

4

Confiabilidade metrológica na quantificação de ferro

No presente capítulo é apresentada a estrutura da metrologia, destacando-se as principais organizações que oferecem suporte à garantia da confiabilidade metrológica na determinação do teor de ferro em minério de ferro (item 4.1). Nos itens 4.2 e 4.3 são apresentadas duas importantes ferramentas da metrologia para a garantia da confiabilidade metrológica em medições analíticas: a validação e a estimativa da incerteza de medição. Tais abordagens metrológicas são utilizadas na caracterização da confiabilidade das medições realizadas para a determinação do teor de ferro em minério de ferro por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), pela Espectrofotometria de absorção molecular e Volumetria.

4.1.

Estrutura metrológica

A metrologia engloba todos os aspectos teóricos e práticos da medição, qualquer que seja incerteza de medição e o campo de aplicação (VIM, 2012), contribuindo para promover à credibilidade, confiabilidade e universalidade dos resultados das medições. É dividida em três grupos: Metrologia Legal, Metrologia Científica e Metrologia Industrial. A Metrologia Legal trata das exigências legais, técnicas e administrativas relacionadas ao consumidor, referente aos métodos de medição, unidades de medida e instrumentos de medição. A Metrologia Científica, trata dos padrões de medição internacionais e nacionais para alcançar altos níveis de qualidade metrológica, dos instrumentos laboratoriais, das pesquisas e da metodologia científica. A Metrologia Industrial tem como objetivo controlar os processos produtivos industriais, cuja responsabilidade é assegurar a garantia da qualidade dos produtos finais. (OIML, 2013)

Nos subitens 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3 são apresentadas as principais organizações que contribuem para a construção de uma infraestrutura da confiabilidade

metrológica de suporte nas medições químicas nos níveis internacional, nacional e regional. Cada um deles outorgam contribuições, muitas vezes atuam em conjunto no estabelecimento de guias e normas que garantem a validade dos resultados analíticos, sendo destacados aqueles que estão mais diretamente relacionados ao tema do presente trabalho.

4.1.1. Contexto Internacional

4.1.1.1. BIPM

O BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*), criado em 1875 pela convenção do Metro, com sede em Paris (França) é financiado pelos estados membros, sendo uma organização intergovernamental sob a autoridade da Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) e a supervisão exclusiva do Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM), que a sua vez esta sob a autoridade da Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM), o qual elege os membros do CIPM e se reúnem uma vez cada quatro anos. O BIPM fornece a base para um sistema único, coerente e com uniformidade mundial de medidas com o objetivo de assegurar rastreabilidade ao Sistema Internacional de Unidades (SI), e da necessidade de demonstrar a equivalência entre as normas nacionais de medição (BIPM, 2013).

Em uma reunião realizada em outubro de 1999, os diretores dos Institutos Nacionais de Metrologia (INM) dos estados membros, 38 representantes da BIPM e os representantes das organizações internacionais, assinaram um Acordo de Reconhecimento Mutuo (ARM do CIPM) para reconhecimento dos certificados emitidos pelo INM, para padrões nacionais de medição e certificados de calibração, que nasce como uma resposta à necessidade crescente de um sistema transparente, aberto e abrangente (BIPM, 2013). O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) do Brasil é um dos assinantes da ARM com seus institutos designados: Para Radiação Ionizante o Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações ionizantes, IRD (LNMRI/IRD), para tempo e Frequência o Observatório Nacional/Serviço nacional da Hora (ON/DSHO).

O CIPM esta composta de 18 pessoas que se reúnem anualmente, para discutir os relatórios apresentados a ele por seus Comitês Consultivos, reunindo especialistas em áreas de domínio técnico e científico. Atualmente existem dez comitês: (SI, 2012)

- Comitê consultivo para Eletricidade e Magnetismo (CCEM), novo nome dado em 1997 ao Comitê Consultivo para Eletricidade (CCE) criado em 1927;
- Comitê Consultivo para Fotometria e Radiometria (CCPR), novo nome dado em 1971 ao Comitê Consultivo para Fotometria (CCP) criado em 1933;
- Comitê Consultivo para Termometria (CCT), criado em 1937;
- Comitê Consultivo para Comprimento (CCL), novo nome dado em 1997 ao Comitê Consultivo para Definição do Metro (CCDM) criado em 1952;
- Comitê Consultivo para Tempo e Frequência (CCTF), novo nome dado em 1997 ao Comitê Consultivo para a definição do segundo (CCDS) criado em 1956;
- Comitê Consultivo para Radiações Ionizantes (CCRI), criado em 1958;
- Comitê Consultivo para Unidades (CCU), criado em 1964;
- Comitê Consultivo para Massa e Grandezas Relacionadas (CCM), criado em 1980;
- Comitê Consultivo para Quantidade de Substância: metrologia química (CCQM), criado em 1993 e hoje conhecido como comitê consultivo para a quantidade de matéria;
- Comitê Consultivo para Acústica, Ultrassom e Vibração (CCAUV), criado em 1999;

Dentre os comitês consultivos, o Comitê Consultivo para a Quantidade de Matéria (CCQM), esta ligada à metrologia química, que tem como atividades: estabelecer a equivalência internacional entre os laboratórios nacionais e aconselhamento à CIPM sobre assuntos relacionados com a metrologia química (BIPM, 2013b). Os *Joint Committees* são comissões mistas da BIPM com outras

organizações internacionais, criadas para tarefas específicas de interesse comum. Dentre dos quatro comitês existentes, os de maior interesse para o presente trabalho são:

- JCGM: *Joint Committee for Guides in Metrology*;
- JCRB: *Joint Committee of the Regional Metrology Organization and the BIPM*;

O JCGM, cuja tarefa é manter e promover o uso da Guia para a expressão da Incerteza de Medição (ISO GUM – JCGM 100:2008) e do Vocabulário Internacional de termos básicos e Gerais em Metrologia (VIM – JCGM 200:2012), documentos utilizados para elaboração do presente trabalho.

