

## 6 Referências bibliográficas

- [1] ENV/MC/CHEM(98)17. **OECD Principles of Good Laboratory Practice**. Paris: OECD Environmental and Safety Publications, N°1, 1998.
- [2] ABNT NBR 12679. **Agrotóxicos e Afins – Produtos técnicos e formulações – Terminologia**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- [3] Legislação Federal de Agrotóxicos e Afins. **Diretrizes e exigências referentes à autorização de registros, renovação de registro e extensão de uso de produtos agrotóxicos e afins – N°1, de 09 de Dezembro de 1991**. Secretaria de Defesa Agropecuária – Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal – Ministério da Agricultura, p.155, 1998.
- [4] Clive Tomlin. **The Pesticide Manual – A Word Compendium**, Thirteenth Edition, British Crop Protection Council, n° 458, p.562-564, 2003.
- [5] Hernández, F.; Sancho, J.V.; Pozo, O.; Lara, A.; Pitarch, E. **Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub- $\mu\text{g/l}$  level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, 939, p.1-11, 2001.
- [6] Ishii, Y.; Koburi, I.; Araku, Y.; Kurogochi, S.; Iwaya, K.; Kagabu, S. **HPLC determination of the new insecticide imidacloprid and its behavior in rice and cucumber**. Journal Agricultural and Food Chemistry. 42, p. 2917-2921, 1994.
- [7] Frenich, A.G.; González, F.J.E; Vidal, J.L.M.; Vázquez, P.P.; Sánchez, M.M. **Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhouse air by high-performance liquid chromatography with diode-array detection**. Journal of Chromatography A, Vol. 869, Issue 1-2, p. 497-504, 2000.
- [8] Vílchez, J. L.; El-Khattabi, R.; Fernández, J.; Gonzáles-Casado, A.; Navalón, J. **Determination of imidacloprid in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, Vol 746, p.289-294, 1996.

- [9] Xu, Ting; Jacobsen, C. M.; Il Kyu Cho; Hara, A. H.; Quing, X. Li. **Application of an Enzyme-linked Immunosorbent Assay for the Analysis of Imidacloprid in Wiliwili Tree, *Erythrina sandwicensis* O. Deg, for control fo the Wasp *Quadrastichus erythrinae*.** Journal Agricultural and Food Chemistry, 54, p. 8444 - 8449, 2006.
- [10] Vílchez, J. L.; Valencia, M.C.; Navalón, A.; Molinero-Morales, B.; Capitán-Vallvey, L.F. **Flow injection analysis of the insecticide imidacloprid in water samples with photochemically induced fluorescence detection.** Analytica Chimica Acta, Vol. 439, Issue 2, p.299-305, 2001
- [11] Vílchez, J. L.; El-Khattaabi, R.; Blanc, R.; Navalón, A. **Photochemical-fluorimetric method for the determination of the insecticide imidacloprid in water samples.** Analytica Chimica Acta, Vol. 371, Issue 2-3, p.247-253 , 1998.
- [12] CIPAC Handbook. **Analysis of technical and formulated pesticides.** Collaborative International Pesticides Analytical Council Ltd., Volume H, p.185, 1998.
- [13] Quintás, G.; Armenta, S.; Garrigues, S.; Guardia, M. **Fourier Transform Infrared Detrmination of Imidacloprid in Pesticide Formulations.** Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 15, N° 2, p.307-312, 2004.
- [14] ABNT NBR 14029. **Agrotóxicos e Afins - Validação de métodos analíticos** – ABNT, 2005.
- [15] EURACHEM - Working Group. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements.** EURACHEM, 2<sup>nd</sup> ed., 2000.
- [16] Legislação Federal de Agrotóxicos e Afins. **Portaria nº 45, de 10 de Dezembro de 1990.** Secretaria de Defesa Agropecuária – Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, #11, p.65, 1998.
- [17] FAO/WHO Joint Meeting on Pesticides Specification (JPMS). **Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides.** Rome: FAO/WHO, p.31, 2002.

- [18] EURACHEM. **The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A laboratory guide of Method Validation and Related Topics.** EURACHEM, 1998.
- [19] Brown, R.; Caphart, M.; Faustino P.; Frakewich, R.; Gibbs, J.; Leutzinger, E. Lunn, G.; Ng, L.; Rajagopalan, R.; Chiu, Y.; Sheinin, E. FDA – Wording Group. **Analytical Procedures and Method Validation: Highlights of FDA’s Draft Guidance.** Office of Pharmaceutical Science, Center for Drug Evaluation and Research, U.S. Food and Drug Administration, 2001.
- [20] CIPAC. **Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulation.** Improved version of document CIPAC 3807.
- [21] ISO 7870. **Control charts – General guide and introduction.** Geneva: ISO, 1993.
- [22] ISO 8258. **Shewhart control charts.** ISO, Geneva, 1991.
- [23] Bussab, W.O.; Moretting, P.A. **Estatística Básica.** São Paulo: Saraiva, 5<sup>a</sup>.ed. , 2004.
- [24] Caulcutt, R.; Boddy, R. **Statistics for Analytical Chemists.** London / NewYork: Chapman and Hall, 1983.
- [25] Gardiner, W. **Statistical analysis methods for chemists – A software based approach.** Glasgow, UK: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [26] Montgomery, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [27] Laponi, J. C. **Estatística usando Excel.** Rio de Janeiro: Elsevier, 4<sup>a</sup> ed., 2005.
- [28] Miller, J. N.; Miller, J. C. **Statistics for Analytical Chemistry.** Harlow, UK: ed. Pearson Education Limited, 4<sup>th</sup> ed., 2000.
- [29] INMETRO. **Vocabulário Internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia.** Brasília: INMETRO, 2<sup>a</sup>.ed., 2000.
- [30] ISO. **Guia para expressão da Incerteza de Medição.** Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 3<sup>a</sup> ed., 2003.
- [31] ISO 3696. **Water for analytical laboratory use – Specification and test methods.** Switzerland: ISO, 1987.

