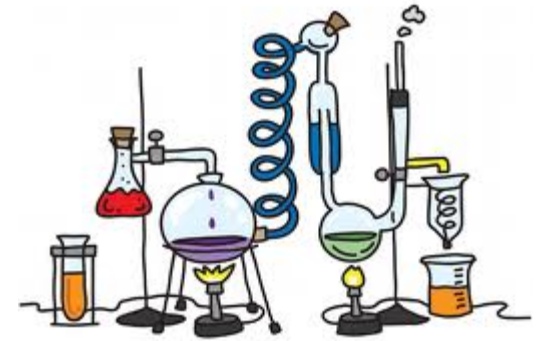
Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



Este experimento descreve um experimento para determinar a concentração de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). O NaOH é titulado contra um padrão de ftalato ácido de potássio (KHP). Supõe-se que a concentração do NaOH seja da ordem de 0,1 mol/l. O ponto de virada da titulação é determinado por um sistema automático de titulação utilizando um eletrodo-pH que mede a curva de pH. O experimento proporciona rastreabilidade da solução de NaOH ao sistema SI.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

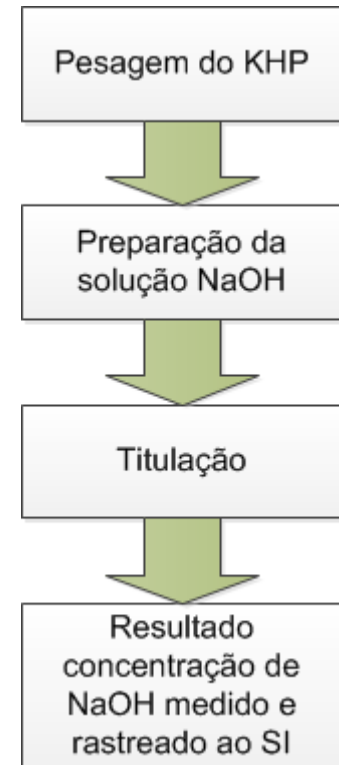


Passo 1 - Especificação

i) O padrão primário de KHP é seco e preparado de acordo com as instruções do fornecedor, que especifica também a sua pureza e incerteza. Um volume de titulação de aproximadamente 19 ml da solução de 0,1 mol/l de NaOH necessita aproximadamente 0,388 g de KHP para titulação.

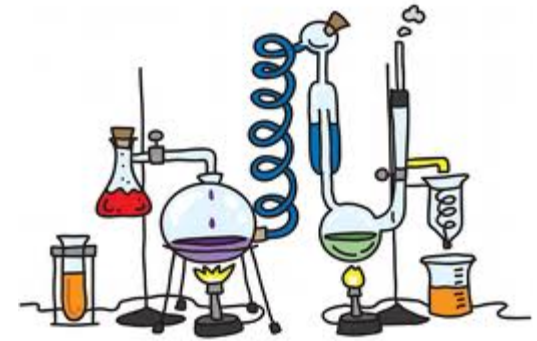
$$\frac{204,2212 \times 0,1 \times 19}{1000 \times 1,0} = 0,388 \text{ g}$$

Pesagem feita com balança de resolução de 0,1 mg.



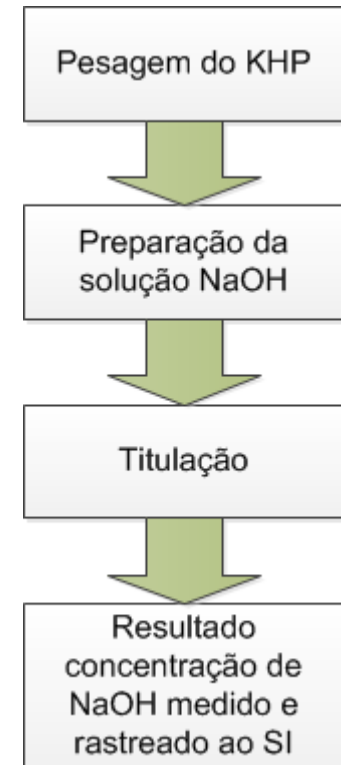
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



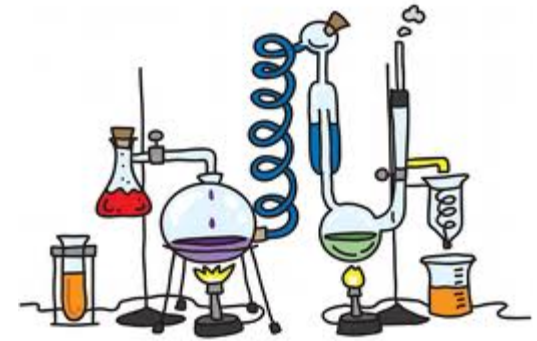
Passo 1 - Especificação

ii) A solução de 0,1 mol/l de NaOH é preparada com aproximadamente 4 g de NaOH por litro. Como esta concentração de NaOH será o mensurando, medido por titulação contra o padrão primário KHP, nenhuma incerteza será determinada nesta preparação.



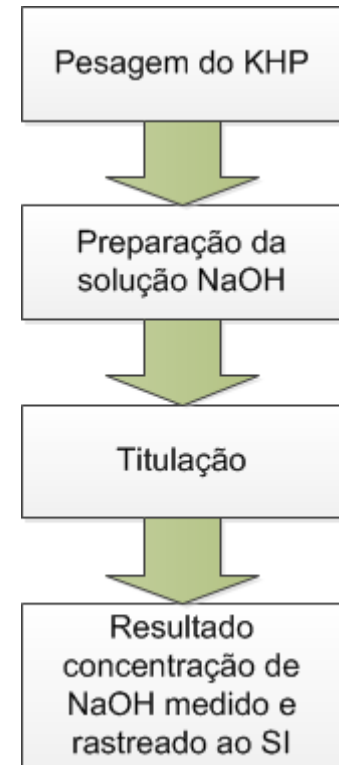
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



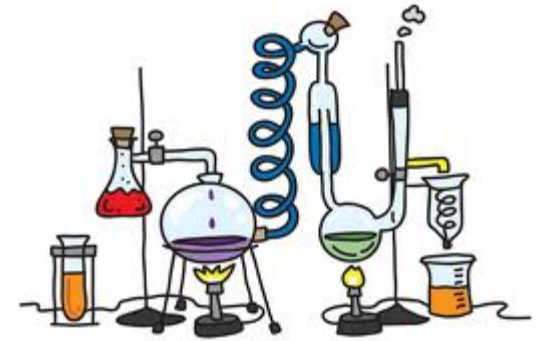
Passo 1 - Especificação

iii) A quantidade de KHP (0,388g) é dissolvida em \cong 50ml de água deionizada e então titulada utilizando-se a solução de NaOH. Um sistema automático de titulação controla a adição de NaOH e registra a curva de pH, detectando o ponto final da titulação.