O JCTLM possui dois grupos de trabalho o JCTLM-WG1 e o JCTLM-WG2 cuja função é estabelecer listas de materiais de referência certificados, procedimentos de medição/métodos de referência e serviços de medição dos laboratórios de referência. (BIPM, 2013b).

O uso de materiais de referência certificados (MRC) é de fundamental importância na área de metrologia química, devido à diversidade de produtos e complexidade das matrizes, de modo a garantir a confiabilidade e comparabilidade das medições por meio da rastreabilidade metrológica⁵. A estrutura hierárquica da cadeia de rastreabilidade, ilustrada pela Figura 9, tem como ápice a definição das unidades do Sistema Internacional de Unidades (SI), mantido pelo BIPM. A estrutura se estende desde as definições (isentas de incerteza) aos padrões nacionais mantidos pelos Institutos Nacionais de Metrologia, aos padrões de referência de laboratórios de calibração, ensaios e aos padrões de trabalho, chegando às medições realizadas por usuários finais.

⁵ É a propriedade de um resultado de medição ser relacionado a uma referência através de uma cadeia interrompida e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição. (VIM, 2012).



Figura 9: Estrutura Hierárquica de Rastreabilidade

Existem ainda as Organizações Regionais de Metrologia (RMO) que atuam no sentido de promover a cooperação internacional, melhorar a capacidade metrológica regional através da partilha de conhecimentos e troca de serviços técnicos entre os laboratórios membros, e estabelecer a confiabilidade mútua na validade dos certificados de calibração e medição dos seus Institutos Nacionais de Metrologia. Essas organizações estão organizadas em seis principais blocos:

1. *Asia Pacific Metrology Programme* (APMP): bloco regional constituído pelos países da região do Pacífico e da Ásia;
2. *Euro-Asian Cooperation of National Metrology Programme* (COOMET): bloco regional dos países da Europa – Ásia.
3. *European Association of National Metrology Institutes* (EUROMET): bloco regional dos países de Europa;
4. *Middle East and Northern Africa Regional Metrology Cooperation* (MENAMET): bloco regional dos países da Ásia;
5. *Southern African Development Community Cooperation in Measurement Traceability* (SADCMET): bloco regional dos países da África Meridional;
6. *Inter – American Metrology System* (SIM): bloco regional dos países das Américas.

Na área de química analítica, os materiais de referência certificados (MRC) existentes para o elemento químico ferro contido em minério de ferro (*total Iron in Iron ore*) são produzidos somente por um Instituto Nacional de Metrologia no mundo, o CENAM – Centro Nacional de Metrologia do México. Esse material é o *Total Iron in Iron Ore* (BIPM, 2013c).

No presente trabalho, foi empregado um Material de Referência Padrão SRM de *Iron Ore Concentrate* (Canada) fornecido pelo *National Institute of Standards & Technology* (NIST), senado a NIST 690.

4.1.1.2. OIML

A Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML) criada em 1995 tem como fim promover a harmonização global dos procedimentos de metrologia legal, que reúne a os estados membros, países e membros correspondentes e os países que participam como observadores da OIML. A organização desenvolveu uma estrutura técnica mundial que oferece aos membros, as diretrizes metrológicas para a elaboração de requisitos nacionais e regionais em matéria de fabricação, e uso de instrumentos de medição para aplicações em Metrologia Legal, a fim de assegurar um nível adequado de credibilidade dos resultados de medição em um ambiente regulamentado nacional. (OIML, 2013)

A OIML possui 18 comitês técnicos (TC) e cada um tem seus determinados subcomitês, sendo que o TC -17 trata sobre nos instrumentos de medição físico-químicas, no entanto, este comitê não publicou nenhum documento referente a procedimentos para medição e garantia da confiabilidade metrológica utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-X, o qual constitui o instrumento de medição utilizado neste trabalho. (OIML, 2013a)

4.1.1.3. ILAC

O *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC) é uma cooperação internacional de organismos de acreditação de laboratórios e de inspeção técnica cujo objetivo é desenvolver a cooperação internacional para facilitar o comércio pela aceitação de testes acreditados e resultados de calibração.

Em 1996, tornou-se uma cooperação formal para estabelecer acordos de reconhecimento mútuos entre organismos de acreditação com o objetivo de remover as barreiras técnicas, com o uso e aceitação da indústria e órgãos reguladores dos resultados e organismos de inspeção, fornecendo a base significativa para o comércio internacional (ILAC, 2013). A ILAC possui uma série de publicações que fazem parte dos critérios para avaliações, dentre as quais podemos citar: (ILAC, 2013).

- ILAC G17: 2002 Introduce o conceito de incerteza de medição em testes em associação com a exigência de aplicação da norma ISO/IEC 17025;
- ILAC P10: 01/2013 Este documento descreve a política ILAC em rastreabilidade metrológica dos resultados de medição;
- ILAC P14: 01/2013 Estabelece os requisitos e orientações para a estimativa e declaração de incerteza na calibração e medição.