- [32] Skoog, D. A.; West D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. **Fundamentos da Química Analítica**. Tradução de Grassi, M. T. São Paulo: Pioneira Thompson Learning, 2006.
- [33] Ewing, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Volume 1. Tradução Albanese, G. A.; Campos, J. T. S. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1972.
- [34] ASTM E 288-03 **Standard Specification for Laboratory Glass Volumetric Flasks**. USA, ASTM, 2003
- [35] BS 6696:1986 **Use and testing of capacity of volumetric glassware**. British Standard, BSI 02-1999.
- [36] ASTM E 969-02 **Standard Specification for Glass Volumetric (Transfer) Pipets**. USA, ASTM, 2002.

## Apêndice I

### Estimativa da incerteza de medição para procedimento de determinação de teor imidacloprid em soluções aquosas – Técnica espectrofotométrica.

#### 1. Índice:

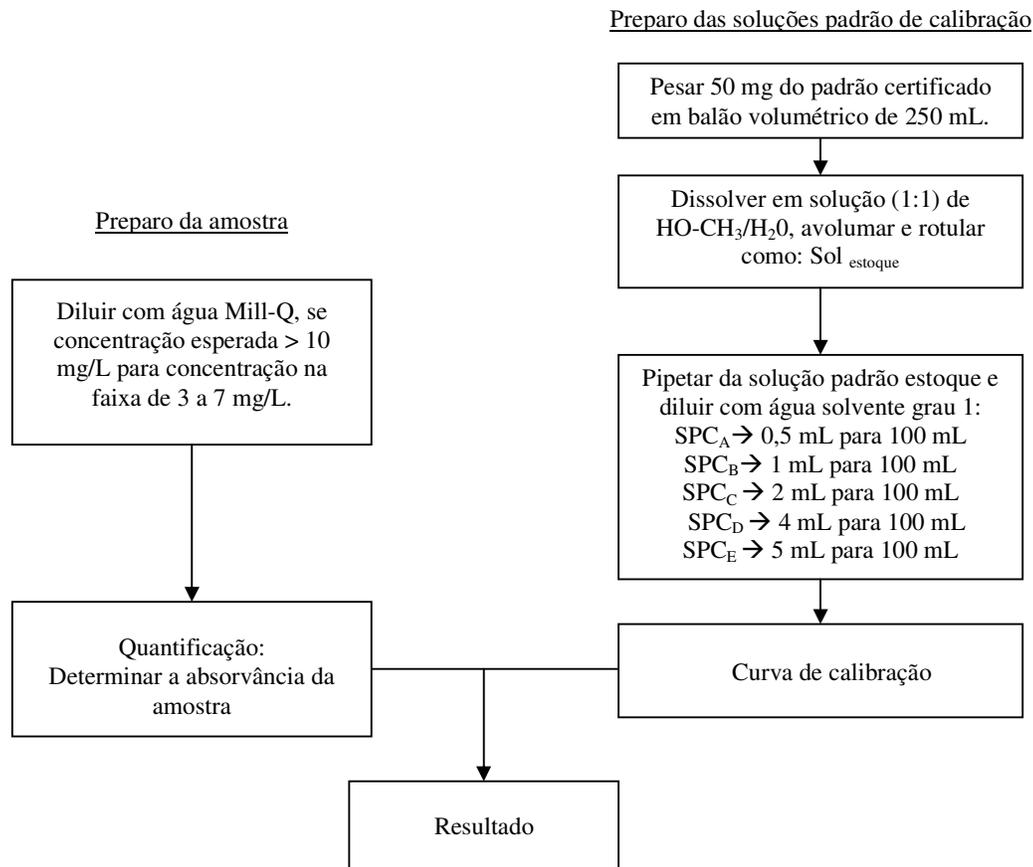
	Pág.
1. Índice	82
2. Objetivo	82
3. Fluxograma analítico	83
4. Mensurando	83
5. Identificação e análise das fontes de incerteza	84
6. Estimativa da incerteza	84
6.1 Preparo da amostra	85
6.2 Preparo das soluções padrão de calibração	88
6.3 Curva de calibração	93
6.4 Precisão	95
6.5 Exatidão	95
6.6 Estimativa global da incerteza medição do procedimento analítico	96
7. Conclusão	98
8. Outros dados experimentais utilizados	98

#### 2. Objetivo:

Estimar a incerteza de medição para o procedimento analítico de determinação de imidacloprid em soluções aquosas, no qual se utiliza o procedimento de absorciometria molecular.

### 3. Fluxograma analítico

O fluxograma a seguir contém as principais etapas do método analítico:



### 4. Mensurando:

O modelo matemático para o cálculo do teor do ingrediente ativo é dado por:

$$C_{(mg/L)} = \frac{A_a \times \frac{m_p}{V_p} \times P \times D}{A_p}, \text{ onde:}$$

$C$  → Concentração do ingrediente ativo (IA) na amostra;

$A_a$  → Absorvância do IA na amostra;

$A_p$  → Absorvância do IA no padrão;

$m_p$  → Massa do padrão (g);

