

# **Comparação da estimativa de incerteza de medição na determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama por diluição gravimétrica e volumétrica.**

Akie K. Ávila, Thiago O. Araujo, Paulo R. G. Couto e Renata M. H. Borges

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém-Duque de Caxias, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, CEP 25250-020 akavila@inmetro.gov.br, toaraujo@inmetro.gov.br

## **RESUMO**

A metodologia mais difundida para a estimativa da incerteza de medição reconhecida em nível mundial está documentada no “Guia para a Expressão da Incerteza de Medição”<sup>1</sup>. Este artigo tem como objetivo estimar a incerteza de medição associada à determinação do teor de cobre em solução aquosa por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. A fonte que mais contribuiu para a incerteza global foi proveniente da curva de calibração tanto para a diluição volumétrica e gravimétrica. A preparação das soluções padrões por meio de diluição volumétrica contribui mais fortemente na incerteza global. A incerteza expandida encontrada na metodologia foi de 2,83% para o método gravimétrico e 7,49% para o de diluição volumétrica.

## **ABSTRACT**

The spread out methodology more for the estimation of the uncertainty of recognized measurement in world- wide level is registered in the Guide for the Expression of the Uncertainty of Measurement<sup>1</sup>. This article has as objective to estimate the uncertainty measurement associated with the determination of the copper in water by the technique of atomic absorption spectrometry with flame. The source that more contributed for the global uncertainty was proceeding from the calibration curve in such a way for the volumetric and gravimetric dilution. The preparation of the standard solutions by volumetric dilution contributes more in the global uncertainty. The expanded uncertainty of the methodology was 2.83% for gravimetric method and 7.49% for the one of volumetric dilution.

## **1. INTRODUÇÃO**

Quando uma medição é realizada, este resultado é somente uma aproximação ou estimativa do valor do mensurando. Sendo assim, a expressão completa que representará o valor de tal mensurando deverá incluir a incerteza de medição.

A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição e é caracterizada como a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando, segundo o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (VIM)<sup>1</sup>.

Para estabelecer a estimativa de incerteza de medição é necessário identificar as variáveis que contribuem para incerteza e seus valores. Na medição química podemos citar diversas fontes que contribuem para a estimativa da incerteza como amostragem não representativa, homogeneidade da amostra, soluções padrões de valores inexatos, estabilidade da solução, definição incompleta do mensurando, pesagem, pureza dos reagentes, entre outros. Baseados no método de avaliação os componentes da incerteza podem ser classificados em Tipo A, quando a avaliação é realizada pela análise estatística de uma série de observações da grandeza medida, isto é, quando as medições são obtidas sob condições de repetitividade e do Tipo B, quando se assume que cada grandeza de entrada tem uma distribuição e um intervalo de dispersão<sup>2</sup>. Essas distribuições podem ser uniforme, retangular, triangular, normal, etc.

Uma vez identificadas as fontes de incerteza (tipo A ou B) e consideradas as suas contribuições pode-se estimar a *incerteza padrão combinada* ( $u_c$ ). A fim de que as incertezas sejam combinadas deve-se calcular a *incerteza padrão relativa* de cada contribuição que consiste na razão do valor obtido da incerteza padrão pelo valor da variável.

A incerteza padrão combinada é a raiz quadrada da soma quadrática das incertezas padrão relativas de todos os componentes que contribuem para estimativa da incerteza de medição. Em geral, a  $u_c$  é utilizada para expressar a incerteza em um resultado de medição, mas em algumas aplicações comerciais, industriais, regulamentares e quando a segurança e a saúde estão em foco, é às vezes necessário se dar uma incerteza que defina um intervalo em torno do resultado de medição. Neste caso espera-se que este intervalo englobe uma grande porção da distribuição de valores que podem ser razoavelmente ser atribuídos ao mensurado e então é denominada de *incerteza expandida* ( $U$ ). A incerteza expandida é obtida quando a incerteza padrão combinada é multiplicada por uma constante  $k$  que depende do nível de confiança e o resultado de medição é expresso por  $y \pm U$ , onde o  $y$  corresponde ao mensurando.