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

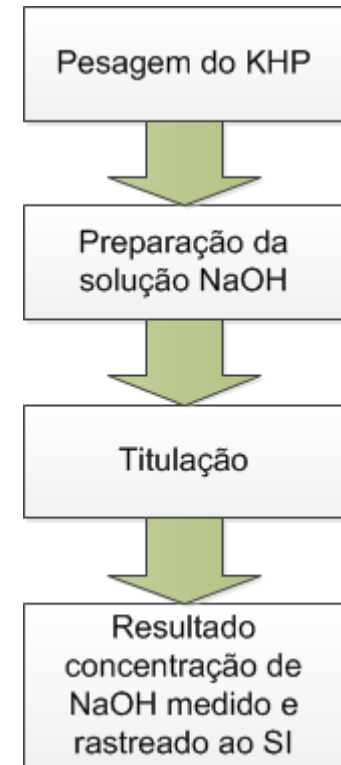
Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



Passo 1 - Especificação

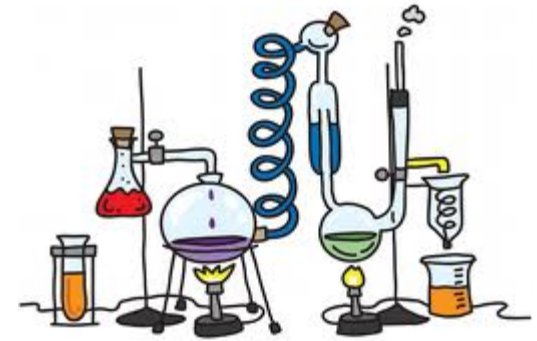
Cálculo) O mensurando que é a concentração de NaOH (C_{NaOH}) é obtido indiretamente pela massa de KHP (m_{KHP}), sua pureza (P_{KHP}), seu peso molecular (M_{KHP}) e o volume de NaOH (V_T) no ponto final da titulação.

$$C_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \left[\frac{mol}{l} \right]$$



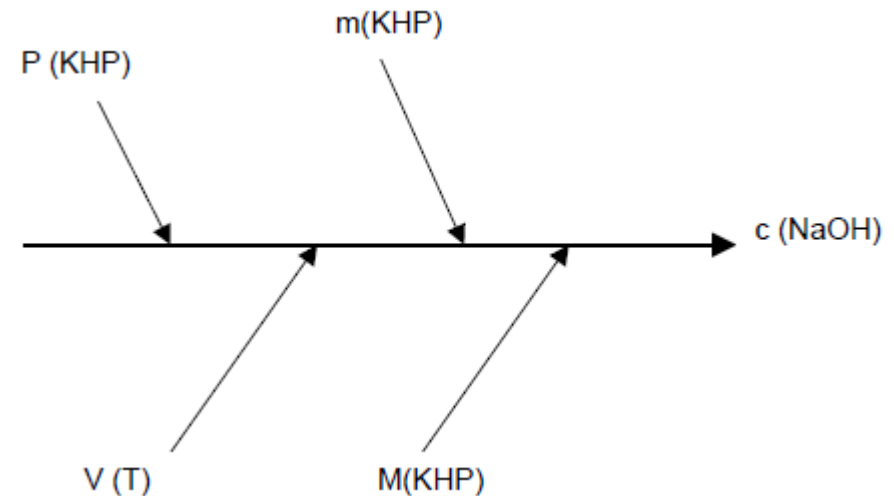
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



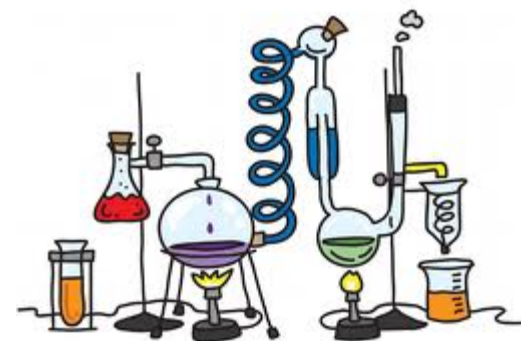
Passo 2 – Identificação de fontes de incerteza

Inicialmente identificamos os quatro parâmetros da equação do mensurando como ramificações principais.



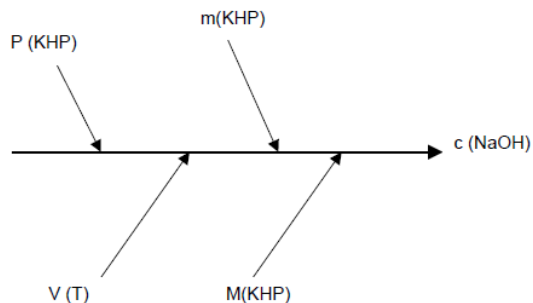
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



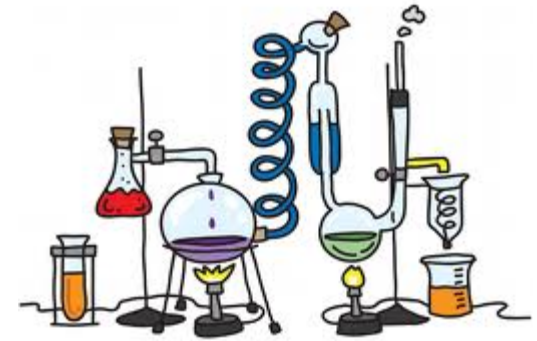
Passo 2 – Identificação de fontes de incerteza

Massa m_{KHP} : Aproximadamente 388 mg de KHP são pesados para padronizar a solução de NaOH. Como faz-se duas pesagens, isto significa uma ramificação para a determinação da tara (massa do frasco m_{tara}) e outra ramificação para o peso bruto (massa do frasco + KHP) m_{bruta} . Cada pesagem está sujeita à variabilidade pela repetibilidade e a incerteza de calibração da balança. A calibração da balança possui duas incertezas: a sensibilidade e a linearidade da função de calibração. A sensibilidade pode ser desprezada.



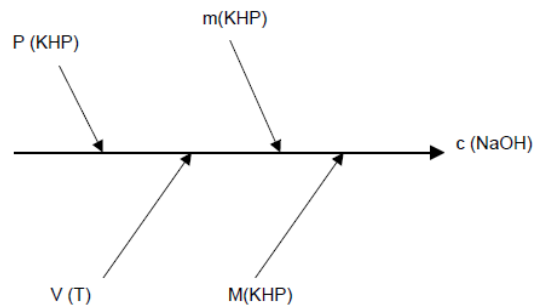
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



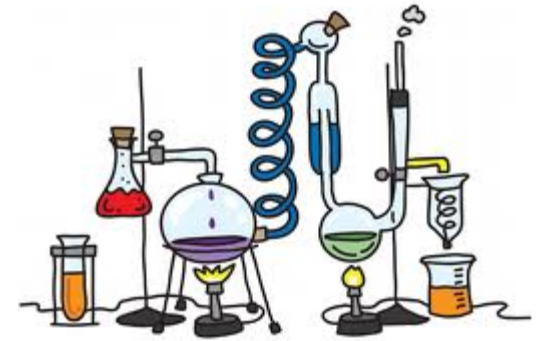
Passo 2 – Identificação de fontes de incerteza

Pureza P_{KHP} : A pureza do KHP está expressa no catálogo do fornecedor como estando dentro dos limites de 99,95% e 100,05%. P_{KHP} é portanto, $1,0000 \pm 0,0005$. Não havendo outras fontes de incerteza se o processo de secagem for feito.