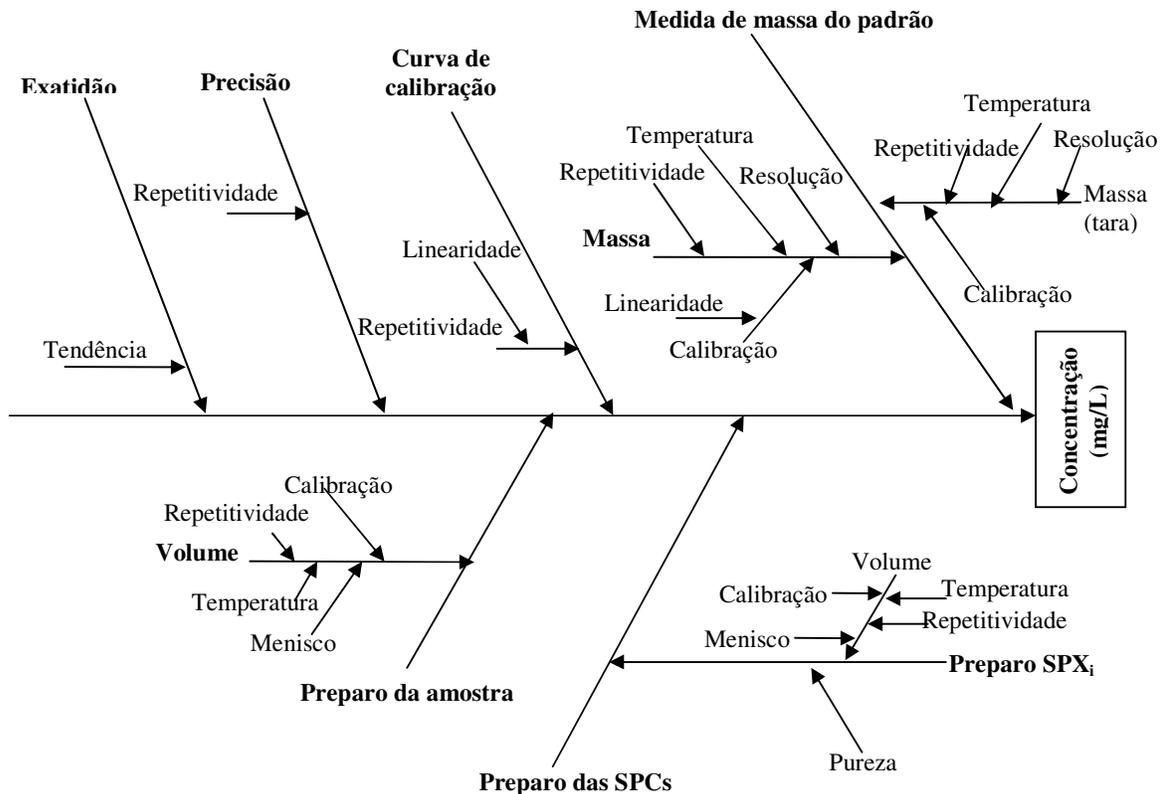
$P$  → Pureza do padrão (relativa);

$D$  → Fator de diluição da amostra

$V_p$  → Volume da solução padrão (mL).

**5. Identificação e análise das fontes de incerteza:**

A identificação das incertezas de medição consideradas no procedimento analítico está representada no diagrama de causa e efeito a seguir:



**6. Estimativa da incerteza:**

As fontes de incertezas consideradas foram identificadas, de acordo com o “EURACHEM/CITAC Guide – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”[15], com o objetivo principal de demonstrar e expressar as variáveis envolvidas durante a análise de teor de ingrediente ativo, já que a contribuição da amostragem não foi considerada. A identificação e a análise crítica das fontes de incerteza foram realizadas estimando a contribuição de cada componente, ou combinação destas, para a composição da incerteza de medição do procedimento analítico.

Para a estimativa da incerteza deste procedimento, foram considerados os dados experimentais gerados entre 13/08/06 a 05/10/2006, período da condução da validação do procedimento.

## 6.1 Preparo da amostra

Os seguintes fatores foram avaliados, considerando o preparo da amostra: (i) incerteza na diluição da amostra e (ii) incerteza no volume. Os detalhes são mostrados a seguir:

O preparo da amostra, quando necessário, foi realizado pela simples diluição da amostra para a faixa de concentração de 7 a 3 mg/L. Nesta diluição foi utilizada apenas água solvente grau 1. As relações de diluição mais utilizadas foram da ordem 1:5 e 1:10.

### 6.1.1 Determinação de volume

A fim de facilitar a localização dos dados, a seguir são apresentadas as contribuições de todas as vidrarias utilizadas ao longo deste procedimento analítico e respectivas incertezas.

- **Balão volumétrico**

- a. Efeito da temperatura (T)

Coeficiente de expansão da água é da ordem de:  $\delta = 0,0002 \text{ K}^{-1}$  (fonte: Eurachem/Citac Guide, Appendix G)[15]. Como a variação da temperatura na unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C} (\Delta T = 5)$  e  $\Delta V = (\delta \cdot \Delta T \cdot V)$ :

- Para  $V = 250 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,250 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,125 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 100 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,100 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,050 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 20 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,020 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,010 \text{ mL}$ .

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- b. Calibração

O desvio máximo aceitável (fonte: ASTM: E288:03) [34] é de:

- $250 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,12 \text{ mL}$
- $100 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,08 \text{ mL}$ .
- $20 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,03 \text{ mL}$

Nível de confiança de 95% considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

## c. Repetitividade

Determinada pela medida de massa, utilizando a BA-15, de n=10 volumes de água referentes a balões volumétricos de 50 mL (Dado II).

Considerando a massa específica da água igual a  $1\text{g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p200\text{mL}} = 0,0298 \text{ mL},$$

$$u_{p100\text{mL}} = 0,0135 \text{ mL},$$

$$u_{p20\text{mL}} = 0,0091 \text{ mL}.$$

## d. Menisco

De acordo com BS 6696:1986 [35], as incertezas experimentais relacionadas ao analista na medição do volume, para o efeito de menisco, foram calculadas e são as apresentadas a seguir, considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

Capacidade do balão (mL)	Diâmetro do pescoço (mm)	$\pm a$ (mL)
250	20	0,157
100	10	0,039
20	5	0,01

- **Pipeta volumétrica**

## a. Efeito da temperatura (T)

Coefficiente de expansão da água é ordem de:  $\delta = 0,0001 \text{ K}^{-1}$  [15]. Como a variação da temperatura na Unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 5$ ) e  $\Delta V = (\delta \cdot \Delta T \cdot V)$ .

- Para  $V = 0,5 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0005 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,00025 \text{ mL}$ ,

- Para  $V = 1 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0010 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0005 \text{ mL}$ ,

- Para  $V = 2 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0020 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0010 \text{ mL}$ ,

- Para  $V = 4 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0040 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0020 \text{ mL}$ ,

- Para  $V = 5 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,005 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0025 \text{ mL}$ ,

- Para  $V = 10 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,010 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,005 \text{ mL}$ .