4.1.1.4. IUPAC

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é uma associação que representa os químicos de diferentes países, que ajuda para estimular o avanço das ciências químicas e contribuir à aplicação da química ao serviço da humanidade (IUPAC, 2013), possui uma série de comitês e comissões que atuam em diversas áreas relacionadas com a química. A seguir apresentam-se alguns documentos relacionados ao presente trabalho.

- IUPAC Relatório técnico 2002: *Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis*.

4.1.1.5. CITAC

A *Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry* (CITAC), tem como objetivo melhorar a rastreabilidade dos resultados das medições químicas em todo o mundo, e assegurar que as medições realizadas em diferentes países e/ou em momentos diferentes sejam comparáveis. O CITAC atua

em conjunto com outras organizações como o EURACHEM, na publicação de guias e procedimentos (CITAC, 2013).

4.1.1.6. ISO e IEC

A *International Organization for Standardization* (ISO) é uma organização internacional de normalização organizada por comitês técnicos e formada pelos institutos nacionais de normalização que desenvolvem normas internacionais voluntárias, que estabelecem o estado da arte das especificações para produtos, serviços e boas praticas, ajudando a tornar a indústria mais eficiente e eficaz, que ajuda a quebrar as barreiras ao comercio internacional (ISO, 2013a).

Entre os comitês da ISO que estão relacionados ao tema do presente trabalho são: (ISO, 2013b).

- ISO/TC 48 Equipamentos para laboratórios: normalização na área de equipamentos de laboratórios envolvidos na química, trabalho físico e biológico;
- ISO/TC 69 Uso de testes estatísticos: Padronização na aplicação de métodos estatísticos, incluindo a obtenção (planejamento e projeto), análise, apresentação e interpretação de dados, sendo destacados os seguintes:
 - ISO 21748:2010. *Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.*
 - ISO 5725-1:1994 *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*
- ISO/TC 102 Normalização no domínio de minérios de ferro e ferro reduzido diretamente, incluindo a terminologia e métodos de amostragem, preparação das amostras, a determinação da humidade, a determinação do tamanho, análise química e ensaios físicos, citando-se os seguintes;
- ✓ ISO 2597-1:2006 Iron ores -- Determination of total iron content -- Part 1: Titrimetric method after tin(II) chloride reduction;

- ✓ ISO 2597-2:2008 Iron Ores- Determination of total iron content- Part 2: Titrimetric method after titanium (III) chloride reduction.
- ✓ ISO 3082:2009 Iron ores -- Sampling and sample preparation procedures;
- ✓ ISO 9516-1:2003 Iron ores -- Determination of various elements by X-ray fluorescence spectrometry -- Part 1
- ✓ ISO 16042:2007 Iron ores -- Guidelines for the use of certified reference materials (MRC).

A *international Electrotechnical Commission* (IEC) é uma organização mundial encargada na preparação e publicação de padrões internacionais para tecnologias eletrônicas, elétricas e afins, que dependem de Normas IEC internacionais e Sistemas de Avaliação da Conformidade para executar, trabalhar e montar com segurança em sistemas elétrico-eletrônicos. Atua em conjunto com a ISO para garantir a uniformidade e complementação das normas internacionais (IEC, 2013).

A ISO/IEC 17025:2005: Requisitos Gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração é uma publicação conjunta da ISO e IEC que especifica os requisitos gerais para a competência, para realizar ensaios e ou calibrações, incluindo amostragem, utilizando métodos normalizados e métodos desenvolvidos no laboratório, que são aplicáveis a todos os laboratórios, , no desenvolvimento de seu sistema de gestão de qualidade, e das operações técnicas e administrativas (ISO, 2013c).

4.1.2. Contexto Regional

4.1.2.1. EURACHEM

A EURACHEM é uma rede de organizações da Europa, fornece um fórum para a discussão de problemas comuns visando o desenvolvimento de uma abordagem que considera tanto questões técnicas e políticas. A EURACHEM também tem seu foco na química analítica e nas questões relacionadas com a qualidade, de modo a estabelecer um sistema de rastreabilidade internacional de

medições químicas, e promover as boas praticas de laboratório. (EURACHEM, 2013a). As atividades técnicas são realizadas por seus grupos de trabalho, que normalmente incluem orientações técnicas e iniciativas para a realização de workshops internacionais e outros eventos, realizado pelos seguintes grupos de trabalho: (EURACHEM, 2013a).

- Educação e formação;
- Incerteza de medição e rastreabilidade;
- Teste de proficiência;
- EA/Eurolab/EURACHEM (EEE);
- Análises qualitativa ou quantitativa;
- Incerteza de amostragem.

A EURACHEM participa do Comitê Técnico de Metrologia EURAMET em Química, dentre os guias publicados pela EURACHEM pode-se citar os apresentados no Tabela 3(EURACHEM, 2013b).

Tabela 3: Alguns guias EURACHEM de interesse

Ano	Publicação
1998	<i>The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics</i>
2002	<i>The Selection and use of Reference Materials</i>
2003	<i>Traceability in Chemical Measurement</i>
2007	<i>Use of uncertainty information in compliance assessment</i>
2011	<i>Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3</i>
2012	<i>Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition</i>

4.1.2.2. ASTM

A ASTM (*International Standards Worldwide*), conhecida anteriormente como (*American Society for Testing and Materials*) é mundialmente reconhecida no desenvolvimento e entrega das normas internacionais de consenso voluntário que são empregadas no mundo para melhorar a qualidade dos produtos, segurança, facilitar o acesso ao mercado e comércio, e construir confiança no consumidor (ASTM, 2013a). A ASTM possui Comitês Técnicos com o fim de

desenvolver, manter as normas e as atividades relacionadas dentro de um determinado escopo. Algum destes comitês tem atuação relacionada com o desenvolvimento do presente trabalho, sendo: (ASTM, 2013b):

- E01- *On Analytical Chemistry for Metals, Ore, and Related Materials*: Prepara, avalia e emite métodos de ensaio, guias e terminologia para análise espectro química, que se aplicam ao amostragem e análise de metais, minérios e materiais relacionados, como as interlaboratoriais e avaliação estatística. Dentro as Normas ASTM encontra-se a ASTM E246-2010 (*Standard Test Methods for Determination of Iron in Iron Ores and related Materials by Dichromate Titrimetry*) cuja abordagem se refere à determinação do ferro em minério de ferro (ASTM E246, 2010).