Na determinação de metais por espectrometria de absorção atômica a quantificação do mensurando e a sua incerteza associada está diretamente relacionada com a exatidão dos padrões da curva de calibração. Na literatura pouco se discute acerca do impacto da preparação das soluções padrões por gravimetria e por diluição volumétrica na estimativa da incerteza de medição e este trabalho tem por objetivo avaliar e estimar as incertezas associadas nas preparações destas soluções para a determinação de cobre.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Instrumento**

A determinação analítica de cobre foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica modelo Analyst 800, fabricado pela Perkin Elmer. As condições de trabalho utilizadas foram aquelas recomendadas pelo fabricante.

### **2.2. Reagentes e solução padrão de cobre**

Os reagentes utilizados na determinação de cobre foram HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) Suprapur, solução padrão de cobre 1000 mg.kg<sup>-1</sup> e água purificada pelo sistema Milli-Q (12,8Ω).

Preparação das soluções da curva analítica por meio volumétrico: As soluções da curva analítica nas concentrações de 2 a 20 mg.kg<sup>-1</sup> foram preparadas pipetando-se alíquotas adequadas da solução estoque e transferidas para balões de 50 ml e avolumadas com solução 2% v/v em HNO<sub>3</sub>.

Preparação das soluções da curva analítica por gravimetria: as soluções da curva analítica nas concentrações de 2 a 20 mg.kg<sup>-1</sup> foram preparadas pesando-se uma massa adequada da solução estoque e completando-se com solução 2% v/v em HNO<sub>3</sub> até 50g.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1. Diagrama Causa e Efeito**

A análise detalhada dos fatores que influenciam o resultado analítico pode ser representada no diagrama de causa e efeito, mais conhecido como espinha de peixe<sup>3</sup>. Esta ferramenta é muito útil, pois facilita a identificação das possíveis fontes de incerteza na medição das grandezas medidas. A figura 1 apresenta o diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas ao processo de medição de cobre. O vetor central representa o mensurando e as suas ramificações são as contribuições dos diferentes fatores que afetam o resultado da análise, onde C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>15</sub> e C<sub>20</sub> são correspondentes às concentrações de 2, 5, 10, 15 e 20 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente das soluções padrões da curva analítica.

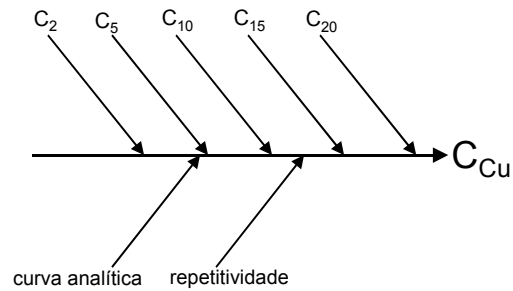


Figura 1. Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas ao processo de medição de Cu.

Para melhor entendimento e avaliação da magnitude das contribuições das incertezas de medição, a figura 2 apresenta o diagrama causa e efeito para a preparação da solução padrão de cobre por gravimetria. Neste caso contribuem para a estimativa da incerteza, a declaração do certificado de calibração da balança, o valor expresso no certificado da solução estoque (CE) e a densidade da solução estoque ( $\rho$ ). A incerteza combinada ( $u_C$ ) para uma determinada concentração de solução padrão é obtida pela expressão

$$u_C(0,5) = \sqrt{u_{\text{conc}}^2(m_i) + u_{\text{conc}}^2(m_f) + u_{\text{conc}}^2(\text{CE})}$$

onde  $m_i$  é a massa inicial,  $m_f$  a massa final.

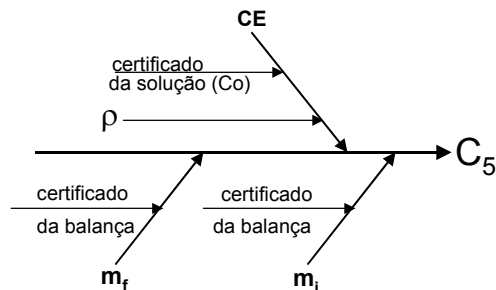


Figura 2. Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas à preparação da solução padrão de cobre por gravimetria.

Quando a preparação da solução padrão é realizada por diluição volumétrica temos a contribuição da dilatação volumétrica, temperatura e do enchimento da pipeta e do balão volumétrico, figura 3.