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

## b. Calibração

O desvio máximo aceitável é de (fonte: ASTM E 969-02) [36]:

- Para pipetas de 0,5mL,  $a = \pm 0,006$  mL,
- Para pipetas de 1 mL,  $a = \pm 0,006$  mL,
- Para pipetas de 2 mL,  $a = \pm 0,006$  mL,
- Para pipetas de 4 mL,  $a = \pm 0,01$  mL,
- Para pipetas de 5 mL,  $a = \pm 0,01$  mL,
- Para pipetas de 10 mL,  $a = \pm 0,02$  mL.

Nível de confiança de 95% , considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

c. Repetitividade

Foi determinada pela medida de massa, utilizando o equipamento BA-15, de  $n = 10$  volumes de água referentes a pipetas volumétricas (Dado II).

Considerando a massa específica da água igual a  $1\text{g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p1\text{mL}} = 0,0009 \text{ mL},$$

$$u_{p4\text{mL}} = 0,0009 \text{ mL},$$

$$u_{p5\text{mL}} = 0,0038 \text{ mL},$$

$$u_{p10\text{mL}} = 0,0055 \text{ mL}.$$

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 20 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0091	mL	A	Normal	1	1	-	0,0091	9	18
Calibração	0,03	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,0173	$\infty$	67
Efeito da temperatura	0,01	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,0058	$\infty$	7
Efeito do menisco	0,01	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,0058	$\infty$	7
Incerteza combinada								0,0212	$\nu_{\text{eff}} =$	266
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0426	k =	2,01

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 2 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,0035	$\infty$	91
Efeito da temperatura	0,001	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,00058	$\infty$	3
Incerteza combinada								0,00363	$\nu_{\text{eff}} =$	2369
Incerteza expandida (aproximadamente. 95%)								0,00725	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 5 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0038	mL	A	Normal	1	1	-	0,0038	9	29
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,0058	∞	67
Efeito da temperatura	0,0025	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,0014	∞	4
Incerteza combinada								0,0071	$v_{\text{eff}} =$	107
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0143	$k =$	2,02

→ Consolidando: Estimativa da incerteza devida ao preparo da amostra (fator de diluição → D =1:5)

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Volume (pipeta =5 mL)	5	0,01429	mL	2,02	0,001412	101	74
U <sub>95</sub>	Volume (balão = 25 mL)	25	0,04260	mL	2,01	0,000848	266	26
Incerteza relativa combinada						0,001647	$v_{\text{eff}} =$	189
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,003316	$k =$	2,01

→ Consolidando: Estimativa da incerteza devida ao preparo da amostra (fator de diluição → D =1:10)

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Volume (pipeta =2 mL)	2	0,007255	mL	2,00	0,001813	2369	75
U <sub>95</sub>	Volume (balão = 20 mL)	20	0,042597	mL	2,01	0,001060	266	25
Incerteza relativa combinada						0,002100	$v_{\text{eff}} =$	2089
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,004202	$k =$	2,00

## 6.2 Preparo das SPCs

Os seguintes fatores foram considerados: (i) Incerteza global das soluções padrão de calibração (SPC); (ii) Incerteza no preparo de cada uma das soluções padrão de calibração (SPC X); (iii) Incerteza na diluição da SPC X; (iv) Incerteza na medida de massa do padrão; (v) Incerteza volume; (vi) Incerteza pureza do padrão. Os detalhes são mostrados a seguir:

### 6.2.1 Massa (padrão analítico)

a. Calibração: Certificado de calibração N° B-13198/06:

Massa determinada: 50mg = 0,050 g

Massa tara balão volumétrico ≈ 68 g

$U_{95} = \pm 0,0001$  g para massas até 10 g e  $U_{95} = \pm 0,0002$  g para massas até 100 g.

- b. Resolução da balança (resolução = 0,0001g)

$a = 0,0001/2 = 0,00005$ g → Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- c. Efeito do tempo (t)

Dados históricos de calibração (fonte: LRE-001-BA-15, pág.08 e 24) mostram que, período de 12 meses, para massa até 10g (Ls-Li) = 0,0001g

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g → Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- d. Linearidade

$a = \pm 0,00002$  g (fonte: Manual de instruções do equipamento).

Distribuição retangular e  $v = \infty$

- e. Efeito da temperatura (T)

(fonte: Manual de instruções do equipamento)

$$U_{\text{Efeito da Temperatura}} = 2,5 \text{ ppm } / ^\circ\text{C} = 2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T$$

$\Delta T =$  Temperatura de medição – Temperatura de calibração, ou  $\Delta T$  pode ser considerada como a variação máxima do ambiente:  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ . Logo:

Massa (g)	$\Delta m(\text{g}) = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$	$a(\text{g}) = \Delta m/2$	Distribuição	$v$
0,0500	$0,625 \times 10^{-6}$	$0,312 \times 10^{-6}$	Retangular	$\infty$
68	$0,085 \times 10^{-3}$	$0,425 \times 10^{-3}$		

- f. Repetitividade

Os desvios padrões estimados para n=10 valores de medida de massa referentes a pesos padrão de massa de 50 mg e de 50 g (Dado I), realizados pela utilização do equipamento BA-15, foram utilizados para compor a estimativa da incerteza na repetitividade.

$$up_{50\text{mg}} = 0,000020; up_{50\text{g}} = 0,000101$$

→ Determinação da massa do padrão ( $m = 0,0500 \text{ g}$ )

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000020	g	A	Normal	1	1	-	2,00E-05	9	7
Calibração	0,0001	g	B	Retangular	1,7320	1	-	5,77E-05	$\infty$	60
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	15
Efeito do tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	15
Efeito da temperatura	0,000003125	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,80E-07	$\infty$	0
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	2
Incerteza combinada								0,0000744	$V_{\text{eff}} =$	1722
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0001488	$k =$	2,00

→ Determinação da tara do balão ( $m \approx 68 \text{ g}$ )

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza Padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000101	g	A	Normal	1	1	-	1,01E-04	9	12
Calibração	0,0002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	16
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	1
Efeito do tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	1
Efeito da temperatura	0,000425	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,45E-04	$\infty$	70
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,0002924	$V_{\text{eff}} =$	633
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0005861	$k =$	2,00

