

C

3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

Habitualmente, a incerteza associada a resultados obtidos recorrendo a métodos instrumentais de análise resulta da combinação das seguintes componentes:

- 1) Incerteza associada à interpolação do sinal da amostra na curva de calibração, u_{int} ;
- 2) Incerteza associada ao valor das referências (ex: padrões químicos) usadas na calibração do método instrumental de análise, u_{Std} .

Quando é usado um modelo de regressão para estimar u_{int} (e.g. “Método dos mínimos quadrados”, MMQ) é necessário salvaguardar que são respeitados todos os pressupostos do modelo de regressão.

Pressupostos do MMQ:

- 1) Linearidade da resposta instrumental;
- 2) Homogeneidade de variâncias da resposta instrumental;
- 3) Irrelevância da incerteza associada ao teor **relativo** dos padrões de calibração considerando a repetibilidade da resposta instrumental.

rjsi

C

3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

3.3.1 Quantificação da incerteza de interpolação recorrendo ao MMQ

A incerteza u_{int} é estimada pelo MMQ através da equação:

$$u_{\text{int}} = \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_a - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

em que:

- s_y – desvio padrão residual da curva de calibração (Função EPADYX do Excel);
- b – declive da recta de calibração (Função DECLIVE do Excel);
- N – número de leituras de padrões utilizados no traçado da curva de calibração;
- n – número de leituras utilizadas para determinar o teor da amostra;
- \bar{y}_a – valor médio das n leituras da amostra;
- \bar{y} – valor médio das N leituras dos padrões de calibração;
- x_i – concentração de cada um (i) dos N padrões de calibração;
- \bar{x} – valor médio das concentrações dos padrões de calibração.

rjsilva@fc.ul.pt

C

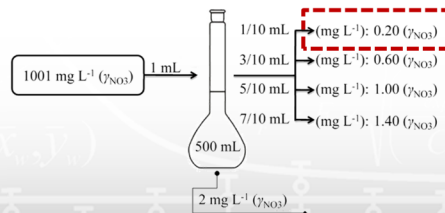
3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

3.3.2 Quantificação da incerteza associada ao valor dos calibradores

Habitualmente, a incerteza padrão relativa associada à preparação dos calibradores (u'_{Std}) é estimada, por excesso, pela incerteza padrão relativa associada ao valor do calibrador quantitativo com menor valor (*i.e.*, com incerteza relativa mais elevada).

Para tal, por vezes, é necessário combinar as incertezas associada à pureza, pesagem e diluição da substância de referência recorrendo às leis de propagação de incertezas.



rjsilva@fc.ul.pt

C

3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

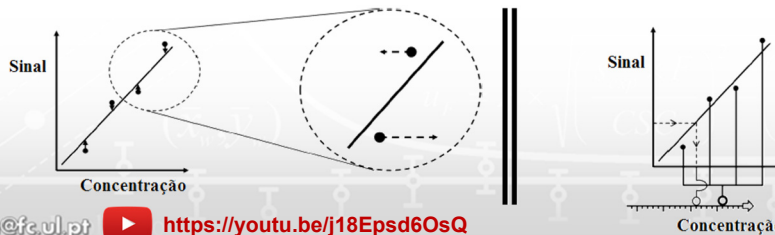
3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

3.3.3 Combinação de u_{int} com u_{Std}

As incertezas padrão u_{int} e u_{Std} são combinadas como componentes de uma expressão multiplicativa:

$$u(c_{int}) = c_{int} \sqrt{\left(\frac{u_{int}}{c_{int}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Std}}{c_{Std}}\right)^2}$$

Em que c_{int} representa a concentração estimada por interpolação inversa, e $u(c_{int})$ a incerteza resultante da combinação das componentes descritas.



rjsilva@fc.ul.pt

<https://youtu.be/j18Epsd6OsQ>

C

3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

Exercício:

Uma unidade agrícola utiliza água subterrânea contaminada com crómio na produção de flores e plantas ornamentais, após a remoção de parte desta contaminação numa unidade de tratamento de águas. As flores produzidas são sensíveis a teores de crómio superiores a $250 \mu\text{g L}^{-1}$. As águas não tratadas são analisadas após uma diluição de 10 vezes e as águas tratadas são analisadas diretamente (i.e. sem diluição) por espectrometria de emissão atómica com plasma ICP (ICP-AES).

Em 9 de Março de 2010, foram analisadas amostras de água antes e depois da remoção de crómio, tendo sido observados os seguintes sinais instrumentais respetivamente: 8304 (depois da diluição) e 22478 contagens.

1. Estime a concentração de crómio total na água depois do tratamento, com uma incerteza expandida para um nível de confiança de 95 %.
2. Avalie a adequação da água tratada para a produção de flores.
3. Estime a concentração de crómio total na água antes do tratamento, com uma incerteza expandida para um nível de confiança de 95 %.

rjsilva@fc.ul.pt

(1/2)

C

3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

Exercício:

Continuação:

Curva de calibração de 9 de Março 2010:

Concentração (mg L^{-1}) [nível de confiança: 95 %; $k=2$]	Emissão a 540 nm (contagens) Replicado 1; Replicado 2
0	423; 962
0,100±0,001	7924; 8965
0,200±0,002	16545; 16824
0,300±0,003	23076; 24722
0,400±0,004	31808; 31006
0,500±0,005	40534; 40322

Características do material volumétrico usado na diluição das amostras de água antes do tratamento (diluição de 10 x): Ver exercício 5.

Sinais instrumentais das amostras (contagens):

Antes do tratamento: 8304 (depois de diluída 10x);

Depois do tratamento: 22478.

rjsilva@fc.ul.pt


<https://youtu.be/jKeUs--kHfQ>

(2/2)

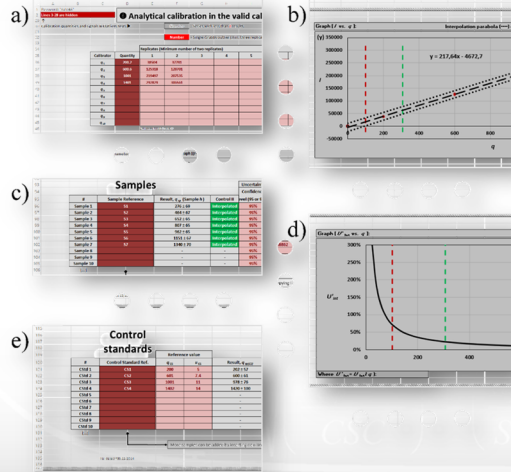
C

3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

3.3 Quantificação da incerteza de uma quantificação instrumental

Recentemente foi publicado um tutorial para o design, validação, controlo da qualidade e avaliação da incerteza de quantificações de métodos instrumentais de análise. Este tutorial propõe regressões pelo métodos dos mínimos quadrados.

R. Bettencourt da Silva, Spreadsheet for designing valid least-squares calibrations: A tutorial, Talanta 148 (2016) 177-190



rjsilva@fc.ul.pt

<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.072>