

## INCERTEZA ASSOCIADA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS

*Marcos Antonio Hortellani<sup>1</sup>, Jorge Eduardo de Souza Sarkis<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>IPEN/CNEN - Laboratório de Caracterização Química – São Paulo, Brasil

### RESUMO:

Resultados obtidos por análises químicas, tem vários objetivos, muitas vezes ligados a decisões de grande interesse para a sociedade. Portanto, a declaração do resultado de uma medição, só é considerado válido se acompanhado pela validação do procedimento.

A validação do método de determinação mercúrio em amostras de sedimentos estuarinos, utilizando-se um sistema FIA com a geração de vapor frio, acoplado a um espectrofotometro de absorção atômica, foi obtida, analisando-se um material de referência certificado, seguindo as orientações sobre validação de ensaios químicos do INMETRO [1]. A estimativa da incerteza associada procedimento analítico foi obtida pela avaliação da incerteza associada a cada uma das principais etapas do procedimento analítico, calculadas com a construção de um diagrama de causa e efeito, seguindo as orientações sobre quantificação de incerteza em medidas analíticas da EURACHEM/CITAC Guide [2].

A incerteza expandida do procedimento (20,9%), foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada de cada etapa do procedimento, por um fator  $k=2$  (para um nível de confiança de 95%). A principal contribuição para a incerteza global do procedimento foi proveniente da curva de calibração, seguida do método de recuperação do analito, ambas relacionadas com a precisão do equipamento.

**Palavra chave:** Incerteza, diagrama de causa e efeito, mercúrio.

### 1 INTRODUÇÃO:

Validação é a comprovação, através dos meios e critérios objetivos que um laboratório possui, para demonstrar que o ensaio que executa conduz a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida.

O INMETRO, no documento DOQ-CGCRE-008 (2002) [1], orienta sobre os critérios usados na validação de um método analítico, os quais devem ser: especificidade e seletividade; faixa de trabalho e faixa linear; linearidade; sensibilidade; limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ); exatidão e tendência; precisão; robustez e incerteza da medição.

Um método que produz resposta para apenas um analito é chamado específico. Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo. Entretanto, os termos especificidade e seletividade são frequentemente utilizados indistintamente.

O efeito de erros constantes (interferências) e erros proporcionais (efeito matriz) podem ocorrer ao mesmo tempo. Uma vez conhecidos, estes problemas podem ser superados através de adição-padrão ou por mudanças no pré-tratamento, separação, ou detecção do método.

Deve-se preparar um branco com adição de concentrações variadas do analito, com o objetivo de identificar, inicialmente, por observação visual, a faixa linear aproximada e os limites superior e inferior da faixa de trabalho, confirmando a linearidade.

A linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração.

O LD indica a menor concentração do analito que pode ser detectado pelo método. Para a validação de um método analítico, segundo o INMETRO, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, é definido como "média do branco + 3s", onde S é o desvio padrão das determinações, considerando análise de sete ou mais amostras de branco.

O LQ é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade ("trueness"). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6, ou 10 desvios-padrão. Também é denominado de "Limite de Determinação".

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A tendência pode ser expressa como recuperação analítica (valor observado / valor esperado). A tendência deve ser corrigida ou demonstrada ser desprezível.

Os procedimentos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de material de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

A precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra ou padrão, em condições definidas. As duas formas mais comum de expressá-la são por meio da repetibilidade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão.

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método diz-se robusto se revelar praticamente insensível a pequenas

9889

variações que possam ocorrer quando esse está sendo executado.

Os estudos de validação produzem dados de desempenho global do método e fatores de influência individuais que podem ser aplicados à estimativa da incerteza associada aos resultados analíticos.

Todos os fatores envolvidos em todas as etapas intermediárias devem ser considerados, tais como: amostragem; condições ambientais; calibrações de balanças (incerteza na massa), balões volumétricos (incerteza no volume), pipetas e micropipetas (incerteza nas alíquotas pegadas); interferentes e efeito matriz; calibração e curvas analíticas (incerteza nos valores de referência); e o equipamento utilizado (variações randômicas).

Um resultado analítico representa sempre uma estimativa do valor real, podendo ser representado por médias, porém, só é representativo quando estiver acompanhado do valor da incerteza associada.