## 6.2.2. Volume (padrão analítico)

*Solução padrão estoque*

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 250mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0298	mL	A	Normal	1	1	-	0,0298	9	5
Calibração	0,12	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,06928	$\infty$	25
Efeito da temperatura	0,125	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,07269	$\infty$	27
Efeito menisco	0,157	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,09064	$\infty$	43
Incerteza combinada								0,13825	$V_{\text{eff}} =$	4168
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,27658	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 100 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0135	mL	A	Normal	1	1	-	0,01354	9	5
Calibração	0,08	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,04619	$\infty$	58
Efeito da temperatura	0,05	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,02887	$\infty$	23
Efeito menisco	0,039	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,02252	$\infty$	14
Incerteza combinada								0,06047	$V_{\text{eff}} =$	3581
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,12099	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 5 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0038	mL	A	Normal	1	1	-	0,0038	9	29
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00577	∞	67
Efeito da temperatura	0,0025	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00144	∞	4
Incerteza combinada								0,00706	$v_{\text{eff}} =$	107
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,01429	$k =$	2,02

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 4 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	2
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00577	∞	94
Efeito da temperatura	0,002	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00115	∞	4
Incerteza combinada								0,00596	$v_{\text{eff}} =$	17238
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,01191	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 2 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	∞	91
Efeito da temperatura	0,001	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00058	∞	3
Incerteza combinada								0,00363	$v_{\text{eff}} =$	2369
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00725	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 1 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	∞	93
Efeito da temperatura	0,0005	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00029	∞	1
Incerteza combinada								0,00359	$v_{\text{eff}} =$	2280
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00719	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 0,5 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	∞	94
Efeito da temperatura	0,00025	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00014	∞	0
Incerteza combinada								0,00358	$v_{\text{eff}} =$	2258
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00717	$k =$	2,00

**6.2.3 Pureza (padrão analítico)**

O valor da pureza do padrão de imidacloprid utilizado (RESR-013) nas análises foi de  $(99 \pm 0,5)\%$  de acordo com o certificado de análise nº 138261-41-3, emitido por ChemService Inc.

$U_{95} = \pm 0,005 \rightarrow$  Distribuição retangular.

$\rightarrow$  Estimativa da incerteza no preparo da solução padrão estoque

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Massa do padrão	0,0500	0,00015	g	2,00	0,001488	1722	20
$U_{95}$	Massa tara	68	0,00059	g	2,00	0,000004	633	0
$U_{95}$	Diluição (balão)	250	0,27658	mL	2,02	0,000553	2461	3
$U_{95}$	Pureza do padrão	0,99	0,005	-	1,73	0,002916	$\infty$	77
Incerteza relativa combinada						0,003320	$V_{\text{eff}} =$	41276
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,006640	k =	2,00

$\rightarrow$  Estimativa da incerteza no preparo da SPC A

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41276	18
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,00061	3581	1
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	0,5	0,00717	mL	2,00	0,00716	2258	82
Incerteza relativa combinada						0,00792	$V_{\text{eff}} =$	3362
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,01584	k =	2,00

$\rightarrow$  Estimativa da incerteza no preparo da SPC B

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41276	45
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12100	mL	2,00	0,00061	2461	1
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	1	0,00719	mL	2,00	0,003591	2258	53
Incerteza relativa combinada						0,004928	$V_{\text{eff}} =$	7649
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,009857	k =	2,00

$\rightarrow$  Estimativa da incerteza no preparo da SPC C

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41276	75
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12010	mL	2,00	0,000605	3581	2
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	2	0,00725	mL	2,00	0,001813	2280	22
Incerteza relativa combinada						0,003831	$V_{\text{eff}} =$	28564
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,007661	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza no preparo da SPC D

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{f95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41276	81
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,00061	3581	3
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	4	0,01191	mL	2,00	0,00149	17238	16
Incerteza relativa combinada						0,00369	$V_{\text{eff}} =$	56678
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00738	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza no preparo da SPC E

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{f95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41276	82
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12100	mL	2,00	0,00061	3581	3
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	5	0,01429	mL	2,03	0,00141	107	15
Incerteza relativa combinada						0,00366	$V_{\text{eff}} =$	4471
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00732	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza global de preparo das SPCs

Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor( $\pm$ )				
$U_{f95}$	Preparo SPC A	0,015844	2,00	0,00792	3362	49
$U_{f95}$	Preparo SPC B	0,009857	2,00	0,00493	7768	19
$U_{f95}$	Preparo SPC C	0,007661	2,00	0,00383	28564	11
$U_{f95}$	Preparo SPC D	0,007377	2,00	0,00369	56678	11
$U_{f95}$	Preparo SPC E	0,007318	2,00	0,00366	4471	10
Incerteza relativa combinada				0,01134	$V_{\text{eff}} =$	142845
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)				0,02269	k =	2,00

**6.3 Curva de calibração**

Um método de análise ou instrumento é em geral calibrado pela observação das respostas em diferentes níveis de soluções padrão de calibração. Esta relação é descrita pela curva de calibração que geralmente segue a equação:  $y = mx + b$  (Onde: y = resposta da amostra; m = inclinação; b = interseção e x = concentração do analito).

Após considerar que o coeficiente linear demonstrou ser não significativo, para um nível de confiança de 95%, e que a lei de Beer-Lambert sugere a equação do tipo ( $y = mx$ ), a passagem da reta pela origem foi forçada obtendo-se :  $Y_i = 0,08605 X_i$

Para estimar a incerteza padrão devida à curva de calibração foram utilizados os dados obtidos durante os ensaios de validação. Oito (8) níveis concentração de soluções padrão foram utilizados. A seguir os resultados dos cálculos das contribuições para a incerteza da curva de calibração são apresentados:

SPC X	Concentração do analito (X <sub>i</sub> em mg/L)	Resposta (Y <sub>i</sub> em absorvância)	$\bar{X}$ (mg/L)	$u_{(x)}$ (mg/L)
SPC A	0,5029	0,051	4,3279	0,06070368
SPC B	1,0036	0,079		0,05903191
SPC C	2,0072	0,175		0,05628446
SPC D	3,0116	0,256		0,05443952
SPC E	4,0154	0,346		0,05359312
SPC F	6,0232	0,511		0,05502247
SPC G	8,0209	0,698		0,06024470
SPC H	10,0386	0,863		0,06848713