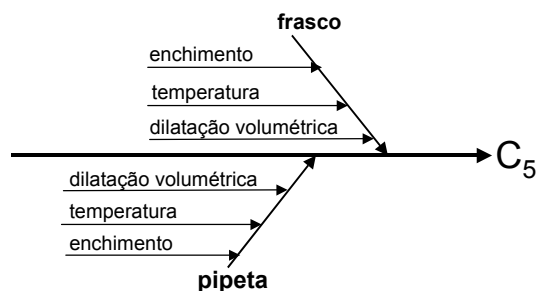


Figura 3. Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas à preparação da solução padrão de cobre por diluição volumétrica.

No componente enchimento, a incerteza de 0,5% foi considerada pois não há nenhuma informação acerca do nível de confiança e assim assumiu-se uma distribuição triangular. No fator temperatura, a incerteza foi estimada baseada na faixa de temperatura e no coeficiente de expansão do volume. Este coeficiente para a água é de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ mL} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  que fornece uma variação de volume de 0,050 mL segundo a expressão abaixo:

$$u_{\text{temp}} = \text{volume} \times \text{temperatura} \times \text{coeficiente de expansão da água}$$

e acurácia de 1% para a leitura do instrumento.

A distribuição retangular é assumida quando supõe-se que haja pouca informação disponível sobre a grandeza de entrada, mas se não há razões para esperar valores extremos, em geral, assume-se uma distribuição triangular<sup>4</sup>.

### 3. Concentração ( $u_{C_{Cu}}$ )

A solução amostra de cobre foi medida, tres vêzes, obtendo uma concentração de  $12,82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  utilizando a curva analítica com padrões diluídos por gravimetria e  $12,73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  por diluição volumétrica. O cálculo da incerteza  $u(Co)$  associada ao procedimento de ajuste pelos mínimos quadrados é obtido através da equação abaixo:

$$u_{C_o} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_o - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

onde  $B_1$  é o coeficiente angular e  $B_0$  é o ponto de intercepção do eixo das ordenadas,  $P$  é o número de medições para determinar  $C_o$ ,  $N$  o número de medições para a calibração,  $C_o$  é a concentração de cobre determinada na solução amostra,  $\bar{C}$  é o valor médio dos diferentes padrões de calibração,  $i$  é o índice para o número de padrões da curva e  $J$  o índice para o número de medições para obter a curva de calibração. O desvio-padrão residual  $S$  é dado por

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n-2}} \quad \text{e} \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

e a curva de calibração é  $A_j = C_j \cdot B_1 + B_0$  onde  $A_j$   $j^{\text{th}}$  é a  $j^{\text{th}}$  medição da absorvância do  $i^{\text{th}}$  padrão de calibração,  $C_i$  é a concentração do  $i^{\text{th}}$  padrão de calibração.

#### 4. Incerteza associada a repetitividade da amostra (u repet)

A incerteza associada a repetitividade da amostra foi calculada através da expressão

$$u_{\text{repet}} = \frac{\sigma_{\text{amostra}}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\text{coef.angular}}$$

onde  $\sigma_{\text{amostra}}$  corresponde ao desvio-padrão das absorvâncias medidas da amostra e coef.angular corresponde ao coeficiente angular equação da reta da curva de calibração.

#### 5. Incerteza-padronizada combinada (u comb) e Incerteza-padronizada expandida (U exp)

A estimativa da incerteza combinada na determinação de cobre foi obtida através da expressão

$$u_{(\text{comb})} = \sqrt{u_{(\text{Co})}^2 + u_{(\text{repet})}^2 + u_{(\text{combpad})}^2}$$

e a incerteza expandida foi obtida pelo produto da incerteza combinada e o fator de abrangência  $k$  com 95% de confiança. Através do valor do grau de liberdade e da tabela de Graus de Liberdade<sup>1</sup> encontra-se o fator de abrangência correspondente.