A incerteza da medida pode ser definida como “um parâmetro associado com o resultado da medida, que caracteriza a dispersão dos valores que razoavelmente são atribuídos para o mensurando” [2].

### 1.1. Incerteza global associada:

Como o valor mensurado  $Y$  é sempre determinado a partir de  $N$  outras grandezas  $X$ :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N)$$

Vários conceitos estatísticos devem ser utilizados para a identificação das fontes de incerteza, como média aritmética, variância experimental e desvio padrão experimental da média. Essas definições e as relações que representam estão descritos no trabalho de Buchmann, (2000) [3], no qual foi baseado o processo de cálculo das incertezas apresentados neste trabalho.

Dois tipos de incerteza são definidos:

- TIPO A: provenientes de efeitos aleatórios, estimada a partir de experimentos do tipo repetitivo (distribuição gaussiana), sendo sua estimativa quantificada em termos do desvio padrão dos valores medidos.
- TIPO B: obtida através de um julgamento científico, baseado em todas as informações possíveis sobre a variabilidade da grandeza medida. É considerada como uma aproximação do desvio padrão. Sua raiz quadrada é uma aproximação da variância e é obtida assumindo-se uma curva de distribuição retangular ou triangular da probabilidade, baseada nas informações que se possui.

Para se estimar a incerteza global, é necessária a consideração de cada fonte de incerteza, seja do tipo A ou B, obtendo separadamente a contribuição de cada fonte, de cada componente da incerteza.

Alguns termos de incerteza são definidos como sendo:

- Incerteza padrão ( $u_i$ ) é aquela representada pelo desvio padrão estimado (pela variância). Pode-se determinar a incerteza padrão relativa dividindo-se o valor obtido da incerteza pelo valor da variável;
- Incerteza padrão combinada ( $u_c$ ) é quando se utiliza o método da raiz quadrada da soma dos quadrados da incerteza padrão relativa de todos os componentes;
- Incerteza expandida ( $U$ ) é quando a incerteza padrão combinada é multiplicada por uma constante ( $k$ ) que depende do nível de confiança. Para que seja de 95% a confiança do valor medido estar no intervalo,  $k = 2$ .

Para se obter as incertezas associadas à metodologia empregada, seguiram-se os seguintes passos:

- descrição das etapas envolvidas em fluxograma;
- relação das variáveis utilizadas para o cálculo do valor final obtido (mensurando);
- formação da chamada “espinha de peixe”, ou seja, um diagrama causa e efeito com a identificação das fontes de incerteza;
- quantificação das várias incertezas associadas;
- cálculo das incertezas dos resultados finais (incerteza global).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento analítico desse trabalho, consiste na digestão em balão volumétrico de 100 mL, de cerca de 0,5 g de sedimentos, com 4 mL de água régia, 1 mL de  $\text{HClO}_4$  conc. e 1 mL de água, aquecendo-se por 30 minutos a 90 °C em chapa aquecedora, de acordo com uma modificação do procedimento de Akagi [4], a solução resultante foi filtrada e transferida para balão volumétrico calibrado de 25 mL. O volume foi completado com água Milli-Q. O mercúrio foi analisado utilizando-se um sistema FIA com a geração de vapor frio de mercúrio, acoplado a um espectrofotômetro de Absorção Atômica marca VARIAN (modelo- Spectra AA-220-Fast Seduencial).

A validação da metodologia utilizada e descrita acima, foi obtida, analisando-se um material de referência certificado (Bufalo River Sediment), em 3 replicatas. O LD (limite de detecção) foi obtido somando-se o valor médio do branco resultante de sete preparações distintas com 3 vezes o desvio padrão obtido dessas sete determinações. O LQ (limite de quantificação) foi obtido somando-se o valor médio do branco com 5 vezes o desvio padrão. A quantificação da incerteza global da metodologia foi estimada, de acordo com o guia da EURACHEM/CITAC [2].