A incerteza padrão foi calculada pela equação a seguir:

$$u_{(x)} = \frac{RSD}{m} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_i - \bar{X})^2}{S_{xx}}}, \text{ onde:}$$

$u_{(x)}$  → Incerteza padrão para cada nível da curva de calibração;

RSD → Desvio padrão residual da curva (RSD = 0,005827905);

m → Inclinação da curva de calibração (m = 0,08605);

p → Número de replicatas na determinação de X<sub>i</sub> (p = 2);

n → Número de pontos na curva de calibração (n = 8);

X<sub>i</sub> → Concentração do analito na SPC<sub>i</sub>;

$\bar{X}$  → Concentração média das soluções padrão de calibração;

$$S_{xx} = \sum_{(x=1)}^n (X_i - \bar{X})^2 \rightarrow (S_{xx} = 82,02135348).$$

Como toda a faixa linear de trabalho do método tem igual probabilidade de ser utilizada, já que a concentração das amostras é variada, considerou-se que o cálculo da incerteza combinada superestima a contribuição da curva de calibração. Julgou-se apropriado avaliar separadamente a incerteza para cada nível de concentração.

A curva de calibração regular foi utilizada após verificação de homogeneidade de variâncias para a faixa de concentração utilizada por este procedimento.

Concentração (mg/L)	Contribuição da curva de calibração		Fator de diluição relativo ao preparo da amostra (D)	Nível da curva de calibração utilizado nos cálculos da incerteza de medição
	$u_p$ (mg/L)	$u_{pr}$		
1,0	0,059	0,059	1,0	1,0
2,0	0,056	0,028	1,0	2,0
3,0	0,054	0,018	1,0	3,0
4,0	0,054	0,013	1,0	4,0
6,0	0,055	0,009	1,0	6,0
8,0	0,060	0,008	1,0	8,0
10,0	0,068	0,007	1,0	10,0
20,0	0,054	0,003	0,2	4,0
30,0	0,055	0,002	0,2	6,0
40,0	0,054	0,001	0,1	4,0
50,0	0,054	0,001	0,1	4,0

#### 6.4 Precisão (estudo de precisão)

Os resultados para o estudo de precisão, já apresentados na Tabela 4.7, foram obtidos durante a condução do estudo de validação, em condições de repetitividade, e estão resumidos a seguir:

$$u_{prP} = 0,0106, \text{ distribuição normal e } v = 11.$$

De acordo com os dados experimentais obtidos a precisão foi aproximadamente igual a 100% ( $\beta_P=1,0$ ). A precisão em condições de reprodutibilidade interna não foi estimada.

#### 6.5 Exatidão (estudo de tendência)

Os resultados para o estudo de tendências, já apresentados também na Tabela 4.7, foram obtidos durante a condução do estudo de validação e estão resumidos a seguir:

$$u_{prT} = 0,0053, \text{ distribuição normal e } v = 20.$$

De acordo com os dados experimentais, a exatidão foi aproximadamente igual a 100% ( $\beta_T=1,0$ ).

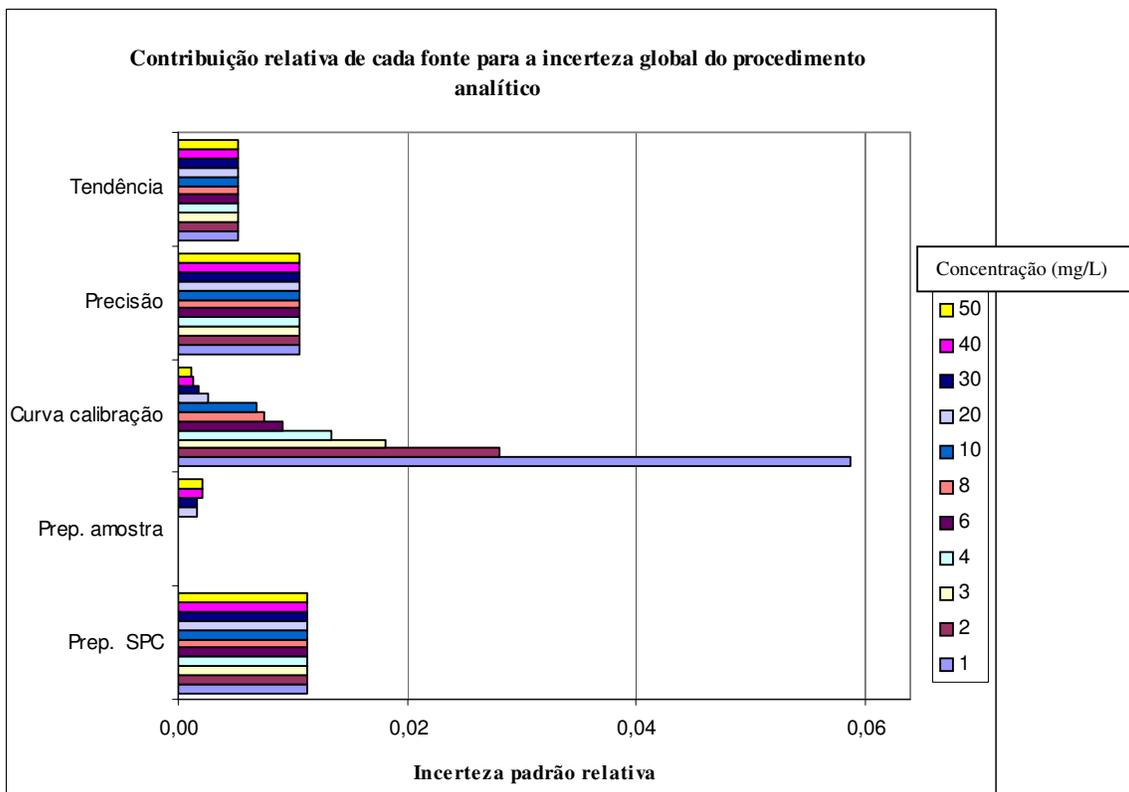
### 6.6 Estimativa global da incerteza de medição do procedimento analítico.