4.1.3. Contexto Nacional

4.1.3.1. INMETRO

O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) têm como objetivo fortalecer as empresas nacionais, aumentando sua produtividade, mediante dotação de mecanismos para melhorar a qualidade dos produtos e serviços cuja missão é garantir a confiança da sociedade brasileira nas medições e nos produtos, utilizando a metrologia e a avaliação da conformidade para promover a harmonização das relações de consumo, inovação e competitividade do país (INMETRO, 2013a).

O INMETRO atua como Secretaria Executiva do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO), que é o órgão normativo do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade industrial (SINMETRO). Dentre as atribuições e competências do INMETRO (INMETRO, 2013a) destacam-se: (i) Executar as políticas nacionais de metrologia e da qualidade; (ii) Verificar a observância das normas técnicas e legais, no que se refere às unidades de medida, métodos e instrumentos de medição, medidas materializadas, e produtos pré-médidos; (iii) Manter e preservar

os padrões das unidades de medida, e manter a cadeia de rastreabilidade dos padrões; (iv) Fortalecer a participação do País nas atividades internacionais relacionadas com metrologia e qualidade; (v) Prestar suporte técnico e administrativo ao CONMETRO, bem assim aos seus comitês de assessoramento, atuando como sua Secretaria Executiva.

A metrologia química desenvolveu-se 1993, com a criação do Comitê Consultivo para Quantidade de Matéria (CCQM). No Brasil surgiu em 1997 por meio do Seminário “*Metrology in chemistry – A new challenge for the Americas*”. O INMETRO criou, em 2000, a Divisão de Metrologia Química (Dquim), no âmbito da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial cujas principais Competências são: (INMETRO, 2013b) (i) Implantação de métodos primários e técnicas de alto valor metrológico; (ii) Desenvolvimento de procedimentos de referência; produção e certificação de materiais de referência; (iii) Prestação de serviços de calibração e ensaios; (iv) Disseminação da cultura metrológica; (v) Participação e coordenação de ensaios de intercomparação; (vi) Representação do País em fóruns internacionais.

Em 2002 o INMETRO, publicou um documento com o fim de orientar sobre a validação de métodos analíticos e auxiliar a os laboratórios na tarefa de demonstrar que um método analítico, nas condições em que é realizado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Na Tabela 4 é apresentado a evolução deste documento ao longo do tempo.

Tabela 4: Evolução do DOQ-CGRE-008 para a validação de métodos analíticos.

DOQ-CGRE-008 Revisão: 00 Outubro 2002	Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos
DOQ-CGRE-008 Revisão 01 Março 2003	Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos
DOQ-CGRE-008 Revisão 02 Junho 2007	Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos
DOQ-CGRE-008 Revisão 03 Fevereiro 2010	Orientação sobre validação de métodos analíticos
DOQ-CGRE-008 Revisão 04 Julho 2011	Orientação sobre validação de métodos analíticos

4.1.3.2. ABNT

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é uma entidade privada sem fins lucrativos responsáveis pela normalização técnica, fornece a base

para o desenvolvimento tecnológico brasileiro, é reconhecida como o único foro nacional de normalização através da Resolução nº 07 do CONMETRO, 1992. A ABNT é um dos membros fundadores da ISO, da Comissão Panamericana de Normas Técnicas (COPANT) e da Associação Mercosul de Normalização (AMN) (ABNT, 2013a). A ABNT possui uma série de Comitês Brasileiros (CB) para a normalização em diferentes setores, alguns deles que estão relacionados ao presente trabalho são: (ABNT, 2013b)

- ABNT/CB – 25 – Qualidade: Normalização no campo de gestão da qualidade que compreende sistemas de garantia e tecnologias de suporte; diretrizes para seleção e aplicação das normas da qualidade. Dentro deste contexto pode-se citar a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 que estabelece os requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, indicando a estimativa da incerteza e validação de métodos dentre os requisitos técnicos importantes na qualidade dos laboratórios de ensaio, bem como a documentação do trabalho de validação.
- ABNT/CB – 41 - Minérios de Ferro: Normalização no campo de minérios de ferro, no que concerne a terminologia, métodos de amostragem, preparação de amostras, determinação umidade, determinação granulométrica, análises químicas e ensaios físicos.
- ABNT NBR8956 - 2003: Preparação de amostras de minério de ferro para análise química, granulometria e de unidade.

4.2. Validação do Método Analítico

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e de pronta interpretação sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação, a qual envolve procedimentos ou provas que o método fornece os resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas (FERNANDO M., 2004). Dentro do âmbito do termo validação de métodos, é possível distinguir dois tipos: validação intralaboratorial, para verificar que um método adotado é bem aplicado, e validação completa, que é o estudo interlaboratorial para verificar como a metodologia se comporta com uma

determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade e incerteza expandida associada à metodologia como um todo.