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Validação do procedimento analítico do mercúrio:

A concentração de mercúrio e o seu respectivo desvio padrão no material de referência certificado (Material 2704 - “Bufalo River Sediment”) é de  $[\text{Hg}] = 1,47 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ . O resultado obtido pelo procedimento aqui descrito foi de  $[\text{Hg}] = 1,48 \pm 0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ , ou seja, apresentou precisão (desvio

padrão relativo - RSD) de 4,1% e recuperação de 100,68%, o que demonstrou a confiabilidade do procedimento utilizado.

O limite de detecção (LD) foi de  $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$ , e o limite de quantificação (LQ) foi igual a  $0,65 \mu\text{g L}^{-1}$ . Isso resultou em um LQ final para o procedimento de determinação de Hg nos sedimentos de  $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Para as amostras com [Hg] igual ao LQ o desvio padrão relativo foi menor que 10%, mostrando-se, portanto, o limite de quantificação satisfatório quanto à precisão.

Durante a realização desse trabalho, foram feitas análises periódicas do material de referência certificado para a construção de um gráfico de controle para a análise de mercúrio (Figura 1), podendo-se, assim, rastrear o comportamento do sistema em função do tempo. Analisando o gráfico de controle podemos verificar que a barra de erro do último ponto, ultrapassou os limites inferior e superior do desvio padrão do material de referência, mas ainda abaixo da incerteza do procedimento, que será apresentada a seguir.

Gráfico de controle para Hg

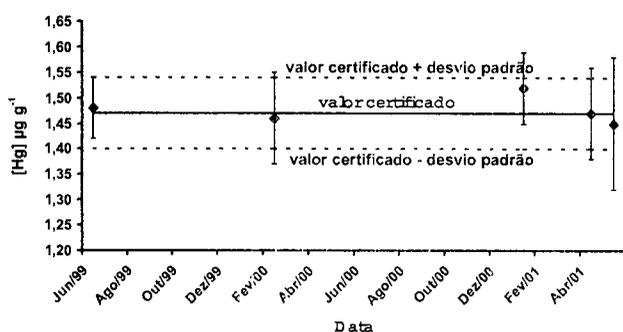


Figura 1: Gráfico de controle do procedimento proposto para análise de Hg, em material certificado.

### 3.2. Incertezas associadas à determinação do mercúrio:

Os números utilizados nos cálculos das incertezas associadas são, muitas vezes, por questão de visualização da sua grandeza, apresentados com decimais a mais do que os algarismos significativos normalmente usados.

#### 3.2.1. Fluxograma das etapas do procedimento que envolvem incertezas:

O fluxograma das etapas do procedimento que contribuem na incerteza da análise de mercúrio encontra-se resumido na Figura 2. Neste esquema são apresentadas somente as etapas que influenciam no cálculo de concentração do elemento e, conseqüentemente nas suas incertezas associadas.

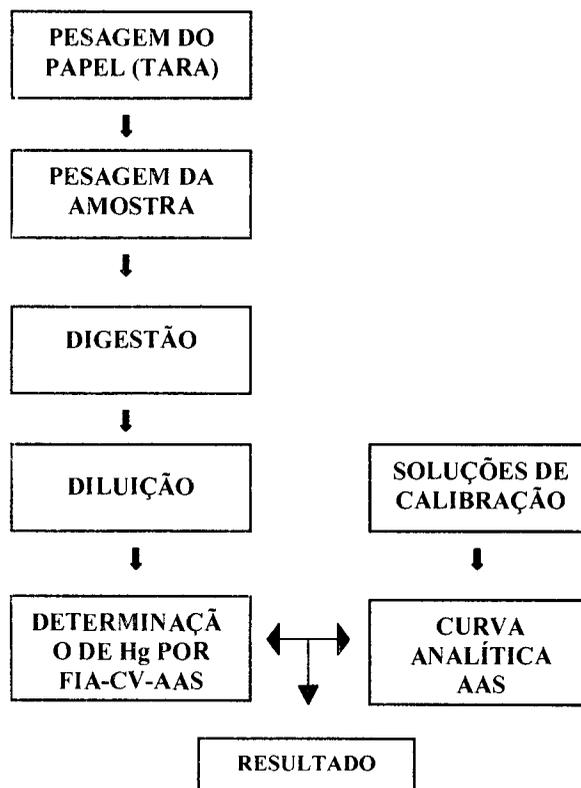


Figura 2: Fluxograma das etapas do procedimento que contribuem na incerteza da determinação do mercúrio no sedimento.

