

ESTIMATIVA DA INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA POR PULSO DIFERENCIAL

Maria Inês Costa Cantagallo

cantagal@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP

Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA

Palavras-chave: determinação de chumbo, cálculo de incertezas, voltametria.

Introdução

A metodologia da voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial foi aplicada na determinação de chumbo, entre outros metais, em uma amostra especialmente preparada para finalidades de intercomparação de resultados analíticos. Os cálculos para estimativa das incertezas envolvidas nesse procedimento foram efetuados segundo as orientações Eurachem/Citac Guide ⁽¹⁾.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é a aplicação dos conceitos de qualidade às determinações analíticas no Laboratório de Eletroquímica do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN.

Material e Método

1- Determinação voltamétrica de chumbo.

Foi utilizada a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial usando como eletrólito uma solução de ácido nítrico 0,01 mol/l e a técnica de adição de padrão para a determinação do conteúdo de chumbo em uma alíquota de 100 µl de amostra. Foram efetuadas cinco repetições, obtendo-se assim cinco valores de teor de chumbo e cinco curvas de calibração. A solução padrão de chumbo era de procedência Merck, com concentração inicial de $1001 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$. Esta solução foi diluída para 1 mg l^{-1} antes de ser empregada.

2- Identificação das fontes de incertezas - concentração de chumbo na amostra.

Utilizou-se do ajuste linear dos mínimos quadrados onde é assumido que as incertezas nas concentrações padrão de chumbo (quantidades de chumbo adicionado) são menores que as dos valores na ordenada (valores de corrente). Assim, os cálculos refletem apenas a incerteza na medição das correntes e não na incerteza dos padrões.

Resultados

As cinco curvas de calibração, obtidas pelas adições de padrão, resultaram em uma curva, cujos parâmetros médios são: $B_0 = 53,2 \pm 0,8$ e $B_1 = 0,852 \pm 0,087$. Com esses valores e os demais calculados, conforme está discriminado na Tabela 1, foram obtidos os parâmetros desvio padrão residual S e a incerteza associada ao procedimento de ajuste pelos mínimos quadrados $u_{(CO)}$, conforme os seguintes algoritmos.

$$S = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2} = 2,11$$

onde:

A_j = é a $j^{\text{ésima}}$ medição do $i^{\text{ésimo}}$ padrão de calibração

c_j = é a concentração do $j^{\text{ésimo}}$ padrão de calibração

B_1 = coeficiente angular

B_0 = ponto de intersecção do eixo das ordenadas

n = número de medições para a calibração (= 25)

e,

$$u_{(c_0)} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} = 3,11 \text{ ng} \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 5066,87$$

onde:

P = número de medições para obtenção de c_0 (= 5)

c_0 = valor experimental médio obtido das determinações (= 62,35 ng)

\bar{c} = valor médio dos padrões de calibração (= 20 ng)

Tabela1: Valores de concentração dos padrões, medições de corrente e cálculos da estimativa da incerteza.

Pb adic. Padrão / ng	Corrente / unidade arbitrária					A_j	Valor médio	Desvio padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5			
0	51	59	51	64	45	53,2		
10	58	68	60	69	52	61,7		
20	66	78	68	74	59	70,2		
30	74	87	77	89	68	78,8		
40	83	95	85	102	74	87,3		
B_0	50,4	59,2	51,2	60,4	44,8		53,2	6,5
B_1	0,80	0,91	0,85	0,96	0,74		0,852	0,087
correlação	0,9981	0,9987	0,9996	0,9431	0,9971		0,987	
Amostra / ng	63,00	65,05	60,24	60,92	60,54		62,35	1,98

A incerteza expandida, calculada com fator de abrangência de 2, é de 6,22 ng.

Foram também efetuados os cálculos para a estimativa da incerteza nos procedimentos de diluição da solução estoque padrão. O valor obtido indicou que a maior contribuição nessa incerteza provém da incerteza do valor do volume da micropipeta; cerca de 1 %.

Conclusão

Os resultados obtidos na presente estimativa da incerteza na medição do conteúdo de chumbo na amostra indicaram que a contribuição significativa é das medições de corrente, arrazoando a premissa inicial da aplicação da metodologia do ajuste linear dos mínimos quadrados.

Referências Bibliográficas

1- Eurachem/Citac Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement. Ed. Ellison, S.L.R.; Rosslein, M.; Williams, A. 2nd. Ed., 2000.

Agradecimentos

Agradecemos as especiais discussões e sugestões do MSc. João C. Ulrich.