No Brasil, o INMETRO publicou guias que servem para orientar sobre o procedimento de validação de métodos analíticos cujos parâmetros são apresentados no Tabela 5 (INMETRO, 2013a).

Tabela 5: Parâmetros de validação indicados no documento do INMETRO (DOQ-CGCRE-008, de 07/2011).

Parâmetro de Validação
Seletividade
Linearidade
Faixa trabalho e faixa linear
Limite de detecção
Limite de Quantificação
Tendência /Recuperação
Precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade)
Robustez

Uma breve descrição dos parâmetros é apresentada nos próximos itens.

4.2.1. Seletividade

Refere-se à capacidade de resposta de um sistema de medição a um determinado analito de interesse associado a uma matriz que contém várias substâncias químicas detectáveis ou não, tal que os valores de cada mensurando sejam independentes uns dos outros. Como existem poucos métodos que respondem a um único analito, o termo seletividade é usualmente o mais empregado que especificidade (DOQ-CGCRE-008, 2011).

4.2.2. Linearidade da resposta analítica

A linearidade corresponde e a capacidade de um método analítico em produzir ou fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito presente nas amostras dentro de uma dada faixa de concentração

(FERNANDO M., 2004), de fato a faixa de resposta linear, é apresentada mediante a equação da reta Equação 5

$$y = a + bx \quad (5)$$

Onde: y é a resposta analítica medida; x é a concentração do analito; a é a interseção com o eixo y (quando $x = 0$); e b a inclinação da curva analítica. E o gráfico de resíduos é utilizado para verificar o comportamento homocedástico.

4.2.3.

Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) é empregado quando são realizadas medidas em níveis baixos (traços), já que é importante saber qual é o menor valor de concentração ou da propriedade do analito que pode ser detectado pelo método, para um procedimento analítico varia em função do tipo de amostra, onde pode ser distinguido a sinal do analito do sinal do branco/ruído, sendo recomendado um mínimo de sete réplicas para a sua determinação. O LD é geralmente dado pela média dos valores do branco da amostra mais três vezes o desvio padrão dos resultados obtidos e deve ser expresso nas unidades apropriadas características do cálculo analítico (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011).

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito quantificada na amostra a um nível aceitável de precisão e exatidão e sob condições experimentais estabelecidas. A concentração quantificada do analito no LQ corresponde ao valor médio do branco mais 5, 6 ou 10 vezes, do valor do desvio padrão, e deve ser expresso nas unidades apropriadas, de acordo com o preconizado no método analítico (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011).

4.2.4.

Tendência/Recuperação

Segundo o DOQ-CGCRE-008, para avaliar a tendência de um método são necessários à utilização de Materiais de Referência Certificado (MRC). A realização de ensaios de recuperação ou comparações interlaboratoriais. A determinação da tendência com relação aos valores de referência apropriados é

importante no estabelecimento da rastreabilidade aos padrões reconhecidos. A tendência pode ser expressa como recuperação analítica (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011) definida pela Equação 6.

$$R = \frac{C_{\text{observado}}}{C_{\text{padrão}}} \quad (6)$$

Onde $C_{\text{observado}}$ é a concentração observada e $C_{\text{padrão}}$ é a concentração do material de referencia padrão.

4.2.4.1.

Material de referência Certificado MRC

O Material de Referência Certificado (MRC) são materiais acompanhados de documentação (certificado) emitida por uma entidade reconhecida e confiável que fornece valores de propriedades específicas, tais como incertezas e a sua rastreabilidade associada (VIM, 2012). Na avaliação da tendência utilizando MRC, os valores experimentais obtidos da média e do desvio padrão amostral, obtidos de uma série de ensaios em replicas, devem ser comparados com os valores certificados do MRC. (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011) Para esta comparação podem ser utilizados o erro relativo (ER), o índice Z (z-score) e o erro normalizado.

4.2.4.1.1.

Erro Relativo (ER)

Uma forma correta de avaliar a exatidão em um método é calculando o erro relativo (ER), que é apresentada na forma de porcentagem como indicado na Equação 7.

$$ER = \frac{x_{\text{exp}} - x_v}{x_v} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde x_{exp} é o valor da média experimental obtida e x_v é o valor aceito como verdadeiro (valor certificado do SRM).

4.2.4.1.2.

Erro normalizado:

O erro normalizado é utilizado quando o laboratório obtém um resultado experimental (x_{exp}) e calcula a incerteza expandida do seu resultado (U_{exp}). O valor verdadeiro (x_v) deve estar dentro do intervalo ($x_{exp} \pm U_{exp}$). Quando ISO não acontece, esse intervalo pode estar subestimado ou superestimado. Nesses casos é empregado o conceito de erro normalizado (E_n) segundo a Equação 8:

$$E_n = \frac{(x_{exp} - x_v)}{\sqrt{U_{exp}^2 + U_{ref}^2}} \quad (8)$$

Sendo U_{ref} a incerteza expandida associada ao MRC. Quando $|E_n| \leq 1$, então o resultado experimental do laboratório está adequado.

4.2.4.2.

Precisão

A precisão é o grau de concordância entre valores medidos obtidos por medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições específicas. Geralmente a precisão é apresentada por meio da repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade. A precisão é usualmente expressa pelo desvio padrão e pelo coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo percentual (DPR%), que é o grau de dispersão dos valores em relação à média (VIM, 2012) (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011). O CV é representado pela Equação 9

$$C.V. = DPR\% = \frac{s_{exp}}{x_{exp}} \quad (9)$$

Onde s_{exp} é o desvio padrão do valor determinado e x_{exp} é o valor médio obtido.