#### 3.2.2. Relações das variáveis no mensurando:

A concentração do elemento nas amostras foi calculada pela equação 1:

$$C_{\text{Hg}} = \frac{C_o \times V_f \times 10^{-3}}{R_i \times m_a} \quad (1)$$

Onde:

$C_{\text{Hg}}$ : concentração de mercúrio na amostra ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

$C_o$ : concentração de mercúrio na alíquota analisada por FIA-CV-AAS ( $\mu\text{g/L}$ )

$m_a$ : massa da amostra (g)

$V_f$ : volume final após digestão (mL)

$R_i$ : taxa de recuperação obtida para o analito

As principais fontes de incertezas relacionadas ao procedimento analítico deste trabalho estão relacionadas no

diagrama de causa e efeito (tipo “espinha de peixe”) da Figura 3.

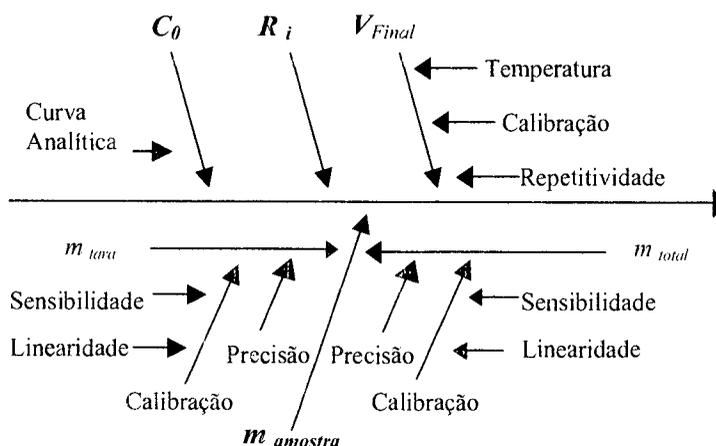


Figura 3: Diagrama de causa e efeito (tipo “espinha de peixe”) no procedimento da determinação do mercúrio no sedimento.

### 3.3. Procedimentos para quantificação das várias incertezas associadas:

#### 3.3.1. Incerteza associada à massa ( $m_a$ ):

As amostras foram pesadas na balança analítica de marca Mettler, modelo H54AR. A massa de amostra foi obtida por meio da diferença entre a massa do papel utilizado na pesagem e a massa total (amostra + papel).

As medidas de massa estão sujeita à variabilidade decorrente de pesagens sucessivas (repetitividade) e à incerteza de calibração da balança utilizada. A calibração possui duas fontes de incerteza: a linearidade e a sensibilidade da balança, sendo que o efeito desta última pode ser ignorado visto que as medidas foram realizadas na mesma balança em um curto período de tempo.

No Laboratório do LCQ-CQMA (Ipen-CNEN/SP) é feito gráfico de controle, para padronização da balança pelos usuários. O primeiro analista integrante do grupo a utilizar a balança no dia faz a calibração da balança utilizando dois pesos padrões de 20,0 mg e de 20,000 g e registrando as massas obtidas. Utilizou-se o desvio padrão calculado para um período de 6 meses (de janeiro a julho de 2002), como uma contribuição da repetitividade na incerteza associada à massa ( $m_a$ ). O desvio padrão encontrado foi de:

$$u_{GRÁF.1} = 0,00039\text{g}$$

Uma outra contribuição da repetitividade na incerteza associada à massa ( $m_a$ ) foi determinada através de dez pesagens sucessivas de um peso padrão de verificação, de massa próxima ao valor da massa da amostra (0,500 g), obtido pela diferença de pesagem do papel e do papel mais massa (D).