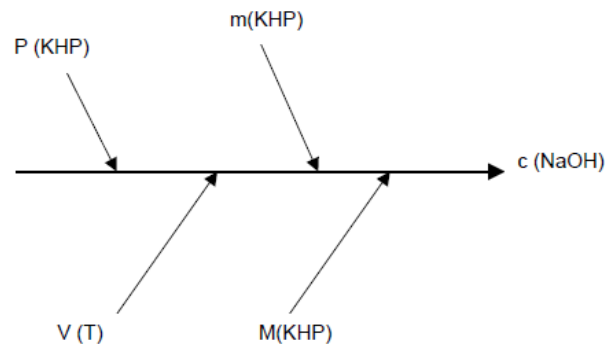
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



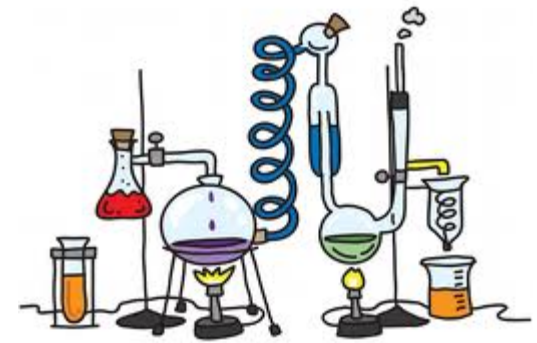
Passo 2 – Identificação de fontes de incerteza

Massa Molar M_{KHP} : O ftalato de potássio (KHP) possui uma fórmula $C_8H_5O_4K$. A incerteza associada à massa molar do composto pode ser determinada combinando a incerteza associada aos pesos atômicos de seus elementos constituintes.



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



Passo 2 – Identificação de fontes de incerteza

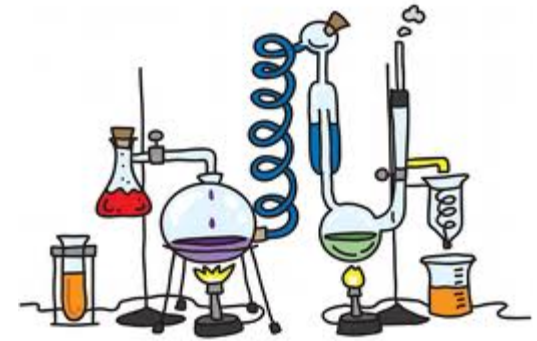
Volume V_T : A titulação é realizada utilizando-se uma bureta de pistão de 20ml. O volume de NaOH transferido da bureta de pistão está sujeito às mesmas 3 fontes de incerteza do enchimento do frasco no exercício anterior, são elas a repetibilidade do volume transferido, a incerteza de calibração do volume, e a incerteza resultante da diferença de temperatura no laboratório e a da calibração da bureta.

A repetibilidade da detecção do ponto final da titulação;

A possibilidade de um erro sistemático entre o ponto final determinado e o ponto de equivalência, devido à absorção de carbonato durante a titulação e a imprecisão na avaliação matemática do ponto-final, a partir da curva de titulação.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio



Passo 2 – Identificação de fontes de incerteza

Ainda tem-se:

A repetibilidade da detecção do ponto final da titulação;

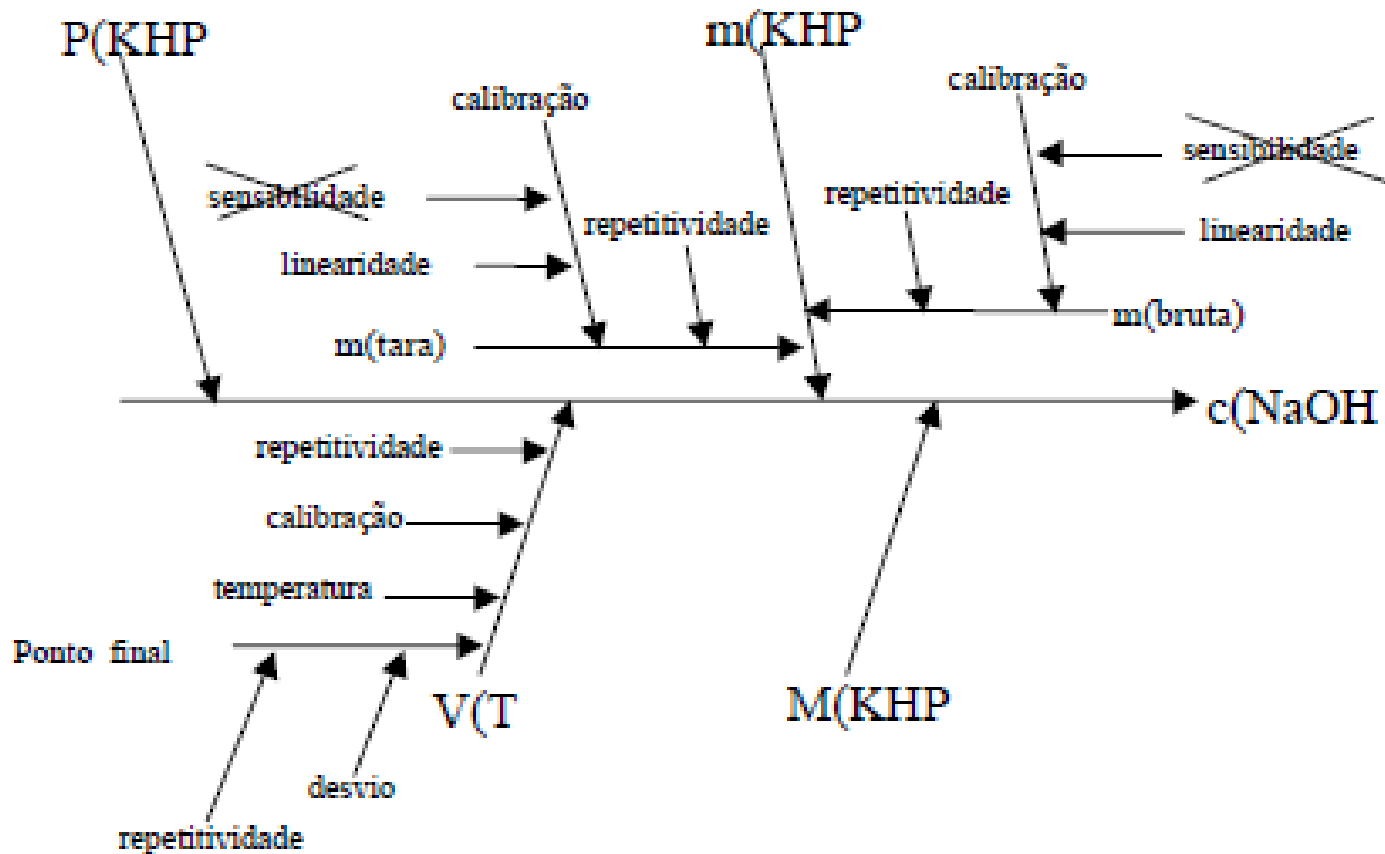
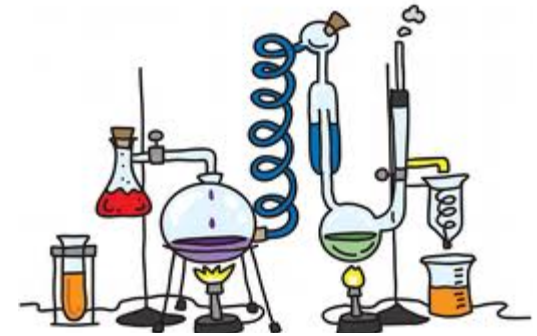
A possibilidade de um erro sistemático entre o ponto final determinado e o ponto de equivalência, devido à absorção de carbonato durante a titulação e a imprecisão na avaliação matemática do ponto-final, a partir da curva de titulação.