4.2.4.2.1. Repetibilidade

A repetibilidade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando usando o mesmo procedimento, pelo mesmo observador, com o mesmo instrumento no mesmo local com as repetições feitas em curto espaço de tempo. (FERNANDO M., 2004)

Segundo o GUM, a melhor estimativa do valor do mensurando, na ausência de efeitos sistemáticos, é obtida através da média aritmética de N observações repetidas do mesmo mensurando. O desvio padrão experimental da média é, neste caso, uma medida de incerteza associada ao valor da média, indicando a repetibilidade da medição, sendo calculada como indicado na Equação 10 (REDE METROLOGICA, 2009).

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (10)$$

4.2.4.2.2. Precisão Intermediária

A precisão intermediária refere-se à precisão avaliada de acordo a ISO 5725-3 com relação à mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método no mesmo laboratório, podendo variar o analista a realizar a análise, os equipamentos usados na análise e/ou com realização de repetições em tempo mais espaçados. Esta medida representa a variabilidade dos resultados em um laboratório (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011).

4.2.4.2.3. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição. Este parâmetro é considerado importante porque busca a verificação do desempenho dos métodos em relação aos dados obtidos por comparação com diferentes laboratórios (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011) (VIM, 2012).

4.2.5. Robustez

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face pequenas variações de uma ou mais condições experimentais. Um método é robusto se revelar praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando esse está sendo executado (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011).

4.2.6. Comparação de precisão entre métodos.

A comparação de precisão entre métodos consiste em comparar os resultados obtidos de um método a ser validado com os resultados conseguidos por outro método de referência validado, cujas análises são efetuadas em réplicas, utilizando as mesmas amostras em toda faixa de concentrações em que se pretende validar o método (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011).

Existem várias abordagens para comparar os resultados obtidos por dois métodos de ensaios, entre as quais se podem destacar os testes de significância também conhecidos como testes de hipóteses, que possibilitam a realização de inferência estatística a uma população tomando como base dados experimentais obtidos a partir de amostras de uma população (SKOOG, 2008), que consiste basicamente em: (i) Estabelecer a hipótese Nula (H_0 , contempla o sinal de igualdade =) e a hipótese alternativa (H_a que contempla o sinal de desigualdade \neq), definindo se o teste é do tipo bilateral ou não; (ii) Identificar a função estatística apropriada ao teste; (iii) Calcular o valor da estatística de teste com base nos valores experimentais obtidos; (iv) Obter o valor crítico tabelado a partir do nível de significância (α) desejado e dos graus de liberdade; (v) Comparar os valores obtidos, calculado e crítico, para estatística de teste. Na comparação a hipótese (H_0) deve ser rejeitada se o valor calculado para a estatística de teste for maior que o valor crítico tabelado. A seguir descrevem-se, os testes de significância utilizados neste trabalho.

O teste *t-student* pode ser utilizado para verificar se as médias dos resultados de dois métodos podem ser consideradas estatisticamente iguais das quais temos:

A comparação de uma média experimental \bar{x} obtida, como a média verdadeira (μ) utilizando a Equação 11.

$$t_{\text{cal}} = \left(\frac{|\bar{x} - \mu|}{s/\sqrt{N}} \right) \quad (11)$$

Onde s é o desvio padrão amostral e n é o número de repetições.

A comparação para dois valores médios experimentais \bar{x} foi também realizado empregando-se a Equação 12.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{comb}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}}} \quad (12)$$

Onde \bar{x}_1 e \bar{x}_2 são as médias obtidas por dois métodos diferentes, N_1 e N_2 se referem ao número de amostras analisadas em cada método e s_{comb} é o desvio padrão combinado.

Quando se pretende avaliar se dois métodos tem diferenças significativas em termos de precisão, pode-se recorrer ao teste F (teste de *Fisher*), baseado no cálculo da razão entre as variâncias dos dois métodos onde $s_2 > s_1$, Equação 13.

$$F_{\text{cal}} = \frac{s_2^2}{s_1^2} \quad (13)$$

Onde s_1^2 e s_2^2 são as variâncias obtidas por dois métodos diferentes.

A verificação da existência de valores dispersos foi realizada utilizando o teste de Grubbs, verificando a existência de um valor disperso em cada extremidade do conjunto, o valor discrepante observado calcula-se a partir de um conjunto de dados, por exemplo: g , com $i=1,2, \dots, p$, ordenado ascendentemente, a determinação pelo teste de Grubbs, quanto ao maior valor observado ser um valor discrepante, usa o seguinte valor estatístico (ELCIO CRUZ, 2008) Equação 14 e Equação 15.

$$G_c = \frac{(g_i - \bar{g})}{s} \quad (14)$$

$$s = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^P (g_i - \bar{g})^2 / (p - 1) \right]} \quad (15)$$

O valor de G calculado (G_c) é comparado com um valor crítico, em um nível de significância escolhido. Um valor aberrante é detectado se $G_{calculado} > G_{tabelado}$, conforme Tabela 6.

Tabela 6: Valores críticos de Grubbs ($p = 0,05$)

n	Um valor discrepante	Dois valores discrepantes
3	1,155	-
4	1,481	0,0002
5	1,715	0,0090
6	1,887	0,0349
7	2,020	0,0708
8	2,126	0,1101
9	2,215	0,1492

A análise de variância, também conhecida como ANOVA, é um teste de significância que utiliza a distribuição F para detectar diferenças entre médias de duas populações, comparando variâncias (ARMANDO A. & ANDRÉ R. , 2008). A aplicação da análise de variância envolve considerações relacionadas com as populações em estudo como: homogeneidade de variâncias, distribuição normal e que as amostras sejam mutuamente independentes e obtidas de forma aleatórias (SKOOG, 2008).