Um resumo da contribuição de cada fonte para a incerteza do procedimento analítico é mostrado a seguir:

Fonte de incerteza	Incerteza padrão relativa ( $u_{pr}$ )	Graus de liberdade ( $\nu$ )
Preparo da amostra (PA)	Variável de acordo com o nível de concentração do analito na amostra*	*
Preparo das soluções padrão de calibração	0,0113	$\infty$
Estudo de tendências (Tendências)	0,0053	20
Estudo de precisão (Precisão)	0,0106	11
Curva de calibração	*	6

Na tabela e no gráfico a seguir são apresentadas as contribuições relativas de cada fonte para a incerteza:

Concentração (mg/L)	Contribuição de cada fonte - Incerteza padrão relativa				
	Preparo SPC	Preparo amostra	Curva calibração	Precisão	Tendência
1	0,0113	0,0000	0,0588	0,0106	0,0053
2	0,0113	0,0000	0,0280	0,0106	0,0053
3	0,0113	0,0000	0,0181	0,0106	0,0053
4	0,0113	0,0000	0,0133	0,0106	0,0053
6	0,0113	0,0000	0,0091	0,0106	0,0053
8	0,0113	0,0000	0,0075	0,0106	0,0053
10	0,0113	0,0000	0,0068	0,0106	0,0053
20	0,0113	0,0016	0,0027	0,0106	0,0053
30	0,0113	0,0016	0,0018	0,0106	0,0053
40	0,0113	0,0021	0,0013	0,0106	0,0053
50	0,0113	0,0021	0,0011	0,0106	0,0053



Da observação destes dados nota-se que:

- Para o nível de concentração igual a 1 mg/L somente a curva de calibração apresenta contribuição significativa.
- Entre 2 mg/L e 3 mg/L as contribuições do estudo de precisão e do preparo das SPC são também significativas.
- Para níveis de concentração de 4 mg/L para cima a contribuição do estudo de tendências passa também a ser significativa.
- A contribuição do preparo da amostra não é significativa em nenhum nível de concentração
- A contribuição da curva de calibração passa a não ser significativa para níveis de concentração acima de 20 mg/L.

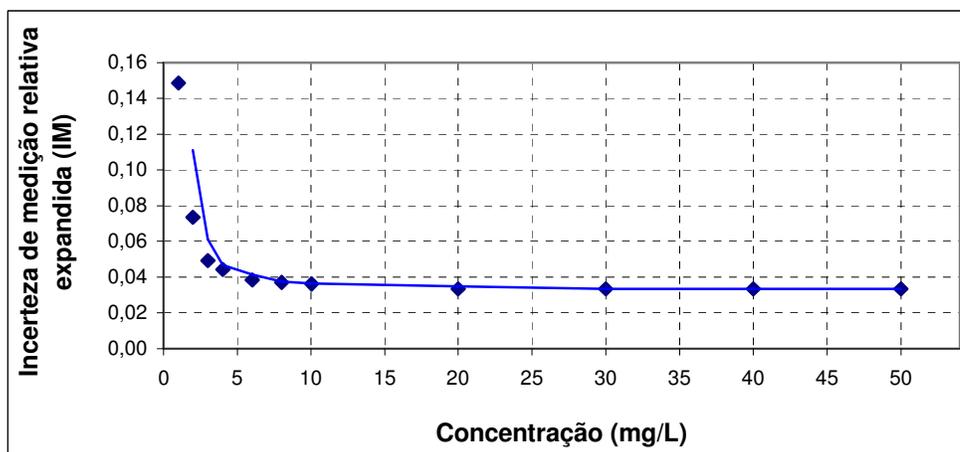
Então, a incerteza de medição para cada nível de concentração foi calculada, considerando apenas as fontes significativas. Os resultados são apresentados na tabela e gráfico a seguir:

Concentração (mg/L)	Incerteza global do procedimento analítico				
	$u_{rc}^*$	$v_{ef}$	k	IM <sup>*1</sup>	$U_{95}$ (mg/L) <sup>*2</sup>
1	0,0588	6	2,52	0,15	0,15
2	0,0320	10	2,29	0,07	0,15
3	0,0220	12	2,24	0,05	0,15
4	0,0211	31	2,09	0,04	0,18
6	0,0187	52	2,06	0,04	0,23
8	0,0180	60	2,05	0,04	0,30
10	0,0177	62	2,05	0,04	0,36
20	0,0164	58	2,05	0,03	0,67
30	0,0164	58	2,05	0,03	1,01
40	0,0164	58	2,05	0,03	1,34
50	0,0164	58	2,05	0,03	1,68

\* Incerteza padrão relativa combinada ( $u_{rc}$ )

\*<sup>1</sup> Incerteza de medição (IM) = Incerteza relativa expandida considerando nível de confiança de 95,5%

\*<sup>2</sup> Incerteza expandida, em mg/L, considerando nível de confiança de 95,5%.



**7. Conclusão**

A incerteza de medição para o procedimento de determinação de teor de imidacloprid em soluções aquosas, utilizando técnica espectrofotométrica, é menor que 5 % para a faixa de concentração acima de 3 mg/L, e entre 5 e 7 % para a faixa de 3 a 2 mg/L. Para nível de concentração igual a 1 mg/L a incerteza de medição é da ordem de 15%.

**8. Outros dados experimentais utilizados**

- Dado I - Determinação da repetitividade da balança
- Dado II - Determinação da repetitividade para balões volumétricos
- Dado III - Determinação da repetitividade para pipetas volumétricas

**Dado I - Determinação da repetitividade da balança**

	Massa (g) = 0,0050	Massa (g) = 0,2000	Massa (g) = 50,0000
	0,0501	0,2000	49,9990
	0,0500	0,2000	50,0000
	0,0500	0,2000	50,0001
	0,0501	0,1999	49,9998
	0,0499	0,2000	50,0000
	0,0500	0,2002	49,9999
	0,0501	0,2000	49,9999
	0,0500	0,2001	50,0001
	0,0500	0,2000	49,9998
	0,0500	0,2001	50,0000
n =	10	10	10
Média =	0,0500	0,2000	49,9999
Desvio padrão =	0,000063	0,000082	0,000320
$u_p$ =	0,000020	0,000026	0,000101
k =	2,32656	2,32656	2,32656
$U_{95}$ =	0,00005	0,00006	0,00024