Exercícios de Incertezas na MQ

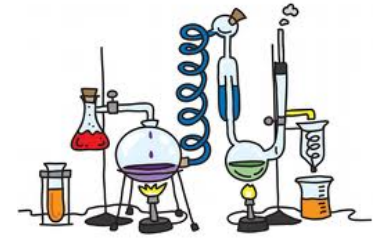
Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Cálculo de

uma solução de



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

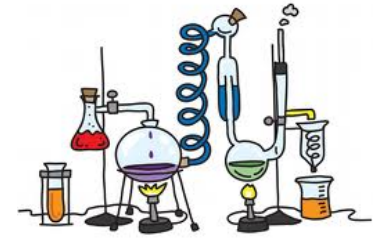
Passo 3 – Quantificando os componentes da incerteza

Massa m_{KHP}

As pesagens relevantes são: Recipiente e KHP: 60,5450 g; Recipiente menos KHP: 60,1562 g. Diferença = 0,3888 g. Desconsiderou-se a repetibilidade das medições da balança. Considerou-se para simplificação uma incerteza combinada de todos os erros das duas medições com a balança de $u(m_{KHP}) = 0,13$ mg.

Desconsiderou-se o empuxo da balança e uma possível absorção de água pelo padrão devido a umidade relativa. Outra fonte de incerteza é a temperatura do padrão e da balança, um diferença de apenas 1°C, gera incertezas da mesma magnitude da repetibilidade.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



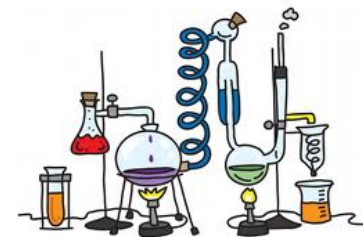
Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 3 – Quantificando os componentes da incerteza

Pureza P_{KHP} :

P_{KHP} é $1,0000 \pm 0,0005$, considerando-se esta incerteza como uma distribuição retangular, assim $u(P_{KHP}) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,00029$.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 3 – Quantificando os componentes da incerteza

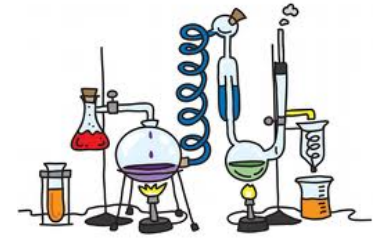
Massa molar M_{KHP} :

Com base na tabela IUPAC, tem-se os pesos atômicos e incertezas, seguintes. A incerteza padrão é obtida por $\sqrt{3}$ por ser distribuição retangular

Elemento	Peso atômico	Incerteza expressa	Incerteza
C	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

	Cálculo	Resultado	Incerteza padrão
C ₈	8x12,0107	96,0856	0,0037
H ₅	5x1,00794	5,0397	0,00020
O ₄	4x15,9994	63,9976	0,00068
K	1x39,0983	39,0983	0,000058

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 3 – Quantificando os componentes da incerteza

Massa molar M_{KHP} :

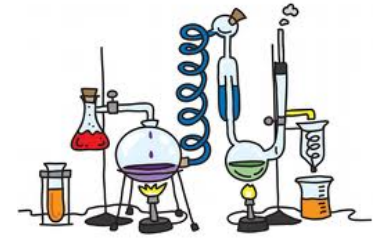
$$M_{KHP} = 96,0856 + 5,0397 + 63,9976 + 39,0983 = 204,2212 \text{ g/mol}$$

Considerando uma soma de valores independentes:

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,0002^2 + 0,00068^2 + 0,000058^2} = 0,0038 \text{ g.mol/l}$$

	Cálculo	Resultado	Incerteza padrão
C ₈	8x12,0107	96,0856	0,0037
H ₅	5x1,00794	5,0397	0,00020
O ₄	4x15,9994	63,9976	0,00068
K	1x39,0983	39,0983	0,000058

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 3 – Quantificando os componentes da incerteza

Volume V_T :

Repetibilidade na transferência do volume, desconsiderado;

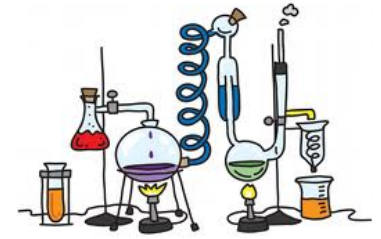
Calibração da bureta de pistão de 20ml $\pm 0,03$ ml, supondo-se distribuição triangular a incerteza padrão é $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ ml.

Temperatura resultante da falta de controle da temperatura $\pm 3^\circ\text{C}$ (com 95% de confiança). Considerando o coeficiente de expansão do volume de água $2,1 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$, tem-se:

$$\frac{19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 3}{1,96} = 0,006 \text{ ml}$$
 (incerteza padrão decorrente da falta de controle da temperatura.

Tendência de detecção do ponto final da titulação, pressupõe-se que a tendência da detecção do ponto final e sua incerteza sejam desprezíveis.

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

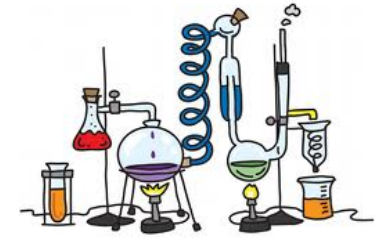
Passo 3 – Quantificando os componentes da incerteza

Volume V_T :

Combinado as incertezas da calibração da bureta e da temperatura tem-

$$\text{se: } u(V_T) = \sqrt{0,012^2 + 0,006^2} = 0,013\text{ml}$$

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 4 – Calculando a incerteza padrão combinada

Tomando por base que o volume necessário na titulação foi de 18,64ml.