Para a grandeza  $X_1 = D_1$ , a diferença obtida durante o processo de  $n=10$  pesagens independentes, a incerteza padrão de sua estimativa é  $u(x_1) = s(\bar{X}) = s(\bar{D})$ , com  $s^2(\bar{D})$  dado pela equação 2:

$$s^2(x_1) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (2)$$

Para os valores experimentais obtidos, resultou:

$$u(x_1) = 0,00004 \text{ g.}$$

O certificado de calibração da balança (nº R011275603 de 06/12/2001) fornecido pelo fabricante da balança traz uma incerteza expandida de 0,00008 g (95% de confiança) para um peso padrão de 30 g. Para se obter a incerteza padrão, dividimos esse valor por 2 (valor de k), obtendo-se:

$$u(x_2) = 0,00004\text{g.}$$

Finalmente, as duas componentes de incerteza da medição de massa, as repetitividades e a linearidade, necessitam ser combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada  $u_c(m_a)$  da massa da amostra de sedimento utilizada. A contribuição da repetitividade foi levada em consideração apenas uma vez já que o desvio padrão das diferenças entre a tara e o peso bruto foi determinado diretamente. A contribuição da linearidade foi computada duas vezes, uma para a tara e outra para o peso bruto. Esta combinação é realizada por meio da equação 3:

$$u_c(m_a) = \sqrt{u_{GRÁF.1}^2 + u_{(x_1)}^2 + 2 \times [u_{(x_2)}]^2} \quad (3)$$

$$u_c(m_s) = \sqrt{0,00039^2 + 0,00004^2 + 2 \times (0,00004)^2} = 0,00039 \text{ g}$$

### 3.3.2. Incerteza associada ao volume ( $V_f$ ):

Após a digestão e filtração, a solução amostra é transferida para um balão volumétrico calibrado de 25mL ( $V_f$ ) e o volume é completado com água MILLI-Q. Neste procedimento, estão inseridas duas fontes de incertezas: a repetitividade do preenchimento do volume e a incerteza da calibração do balão volumétrico utilizado.

A contribuição da repetitividade na incerteza do volume do balão foi determinada pela repetição de dez pesagens sucessivas do balão volumétrico vazio e preenchido com água desionizada. Assim, a calibração/linearidade da balança utilizada nas pesagens, como descrito no item anterior, deverá também ser computado na incerteza padrão combinada do volume.

As pesagens foram feitas na balança semi-analítica modelo BG 400 da Gehaka. A balança possui certificado de calibração (nº R011275605 de 06/12/2001), no qual a incerteza expandida da balança é fornecida como sendo de 0,001g (95% de confiança). Para se obter a incerteza padrão da massa, dividimos esse valor por 2 (valor de k), obtendo-se 0,0005g. Assim, pela densidade da água a 25°C (0,997043) encontramos a incerteza padrão da calibração do balão ( $u(v_{cal.})$ ), a qual, para a determinação da incerteza padrão combinada, deve ser considerada duas vezes devido às duas pesagens (tara e massa da água) efetuadas para a calibração do balão:

$$u(v_{cal.}) = 0,0005015 \text{ mL}$$

A calibração do balão está diretamente associada à repetitividade da balança, por isso utilizou-se também o desvio padrão das calibrações ( $u_{GRAF.2}$ ) efetuadas pelos integrantes do laboratório no período de 6 meses (de janeiro a julho de 2002), como parte da incerteza padrão combinada do volume. O valor obtido para essa balança foi de 0,002g, e, pela densidade, para incerteza do volume:

$$u_{GRAF.2} = 0,00201 \text{ mL}$$

Utilizando-se a densidade ( $d=m/V$ ) da água a 25°C (0,997043), obtém-se o volume médio das dez medidas ( $\bar{V} = 24,940 \pm 0,001 \text{ mL}$ ). Assim, a incerteza padrão combinada associada ao volume ( $u_{\bar{V}}$ ) é o desvio padrão das medidas:

$$u_{\bar{V}} = 0,001 \text{ mL}$$

O erro de indicação do volume do balão (0,06 mL) é uma declaração de incerteza sem informações relativas sobre o comportamento da variável dentro de um intervalo especificado. Trata-se de uma estimativa de incerteza do Tipo B e pode-se adotar uma distribuição de probabilidade do tipo retangular para a incerteza ( $u(v_2)$ ) associada a essa grandeza.