Para interpretação dos resultados, seguem-se as seguintes etapas:

a) Estabelecer as hipóteses:

Hipótese nula (H_0): Todas as populações tem a mesma média $H_0: (\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_I = \mu)$.

Hipótese alternativa (H_a): Pelo menos uma das populações apresenta média diferente.

b) Realizar o teste estatístico usado:

$$F_{cal} = \frac{s_F^2}{s_{Res}^2} = \frac{MQF}{MQE}$$

Onde MQF → valor médio quadrado devido aos níveis do fator e
 MQE → é o quadrado médio dos resíduos, equivalentes a variância dos resíduos

- c) Obtenção do valor crítico da tabela de distribuição F unilateral, considerando $\alpha = 5\%$ e os respectivos graus de liberdade para o fator e resíduos. A decisão, como em qualquer outro teste de significância, é de rejeitar H_0 se o valor calculado para a estatística de teste for maior que o valor crítico tabelado, ou aceitar H_0 no outro caso. Alguns parâmetros importantes para ANOVA são indicados na Tabela 7.

Tabela 7: Resumo dos resultados para a Análise de Variância

Fonte de variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus liberdade	Quadrados médios	Teste F
Entre tratamentos	SQF	$I-1$	$MQF = \frac{SQF}{I-1}$	$F_{calc} = MQF/MQE$
Dentro as amostras (Residual)	$SQE = SQT - SQF$	$N-I$	$MQE = \frac{SQE}{n-I}$	
Total	SQT	$N-1$		

Sendo: SQF a soma dos quadrados devido ao fator; SQE é a soma dos quadrados devido ao erro e SQT igual à soma total dos quadrados.

4.3. Estimativa da Incerteza de Medição

De acordo ao VIM (2012) a incerteza é o parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores, atribuídos a um mensurando, visando como base nas informações utilizadas. Os parâmetros associados, ao resultado de uma medição e que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurado, é conhecido como incerteza (EURACHEM/CITAC, 2012).

A NBR ISO/IEC: 17025 têm uma diretriz que é garantir a confiabilidade dos resultados de medição, para tanto, em um dos seus requisitos estabelece a necessidade de expressar a incerteza do resultado, a qual depende de fatores como: (i) os requisitos do método de ensaio; (ii) os requisitos do cliente e (iii) a existência de limites estreitos nos quais são baseados as decisões sobre a conformidade a uma especificação.

As fontes que contribuem para a incerteza não são necessariamente limitadas aos padrões de referência e materiais de referência utilizados, que incluem contribuições relacionadas com os métodos e equipamentos, condições ambientais, propriedades e condição do item ensaiado ou calibrado, além do operador. O processo para estimar a incerteza de medição segundo a EURACHEM/CITAC é descrito como segue:

- a) Especificar o mensurando: (i) Declarar o que esta sendo medido; (ii) Mostrar a equação ou equações repetitivas; (iii) Identificar as unidades utilizadas nestas equações.
- b) Identificar as fontes de incerteza: (i) Elaborar simultaneamente o diagrama de causa e efeito (Ishikawa)⁶ e listar as fontes de incerteza⁷.
- c) Quantificar os componentes da incerteza: (i) Classificar as fontes de incerteza como Tipo A ou Tipo B e calcular/estimar cada uma delas; (ii) Estabelecer simultaneamente a planilha de componentes de incerteza; (iii) Registrar os cálculos para cada componente, com respectivas considerações e hipóteses.

A incerteza Tipo A se compõe das contribuições provenientes do: (i) cálculo do desvio padrão para uma série de observações independentes (realizar sete ou mais réplicas em condições de repetibilidade e calcular a média e o desvio padrão experimental); (ii) Utilização do método dos mínimos quadrados para ajustar uma curva de dados a fim de estimar parâmetros da curva e seu desvio padrão; (iii) Identificar e quantificar efeitos aleatórios em certos tipos de medições, quando efetuando análise de variância;

A incerteza de Tipo B é composta por: (i) dado de medições anteriores; (ii) experiência ou conhecimento geral do comportamento dos instrumentos; (iii) especificações do fabricante; (iv) dados provenientes de calibrações ou outros certificados; (v) incertezas atribuídas a dados de referencia da literatura; (vi) procedimentos operacionais; (vii) efeito das condições ambientais.

Pode-se citar como exemplo de incerteza tipo B a extraída de um certificado de calibração, dada pela Equação 16.

⁶ Lista as fontes de incerteza, registrando considerações e hipóteses. Para cada ramificação, acrescenta fatores contributivos a partir dos efeitos principais.

⁷ Amostragem, incerteza das massas e materiais volumétricos, incerteza devido às condições ambientais, pureza dos reagentes etc.

$$u_B = \frac{U_{(\text{declarada})}}{k} \quad (16)$$

Onde u_B é a incerteza padrão do tipo B, $U_{(\text{declarada})}$ é a incerteza expandida obtida a partir do certificado e k é o fator de abrangência, que depende do nível de confiança adotado.

A distribuição de probabilidades dos componentes de incerteza indica a probabilidade da forma como um componente de medição está distribuído sendo ISO dependente da natureza do componente. A Tabela 8 apresenta os divisores para algumas distribuições de probabilidade (REDE METROLOGICA, 2009)

Tabela 8: Divisores para algumas distribuições de probabilidade.