A tabela 1 apresenta as estimativas de incerteza obtidas nos padrões da curva analítica, na curva de calibração, a incerteza-padronizada combinada e a incerteza expandida. Estes dados evidenciam que quando a diluição dos padrões é feita utilizando-se o método volumétrico, a incerteza é maior do que a obtida pela gravimetria. Quanto mais diluída a solução padrão, maior o impacto, por ex, a incerteza está 93,45% maior na diluição volumétrica, figura 4. Quando as incertezas dos padrões da curva analítica são combinadas a incerteza é cerca de 50% maior quando a diluição volumétrica é aplicada. A figura 4 apresenta a comparação dos parâmetros envolvidos na determinação de cobre em solução aquosa por diluição gravimétrica e volumétrica dos padrões. Observa-se que apenas na incerteza associada a repetitividade da amostra, a estimativa é maior pelo método da diluição volumétrica. Considerando que a amostra foi a mesma para os dois métodos, esta incerteza pode estar associada apenas a flutuação do sinal no ato da leitura da mesma.

Tabela 1. Estimativa das incertezas dos componentes considerados.

	Incerteza combinada		%
	gravimétrica (mg.L <sup>-1</sup> )	volumétrica (mg.L <sup>-1</sup> )	
u <sub>C2</sub>	0,0059	0,090	93,45
u <sub>C5</sub>	0,015	0,076	80,26
u <sub>C10</sub>	0,029	0,059	50,28
u <sub>C15</sub>	0,043	0,047	9,65
u <sub>C20</sub>	0,059	0,062	5,98
u(comb padrões)	0,080	0,15	47,80
<b>u (Co)</b>	0,11	0,26	
<b>u (repet)</b>	0,058	0,034	
<b>u (comb)</b>	0,15	0,30	
<b>U (exp)</b>	0,36	0,96	

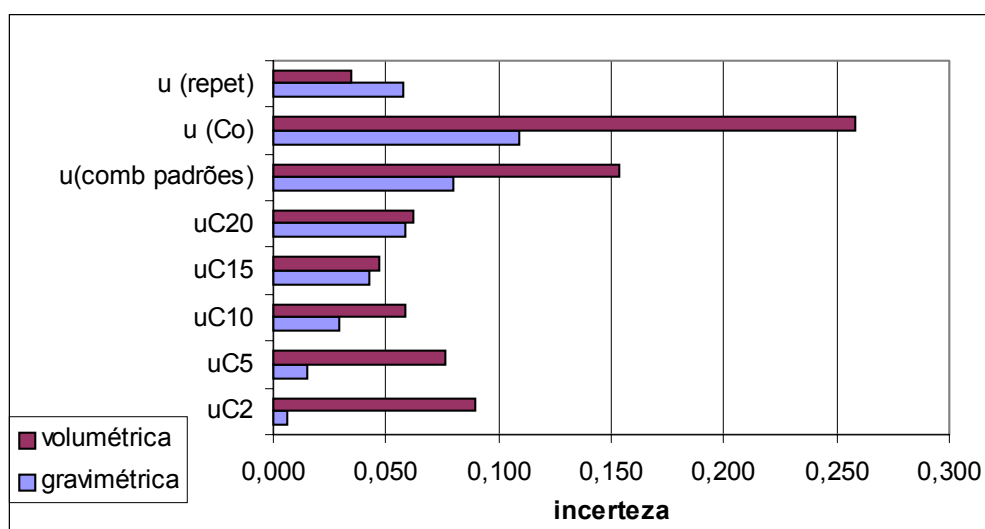


Figura 4. Comparação dos parâmetros que influem na incerteza total do método utilizando a preparação dos padrões por gravimetria e diluição volumétrica.

#### 4. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstra que as fontes de incertezas que estão envolvidos na preparação das soluções padrões, na curva de calibração e nas medições realizadas pelo instrumental devem ser consideradas. A principal contribuição para a incerteza global do procedimento, foi proveniente da curva de calibração. Analisando-se os valores obtidos para as incertezas associadas às soluções padrões da curva de calibração, quanto mais diluída a solução padrão maior a incerteza associada quando a diluição volumétrica é utilizada, ocorrendo o inverso quando a diluição é feita por meio gravimétrico. O valor da incerteza expandida corresponde a aproximadamente 2,83% da concentração de cobre para o método gravimétrico e 7,49% para o de diluição volumétrica.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, terceira edição brasileira em língua portuguesa, ABNT, INMETRO, 2003.
2. Maroto A, Boqué R, Riu J, Rius X (1999) Trends in Analytical Chemistry 18(9-10): 577-584
4. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in analytical Measurement, 2 edition, 2000.
5. Couto PRG, Oliveira JS, Cinelli R S (2002) III International Congress on Metrology in Chemistry – Metrochem III