$$u(v_2) = \frac{0,06}{\sqrt{3}} = 0,0346 \text{ mL}$$

Assim, a incerteza padrão combinada do volume final ( $u_c(V_f)$ ), obtida pela equação 4 é:

$$u_c(V_f) = \sqrt{u(v_2)^2 + u_{\bar{V}}^2 + u_{GRAF.2}^2 + 2 \times u_{cal.}^2} \quad (4)$$

$$u_c(V_f) = \sqrt{0,0346^2 + 0,001^2 + 0,00201^2 + 2 \times (0,0005015)^2} = 0,0347 \text{ mL}$$

### 3.3.3. Cálculo das incertezas associadas à curva de calibração $u(c_0)$ :

O método de calibração externa utilizado em AAS, requer a medição de um conjunto de soluções padrões com a concentração do analito de interesse conhecida. Assim, foram preparadas 5 soluções com concentrações de: 2,08  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 5,20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 10,06  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 20,43  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 30,01  $\mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio. Estas soluções foram obtidas a partir da diluição de uma solução padrão de concentração 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  preparada com óxido de mercúrio.

O procedimento de ajuste linear dos mínimos quadrados utilizado na curva de calibração do AAS resulta que, segundo o guia da EURACHEM/CITAC (2000), as incertezas dos valores das abcissas são consideradas insignificantes perante os valores das ordenadas. Deste modo, o cálculo das incertezas para a concentração do analito  $u(c_0)$  levam em conta somente as incertezas dos valores de absorbância (ordenada) e não as incertezas dos padrões de calibração, nem das diluições necessárias (abcissas).

As cinco soluções de calibração foram medidas 3 vezes cada. As absorbâncias obtidas estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Absorbância obtida para as três determinações dos cinco padrões de mercúrio para o cálculo de  $u(c_0)$ .

[Hg] ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,08	5,20	10,06	20,43	30,01
Absorbância	0,0400	0,1200	0,2311	0,4801	0,7021
	0,0399	0,1160	0,2297	0,4603	0,6711
	0,0405	0,1191	0,2248	0,4492	0,6729

A curva analítica é dada pela equação 5:

$$A_j = c_i \times B_1 + B_0 \quad (5)$$

Onde:

$A_j$ : medida de absorbância da solução padrão  $i$

$c_i$ : concentração da solução padrão  $i$

$B_0$ : coeficiente linear da curva

$B_1$ : coeficiente angular da curva

$i$ : índice do número da medida dos padrões de calibração.

O ajuste linear dos mínimos quadrados da curva analítica do procedimento proposto apresentou a equação:

$$A = 0,0229 c - 0,0035$$

com um coeficiente de correlação  $R = 0,9999$ .

A incerteza associada à concentração de mercúrio obtida para uma amostra ( $c_0$ ) pela curva de calibração é calculada pela incerteza  $u(c_0)$  associada com o ajuste de mínimos quadrados de um conjunto de  $n$  pares de valores ( $x_i, y_i$ ). Há quatro fontes de incertezas a serem consideradas [2].

- ✓ Variações randômicas das medidas de  $A$  afetando tanto a medida de calibração ( $y_i$ ) como a de determinação;
- ✓ Efeitos randômicos que resultam em erros no valor de referência ( $x_i$ );
- ✓ Os valores de ( $x_i, y_i$ ) podem estar sujeitos a um constante deslocamento desconhecido, por exemplo quando  $x_i$  é obtido por diluições sucessivas de uma solução estoque;
- ✓ A linearidade assumida pode não ser válida.

Os métodos para se estimar a incerteza em  $y_i$  estão detalhados e deduzidos na literatura (EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000; BUCHMANN, 2000). Para os dados da calibração, a equação final utilizada para a estimativa da incerteza associada ( $u(c_0)$ ) é dada pela equação 6, do desvio padrão residual ( $S$ ), isto é, a variação residual para o  $i$ -ésimo ponto (índice para o número do padrão de calibração):

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx} \times B_1^2}} \quad (6)$$

Onde:

$c_0$ : valor de concentração obtido para o  $i$ -ésimo ponto;

$\bar{c}$ : valor médio das concentrações das diferentes soluções padrão;

$p$ : número de medições realizadas na concentração considerada;

$n$ : número total de medidas realizadas para a calibração do instrumento;

$S$ : desvio padrão residual;

$S_{xx}$ : somatória dos desvios padrões residuais.