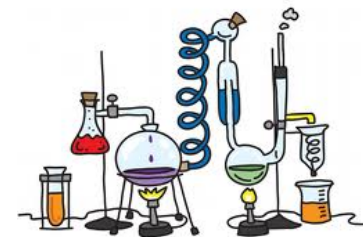
$$\text{Como } C_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} = \frac{1000 \times 0,388 \times 1,0}{204,2212 \times 18,64} = 0,10214 \text{ mol/l}$$

Considerando todas as grandezas independentes tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(C_{NaOH})}{C_{NaOH}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2} = \\ &= \sqrt{0,00033^2 + 0,00029^2 + 0,00019^2 + 0,00070^2} = 0,0008479 \dots \end{aligned}$$

$$u_c(C_{NaOH}) = 0,10214 \times 0,00085 = 0,0000866 \text{ mol/l}$$

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

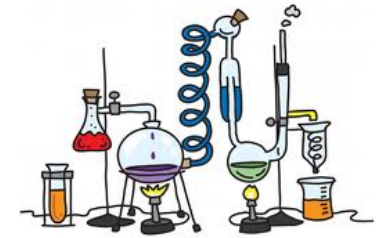


Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 4 – Calculando a incerteza padrão combinada

	Description	Value x	Standard uncertainty $u(x)$	Relative standard uncertainty $u(x)/x$
m_{KHP}	Weight of KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Purity of KHP	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	Molar mass of KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_{T}	Volume of NaOH for KHP titration	18.64 mL	0.013 mL	0.0007

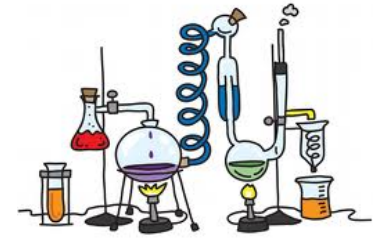
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio Passo 4 – Calculando a incerteza padrão combinada

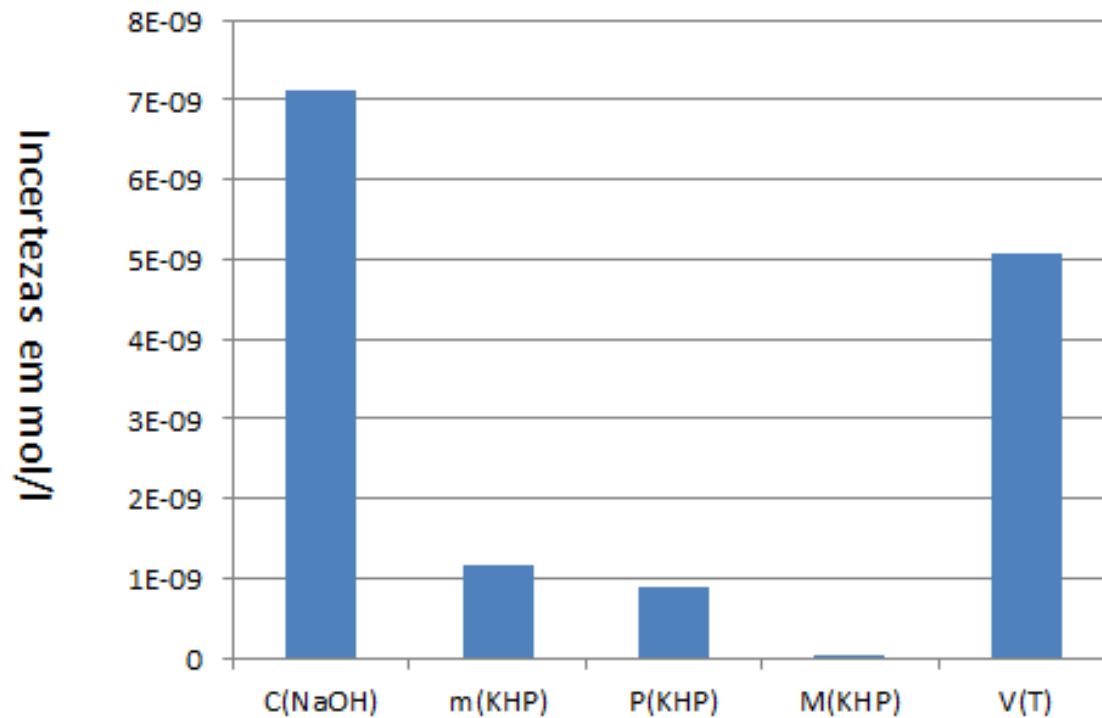
Exercício 2 - Titulação NaOH					
	C(NaOH)	m(KHP)	P(KHP)	M(KHP)	V(T)
	Valor	0,3888	1	204,2212	18,64
	Incerteza	0,00013	0,00029	0,0038	0,013
m(KHP)	0,3888	0,38893	0,3888	0,3888	0,3888
P(KHP)	1	1	1,00029	1	1
M(KHP)	204,2212	204,2212	204,2212	204,225	204,2212
V(T)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,653
C(NaOH)	0,10213616	0,10217031	0,102165779	0,1021343	0,102065
u(y,xi)		3,41505E-05	2,96195E-05	-1,9E-06	-7,118E-05
u2	7,11415E-09	1,16625E-09	8,77314E-10	3,612E-12	5,067E-09
u(c(NaOH))	8,43454E-05				
U(c(NaOH))	0,000168691				

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

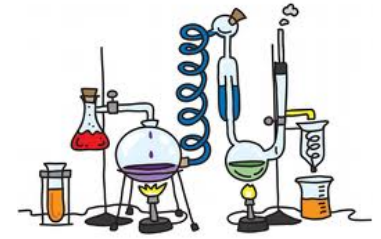


Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 5 – Reavaliar os componentes



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



Padronização de uma solução de Hidróxido de Sódio

Passo 5 – Reavaliar os componentes

A incerteza expandida é obtida multiplicando-se a incerteza combinada por um fator 2:

$$U(C_{NaOH}) = 0,00008435 \times 2 = 0,168 \text{ m mol/l}$$

Assim a concentração da solução de NaOH é $(0,10214 \pm 0,00017) \text{ mol/l}$

Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

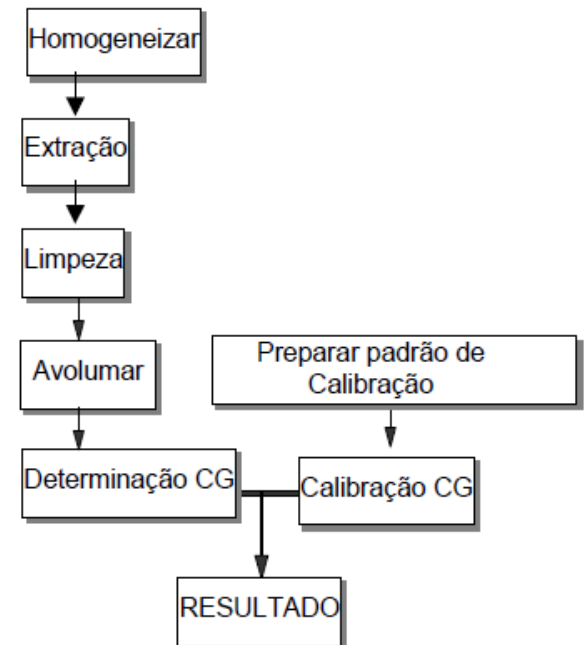


3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.