Tipo de componente de incerteza (Aplicação)	Distribuição de probabilidade	Divisor
Quando não se tem informação sobre a natureza do componente; Para leitura de equipamentos digitais; Para variações de volume devido à diferença de temperatura; para exatidão declarada dos equipamentos; vidraria na classe A.	Retangular	$\sqrt{3}$
Para vidrarias e equipamentos calibrados; pra leitura em equipamentos analógicos.	Triangular	$\sqrt{6}$
Quando esta declarada no certificado de calibração; a incerteza vem acompanhada de um intervalo de confiança.	<i>t-Student</i>	U/k

É importante frisar que como o processo analítico é composto por várias etapas, cada uma com sua distribuição estatística característica, a soma dessas distribuições sempre gerará uma distribuição que tende à distribuição normal (Teoria Central do Limite).

Após desta estimativa, os componentes individuais, ou grupos de componentes, são expressos como incerteza padrão, cuja próxima etapa é calcular a incerteza padrão combinada, tendo a relação $u_c(y)$ de um valor y e a incerteza dos parâmetros independentes x_1, x_2, \dots, x_n da qual ela depende da Equação 17

$$u(y(x_1, x_2)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad (17)$$

Onde $y(x_i, x_k)$ é uma função de vários parâmetros x_1, x_2, \dots , c_1 é um coeficiente de sensibilidade avaliado como $c_i = \partial y / \partial x_i$, a derivada parcial de y em relação a x_i , e $u(y, x_i)$ representa a incerteza em y originada pela incerteza em x_i . Cada contribuição da variável $u(y, x_i)$ é apenas o quadrado da incerteza associada expressa como um desvio padrão multiplicado pelo quadrado do coeficiente de sensibilidade relevante. Quando as variáveis não são independentes, a relação é mais complexa sendo descrita na Equação 18.

$$u(y(x_i, x_k, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i x_k)} \quad (18)$$

Onde $u(x_i, x_k)$ é a covariância entre x_i e x_k e c_k são os coeficientes de sensibilidade conforme descrito e avaliado anteriormente. A covariância é relacionada com o coeficiente de correlação r_{ik} por $u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$ onde $-1 \leq r_{ik} \leq 1$. Esse procedimento aplica-se se as incertezas estão relacionadas a parâmetros individuais, parâmetros agrupados ou ao método como um todo.

Existem em alguns casos, expressões para calcular a incerteza combinada que se reduzem a formas muito mais simples:

Regra 1: para os modelos que incluem apenas uma soma ou diferença de grandezas, i.e. $y = (p + q + r + \dots)$, a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é dada pela Equação 19.

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (19)$$

Regra 2: para modelos que incluem apenas um produto ou quociente, ou x . $y = (p \cdot q \cdot r \cdot \dots)$, como mostrado na Equação 20.

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (20)$$

Onde $(u(p)/p)$ etc., é as incertezas nos parâmetros, expresso como desvio padrão relativo.

O estágio final é multiplicar a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência k escolhido, que depende do tipo de distribuição de probabilidade a fim de obter uma incerteza expandida $U(x_i)$ (Equação 21)

$$U(x_i) = k \cdot u_c(x_i) \quad (21)$$

A Tabela 9 relaciona o fator de abrangência k para diferentes níveis de confiança, assumindo uma distribuição normal.

Tabela 9: Relação entre o nível de confiança e o fator de abrangência em uma distribuição normal

Nível de confiança (%)	Fator de abrangência (k)
68,27	1,000
90,00	1,645
95,00	1,960
95,45	2,000
99,00	2,576
99,73	3,000

O valor numérico do resultado da medição, na declaração final, deve ser arredondado para o último algarismo significativo do valor da incerteza expandida, atribuída ao resultado da medição (GUM, 2008).

4.3.1.

Considerações sobre a incerteza de curvas de regressão

As técnicas analíticas instrumentais são métodos que produzem resultados diretamente proporcionais às suas concentrações, portanto a quantidade de analito presente na amostra é quantificada (J.DOBILIENE ET AL, 2010). Para isso é necessário que o método ou instrumento analítico utilizado seja calibrado empregando as relações da observação de resposta, y , aos diferentes níveis de concentração do analito x , assumindo-se esta relação linear é representada pela Equação 22

$$y = b_0 + b_1x \quad (22)$$

Essa reta de curva analítica é então utilizada para se obter a concentração x_{prev} do analito de uma amostra que produz uma resposta observada y_{obs} que é mostrada na Equação 23.

$$x_{prev} = (y_{obs} - b_0)/b_1 \quad (23)$$

É usual determinar as constantes b_1 e b_0 através da regressão linear de um conjunto de n pares de valores (x_i, y_i) , existem várias formas para estimar a incerteza padrão de uma curva de regressão no ponto x_{prev} , no presente trabalho será empregado a Equação 24, recomendada pela EURACHEM (2012)

$$u(c_0) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{s_{xx}}} \quad (24)$$

Onde s é o desvio padrão dos resíduos, calculado pela, Equação 25 e Equação 26

$$s = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j + (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2} \quad (25)$$

E

$$s_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (26)$$

Onde:

B_1 : coeficiente angular

P : número de medições para determinar c_0

N : número de medições para a calibração

C_0 : concentração de X determinada da solução

\bar{c} : valor médio dos diferentes padrões de calibração

I : índice para o número de padrões de calibração

J : índice para o número de medições para obter a curva de calibração