O valor do desvio padrão residual ( $S$ ) é dado pela equação 7:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times c_j)]^2}{n - 2}} \quad (7)$$

Onde:

$j$ : índice do número da medida para se obter a curva de calibração.

O valor do somatório  $S_{xx}$  é dado pela equação 8:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (8)$$

Utilizando a equação 7, o valor do desvio padrão residual encontrado para as análises de mercúrio realizadas foi de:

$$S = 0,00968$$

O valor de  $S_{xx}$  foi calculado utilizando a equação 8, foi de:

$$S_{xx} = 1595,188$$

Considerando-se que o valor obtido experimentalmente para a solução preparada com o material certificado Bufalo River foi de:

$$c_0 = 11,4 \mu\text{g mL}^{-1}$$

Temos, finalmente, o valor da nossa incerteza associada à curva de calibração  $u(c_0)$ , que foi de:

$$u(c_0) = 1,088 \mu\text{g mL}^{-1}.$$

### 3.3.4. Cálculo das incertezas associadas à taxa de recuperação ( $R$ ):

O resultado do estudo de recuperação de analito obtido pela análise do material de referência, indicou uma recuperação de 100,68% com desvio padrão relativo de 4,1%. Portanto, a taxa de recuperação foi de:

$$R_i = \frac{100,68}{100} = 1,0068$$

Deste modo, a incerteza padrão associada a esta grandeza pode ser considerada como:

$$u(R_i) = \frac{\%RSD}{100} = 0,041$$

### 3.3.5. Cálculo da incerteza combinada associada à determinação do mercúrio:

A concentração de mercúrio final no material certificado analisado foi calculada por meio da equação (1), apresentada na página 57.

Na Tabela 2 estão resumidos os valores obtidos para as variáveis  $c_0$ ,  $m_a$ ,  $V_f$  e  $R_i$ , com suas incertezas padrões e incertezas padrões relativas ( $u$ /valor obtido).

**Tabela 2: Valores das variáveis ( $c_0$ ,  $m_a$ ,  $V_f$ ,  $R_i$ ), suas incertezas padrões e incertezas padrões relativas.**

Variável	Valor	Incerteza Padrão (u)	Incerteza Padrão Relativa (u / valor)
$c_0$	11,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,088 $\mu\text{g L}^{-1}$	$9,544 \times 10^{-2}$
$m_a$	0,19200 g	0,00039 g	0,00203
$V_f$	25 mL	0,0347 mL	0,00139
$R_i$	1,0068	0,041	$4,07 \times 10^{-2}$

Substituindo as variáveis da equação (1) pelos respectivos valores apresentados na Tabela 2, obtém-se:

$$C_a = 1,48 \mu\text{g g}^{-1}$$

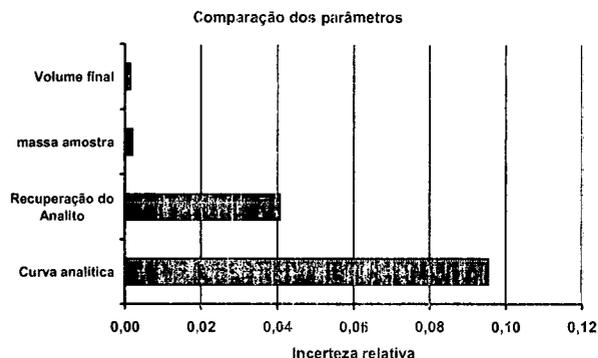
Para calcular a incerteza padrão combinada, as incertezas padrão de cada componente foram consideradas, de acordo com a equação 9:

$$\frac{u_c(C_a)}{C_a} = \sqrt{\left(\frac{u(C_s)}{C_s}\right)^2 + \left(\frac{u(m_a)}{m_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u(R_i)}{R_i}\right)^2} \quad (9)$$

Substituindo na equação 9 os valores da incerteza padrão relativa de cada componente, apresentados na Tabela 2, e o valor de  $C_{\text{Hg}}$  obtido pela equação 1 temos:

$$u_c(C_a) = 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$$

A contribuição dos parâmetros e a influência na incerteza do método encontram-se ilustrados na Figura 4.