Introdução: O objetivo da medição é determinar a quantidade de um resíduo de pesticida organofosforado em pães. O esquema de validação e os experimentos estabelecem rastreabilidade através de medições em amostras adicionadas.

Passo 1 – Especificação

- i) Homogeneização: A amostra completa é dividida em pequenos fragmentos (2cm), uma seleção aleatória é feita com cerca de 15 destes, e a sub-amostra é homogeneizada.
- ii) A pesagem da sub-amostragem para análise dá a massa $m_{amostra}$.



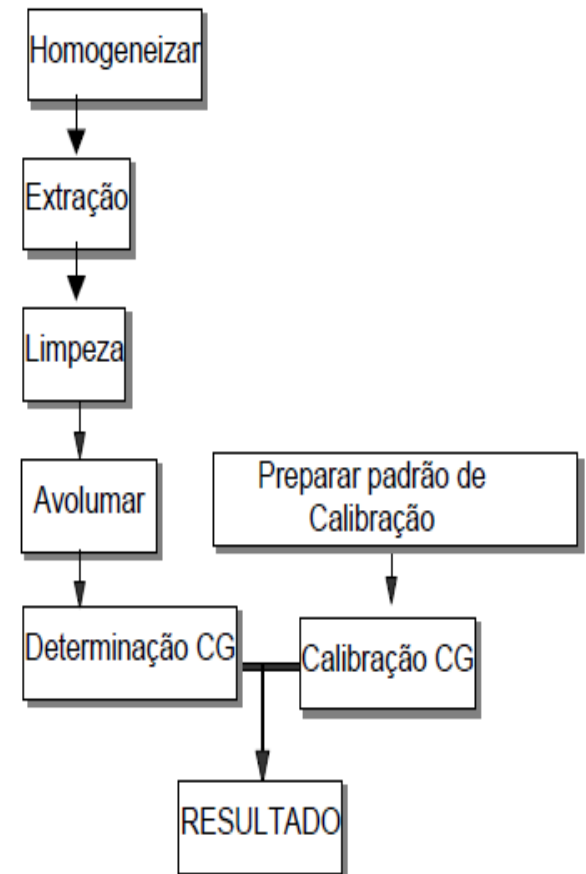
Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.

Passo 1 – Especificação

- iii) Extração: Extração quantitativa do analito com solvente orgânico, decantando e secando.
- iv) Extração líquido líquido;
- v) Partição líquida acetonitrila/hexano, lavando o extrato de acetonitrila com hexano através de uma coluna de sulfato de sódio;
- vi) Concentração de extrato lavado com corrente de gás, até próximo a secura;
- vii) Diluição do volume padrão V_{op} (aprox 2ml) em um tubo graduado de 10 ml;
- viii) Medição por cromatografia gasosa (CG) de $5\mu\text{l}$ de extrato de amostra para dar a intensidade pico I_{op} ;



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ

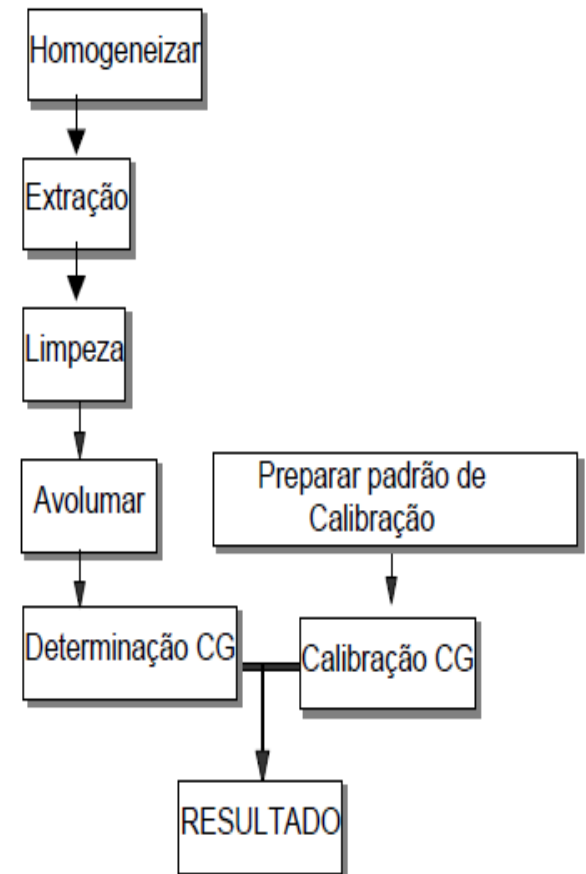


3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.

Passo 1 – Especificação

ix) Preparação de um padrão de aproximadamente $5\mu\text{g/ml}$ (concentração de massa real C_{ref});

x) Calibração do Cromatógrafo utilizando o padrão preparado. Medição de $5\mu\text{l}$ do padrão para ter uma intensidade pico de referência I_{ref} .



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.

Passo 1 – Especificação

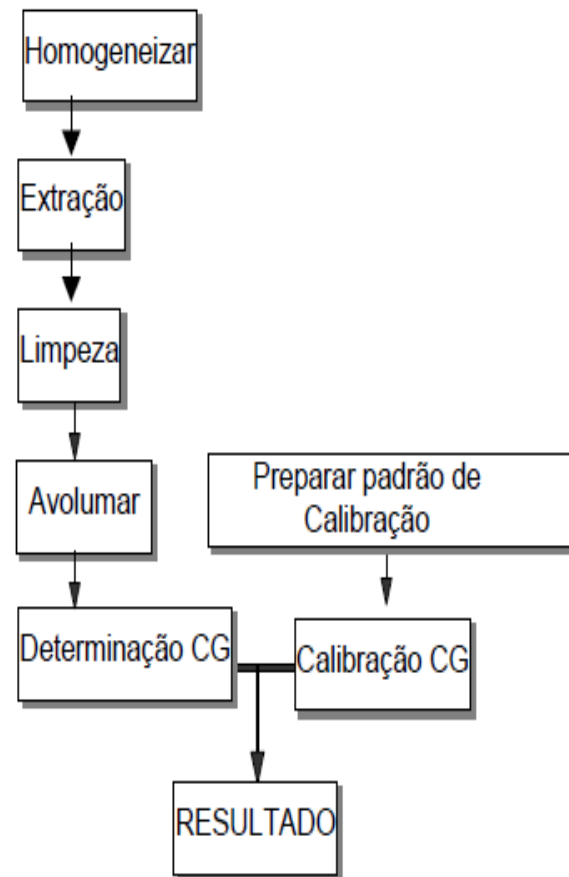
A concentração de massa C_{op} na amostra final é dada por: $C_{op} = C_{ref} \frac{I_{op}}{I_{ref}} \mu g/ml$.

A estimativa P_{op} do nível de pesticida na amostra em mg/kg é dada por:

$$P_{op} = \frac{C_{op} \cdot V_{op}}{Rec. m_{amostra}} \cdot 10^6 mg/kg$$

Substituindo C_{op}

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot C_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec. m_{amostra}} \cdot 10^6 mg/kg$$



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.

Passo 1 – Especificação

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot C_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{amostra}} \cdot 10^6 \text{ mg/kg}$$

P_{op} = nível de pesticida na amostra mg/kg

I_{op} = intensidade do pico do extrato da amostra;

C_{ref} = concentração da massa do padrão de referência µg/ml;

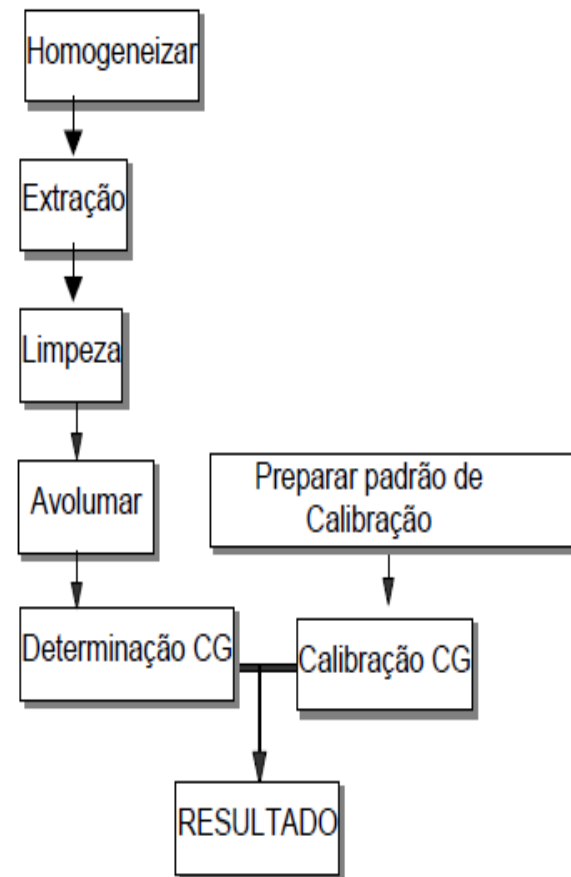
V_{op} = Volume final do extrato ml;

10^6 = fator de conversão de g/g para mg/kg;

I_{ref} = intensidade do pico do padrão de referência;

R_{ec} = recuperação;

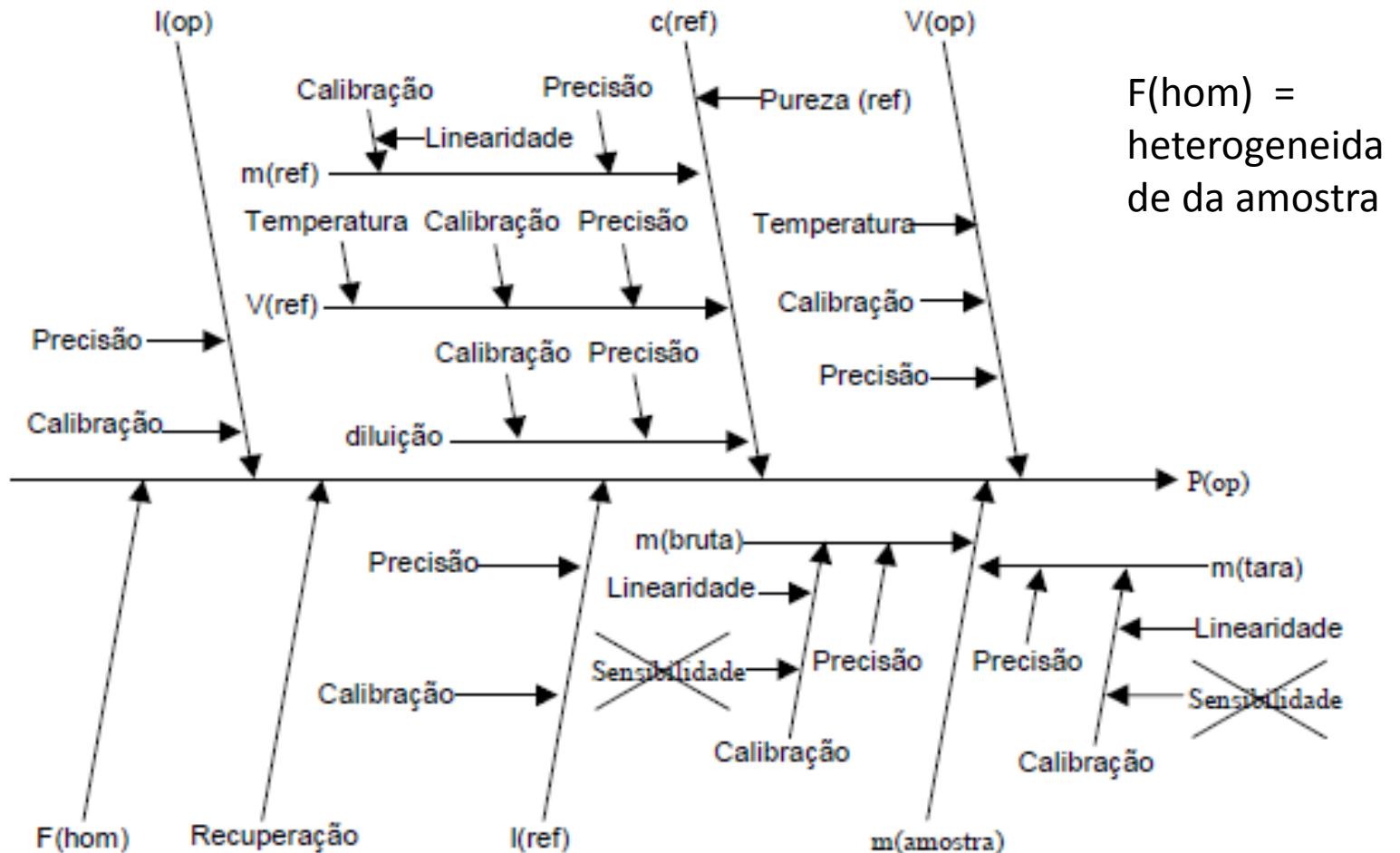
$m_{amostra}$ = massa da sub-amostra investigada g.



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.



Exercícios de Cálculo de Incertezas na MQ



3 – Determinação de Pesticidas Organofosforados em pães.

Recuperação: No diagrama de causa e efeito os parâmetros da equação formam as ramificações principais do diagrama. É quase sempre necessário acrescentar uma ramificação principal representando uma correção nominal para a tendência total, chamada de recuperação.

Estabelecer %CV ou rsd (dpr – desvio padrão relativo).

A tendência de um método analítico é geralmente determinada pelo estudo de materiais de referência relevantes ou por estudos de adições padrão (fortificação). A determinação da tendência total a valores de referência apropriados é importante para o estabelecimento da rastreabilidade a padrões reconhecidos. A tendência pode ser expressa como uma recuperação analítica (valor observado dividido pelo valor esperado). A tendência pode ser demonstrada como desprezível, ou ser corrigida, mas em ambos os casos, a incerteza associada à determinação da tendência permanece como um componente essencial da incerteza total.