**Figura 4: Comparação das incertezas padrão relativas que influenciam na incerteza global do método.**

### 3.3.6. Cálculo da incerteza expandida associada à determinação do mercúrio:

A incerteza combinada expressa a incerteza do resultado de uma medição. No entanto, em algumas situações, é necessária a estimativa da incerteza em um intervalo definido. Com este intervalo, espera-se abranger uma grande parcela da distribuição de valores que deveriam ser atribuídos ao mensurando em uma distribuição normal.

Esta incerteza é estimada por meio da incerteza expandida (U). Esta é obtida por meio da multiplicação da incerteza combinada por um fator de abrangência k. Para um nível de confiança de 95%, o valor do k considerado é 2.

Assim, para os cálculos aqui efetuados, o valor da incerteza expandida é:

$$U = 0,30 \mu\text{g g}^{-1}$$

Deste modo, finalizando, o resultado obtido para a concentração de mercúrio no material certificado (Bufallo River) acompanhado da incerteza expandida do procedimento foi de  $[\text{Hg}] = 1,48 \pm 0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ .

## 4. CONCLUSÕES

O valor da incerteza expandida corresponde a aproximadamente 20,9% da concentração final de mercúrio no material certificado. Este valor é da mesma ordem de grandeza de um trabalho, realizado também no Laboratório de Caracterização Química (LCQ-CQMA) do IPEN-CNEN/SP, no qual mercúrio foi determinado em amostras de cabelos, também pelo método FIA-CV-AAS [5], a incerteza expandida calculada foi da ordem de 19% da concentração final de mercúrio no material certificado,

Foi também da mesma ordem de grandeza do resultado de um outro trabalho por espectrometria de absorção atômica no exemplo: (A5: "Determination of Cadmium Release from Ceramic Ware by Atomic Absorption Spectrometry"). do "EURACHEM/CITAC Guide [2].

Analisando-se os valores obtidos para as incertezas expandidas um total de 77 amostras de sedimentos estuarinos [6], observou-se que apenas para 3 resultados (cerca de 4%), os valores da incerteza expandida foram menores do que os desvios padrões resultantes da determinação (de 3 replicatas). Isso está dentro do nível de significância de 95% estabelecido para o cálculo da incerteza expandida descrito.

Concluimos que a maior influência na incerteza global do procedimento foi proveniente da curva de analítica, seguida pela recuperação do analito, ambas relacionadas com a resposta obtida no equipamento.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) pela oportunidade de realização desse trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] DOQ-CGCRE-008 – INMETRO. Orientações sobre validação de ensaios químicos. (revisão 1 – março de 2003).
- [2] EURACHEM/CITAC Guide, "Quantifying uncertainty in analytical measurement", Editores: Ellison, S. L. R.; Rosslein, M. and Williams, A., 2<sup>nd</sup>. Ed. (2000).
- [3] BUCHMANN, J. H. "O uso da monitoração ambiental como técnica de identificação de atividades de enriquecimento isotópico", Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2000).

[4] AKAGI, H. and NISHIMURA, H., *Advances in Mercury Toxicology*, Ed. Plenum, New York, 53-63 (1991).

[5] CAMPOS, M. S. de, "*Estudo da correlação mercúrio-selênio em amostras de cabelos de índios Wari*", Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2001).

[6] HORTELLANI, M. H., "*Avaliação da contaminação por mercúrio dos sedimentos do estuário Santos São Vicente, no período de 1996 - 2000*" Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2003).

---

Autor 1: Mestre (Química), Marcos Antonio Hortellani, Laboratório de Caracterização Química (CQMA) – IPEN/CNEN São Paulo, Av. Lineu Prestes, 2242 CEP 05508-900 – São Paulo, SP, Brasil. Tel.: + 55-11-38169320, Fax: + 55-11-38169322, mahortel@net.ipen.br.

Autor 2: Prof. Doutor, Jorge Eduardo de Sousa Sarkis, Laboratório de Caracterização Química (CQMA) – IPEN/CNEN São Paulo, Av. Lineu Prestes, 2242 CEP 05508-900 – São Paulo, SP, Brasil. Tel.: + 55-11-38169317, Fax: + 55-11-38169322, jesarkis@net.ipen.br.