Componentes de Incertezas



Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Massa	Calibração da Balança	Exatidão limitada na calibração	Declarado no certificado de calibração, convertido para desvio padrão	Balança de 4 dígitos	0,5 mg
	Linearidade		i) Experimento, com faixa de pesos certificados ii) Especificação do fabricante		ca. 0,5 x o último dígito significativo
	Legibilidade	Resolução limitada no <i>painel</i> ou <i>escala</i>	Do último dígito significante		0,5 x o último dígito significante / $\sqrt{3}$
	Desvio diário	Vários, incluindo temperatura	Desvio padrão de pesagens de longo termo. Calcular como RSD se necessário.*		ca. 0,5 x o último dígito significativo
	Variação corrida a corrida	Vários	Desvio padrão de sucessivas pesagens de amostras ou de verificação		ca. 0,5 x o último dígito significativo
	Efeitos de densidade (base convencional) <small>Nota 1</small>	Erro na relação de peso de da amostra causa uma diferença no efeito da flutuação atmosférica	Calculada a partir de densidades conhecidas ou assumidas e condições atmosféricas típicas	Aço, Níquel, Alumínio, Sólidos orgânicos, Água, Hidrocarbonetos	1 ppm 20 ppm 50-100 ppm 65 ppm 90 ppm
Efeitos de densidade (base no vácuo) <small>Nota 1</small>	Como acima	Calcular efeito de flutuação atmosférica e subtrair o efeito de flutuação do peso de calibração	100 g de água 10 g de níquel	+0,1 g (efeito) <1 mg (efeito)	

Normalmente o empuxo do ar pode ser desprezado.

Componentes de Incertezas



Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Volume (líquido)	de Incerteza de calibração	Exatidão limitada na calibração	Declarado na especificação do fabricante, convertido a desvio padrão. Para vidraria ASTM classe A de volume V, o limite é aproximadamente $V^{0,6/200}$	10 ml (Grau A)	$0,02/\sqrt{3}=$ $0,01 \text{ mL}^*$
	Temperatura	Varição de temperatura em relação à temperatura de calibração causa diferença no volume a temperatura padrão	$\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ dá o desvio padrão relativo, onde ΔT é a faixa de temperatura possível e α o coeficiente de expansão de volume do líquido. α é aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para a água e $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para líquidos orgânicos.	100 ml de água	0,03 mL para operação dentro de uma faixa de 3°C em torno da temperatura de operação declarada
	Varição corrida a corrida	Vários	Desvio padrão de sucessivas verificações (obtidas por pesagem)	pipeta de 25 ml	Enchimento/pesagem repetidos $s = 0,0092 \text{ mL}$

*Assumindo uma distribuição retangular

Componentes de Incertezas



Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Concentração do material de referência	Pureza	Impurezas reduzem a quantidade de material de referência presente. Impurezas reativas podem interferir com a medição.	Declarado no certificado do fabricante. Certificados de referência geralmente dão limites não qualificados; eles devem portanto ser tratados como distribuições retangulares e divididos por $\sqrt{3}$ Nota: quando a natureza das impurezas não é declarada, podem ser necessários verificações ou abatimentos adicionais para se estabelecer os limites para interferência, etc.	Referência: ftalato ácido de potássio, certificado como a concentração de $99,9 \pm 0,1\%$	$0,1/\sqrt{3} = 0,06\%$
	Concentração (certificada)	Incerteza certificada na concentração do material de referência	Declarado no certificado do fabricante. Certificados de referência geralmente dão limites não qualificados; devem portanto ser tratados como distribuições retangulares e divididos por $\sqrt{3}$	Acetato de cádmio em ácido acético a 4%, certificado como (1.000 ± 2) mg.L ⁻¹	$2/\sqrt{3} = 1,2$ mg.L ⁻¹ (0,0012 como RSD)*
	Concentração (obtida a partir de material certificado)	Combinação de incertezas nos valores de referência e etapas intermediárias	Combinar valores para as etapas anteriores como RSD por todo o processo.	Acetato de cádmio após três diluições de 1.000 mg.l ⁻¹ para 0,5 mg.l ⁻¹	$\sqrt{0,0012^2 + 0,0017^2 + 0,0021^2 + 0,0017^2}$ como RSD

*Assumindo uma distribuição retangular

Componentes de Incertezas



Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de Determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Absorbância	Calibração de instrumento Nota: Esse componente está relacionado a leitura da capacidade de absorção versus a capacidade de absorção de referência, e não à calibração da concentração versus a leitura da absorbância	Exatidão limitada na calibração	Declarado no certificado de calibração como limites, convertidos a desvio padrão		
	Varição corrida a corrida	Várias	Desvio padrão de determinações repetidas, ou performance da GQ (garantia da qualidade)	Média de 07 leituras da capacidade de absorção com $s = 1,63$	$1,63/\sqrt{7} = 0,62$
Amostragem	Homogeneidade	Sub-amostragem a partir de material heterogêneo geralmente não representará aquele material com exatidão. Nota: amostragem aleatória geralmente resultará em desvio zero. Pode ser necessário se verificar se a amostragem é de fato aleatória.	i) Desvio padrão dos resultados separados de sub-amostras (se a heterogeneidade é grande em relação a exatidão analítica). ii) Desvio padrão estimado por parâmetros de população conhecidos ou assumidos.	Amostragem em pães com dois valores assumidos de heterogeneidade (Ver Exemplo A4)	Para 15 porções, a partir de 72 porções de material contaminado e 360 porções de material não-contaminado: RSD = 0,58

Componentes de Incertezas



Determinação	Componentes de incerteza	Causa	Método de determinação	Valores típicos	
				Exemplo	Valor
Recuperação de extração	Recuperação média	Extração raramente é completa e pode adicionar ou incluir interferentes	<p>Recuperação calculada como percentual de recuperação a partir de material de referência comparável ou <i>material de adição</i> representativo.</p> <p>Incerteza obtida a partir de desvio padrão da média dos experimentos de recuperação.</p> <p>Nota: Recuperações também podem ser calculadas diretamente a partir de coeficientes de partição previamente medidos.</p>	Recuperação de pesticida presente em pães; 42 experimentos, média de 90%, $s = 28\%$ (Ver exemplo A4)	$28/\sqrt{42} = 4,3\%$ (0,048 como RSD)
	Varição de recuperação de corrida a corrida	Várias	Desvio padrão de experimentos repetidos.	Recuperação de pesticidas presentes em pães a partir de dados repetidos pareados (ver exemplo A4)	0,31 como RSD

Tarefa relativa ao assunto de incertezas

Pesquisa na internet

Pesquise na internet assuntos relacionados com incertezas na metrologia química, procure direcionar as suas pesquisas a assuntos que mais se aproximem do seu assunto de pesquisa no PPGEB. Não se limite a pesquisar textos em português.

Entregar a pesquisa via email (arquivo word nomeado da seguinte forma: aluno_fulano_de_tal_incetezas_na_mq.doc);

A pesquisa deve ter:

- 1) Descrição sucinta do objetivo;
- 2) Explicação do método escolhido e porque;
- 3) Conclusões se houverem;
- 4) Referências Bibliográficas.