**Dado II - Determinação da repetitividade para balões volumétricos**

	Volume (g) = 200 mL	Volume (g) = 100 mL	Volume (g) = 50 mL	Volume (g) = 20 mL
	199,9757	99,5757	49,7264	19,9664
	199,8144	99,6144	49,7797	19,9977
	199,7691	99,5691	49,7550	19,9855
	199,9442	99,5442	49,8224	19,9524
	199,9334	99,5334	49,7667	19,9767
	199,8078	99,5078	49,7999	19,8999
	199,7763	99,4763	49,7781	19,9781
	199,8861	99,5861	49,7911	19,9911
	199,9980	99,4980	49,7857	19,9857
	199,7399	99,5399	49,7314	19,9914
Média =	199,8645	99,5445	49,7736	19,9725
Desvio padrão =	0,0942	0,04282	0,0298	0,0288
n =	10	10	10	10
$u_p$ =	0,0298	0,01354	0,0094	0,0091
k =	2,33	2,33	2,33	2,33
$U_{95}$ =	0,0693	0,0315	0,0219	0,0212

**Dado III - Determinação da repetitividade para pipetas volumétricas**

	Volume (g) = 10 mL	Volume (g) = 5 mL	Volume (g) = 4 mL	Volume (g) = 1 mL
	9,9776	4,9776	3,9952	0,9923
	9,9630	4,9630	3,9975	0,9972
	9,9536	4,9536	3,9945	0,9951
	9,9553	4,9553	3,9968	0,9986
	9,9586	4,9586	3,9899	0,9993
	9,9622	4,9622	3,9956	0,9946
	9,9635	4,9635	3,9912	0,9915
	9,9920	4,9920	3,9958	0,9985
	9,9932	4,9532	3,9927	0,9973
	9,9996	4,9596	3,9982	0,9929
Média =	9,9719	4,9639	3,9947	0,9957
Desvio padrão =	0,0173	0,0121	0,0027	0,0028
n =	10	10	10	10
$u_p$ =	0,0055	0,0038	0,0009	0,0009
k =	2,33	2,33	2,33	2,33
$U_{95}$ =	0,0127	0,00892	0,0020	0,0021

## Apêndice II

### Estimativa da incerteza de medição para o procedimento de determinação de teor imidacloprid em soluções aquosas – Técnica cromatográfica

#### 1. Índice:

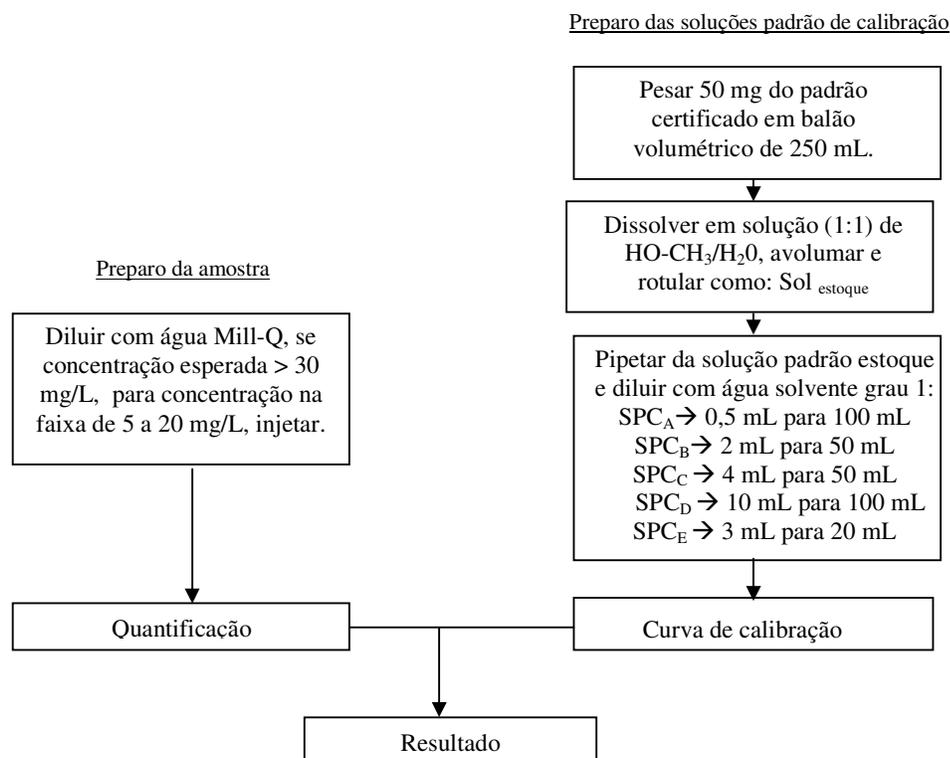
	Pág.
1. Índice	101
2. Objetivo	101
3. Fluxograma analítico	102
4. Mensurando	102
5. Identificação e análise das fontes de incerteza	103
6. Estimativa da incerteza	103
6.1 Preparo da amostra	104
6.2 Preparo das soluções padrão de calibração	107
6.3 Curva de calibração	112
6.4 Precisão	114
6.5 Exatidão	114
6.6 Estimativa global da incerteza medição do procedimento analítico	114
7. Conclusão	116
8. Outros dados experimentais utilizados	117

#### 2. Objetivo:

Estimar a incerteza de medição do procedimento para determinação de imidacloprid em soluções aquosas no qual se utiliza técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

### 3. Fluxograma Analítico

O fluxograma a seguir contém as principais etapas do método analítico:



### 4. Mensurando:

O modelo matemático para o cálculo do teor do ingrediente ativo é dado por:

$$C_{(mg/L)} = \frac{A_a \times \frac{m_p}{V_p} \times P \times D}{A_p}, \text{ onde:}$$

C → Concentração do Ingrediente Ativo (IA) na amostra;

A<sub>a</sub> → Área do pico do IA na amostra;

A<sub>p</sub> → Área do pico do IA no padrão;

m<sub>p</sub> → Massa do padrão (g);

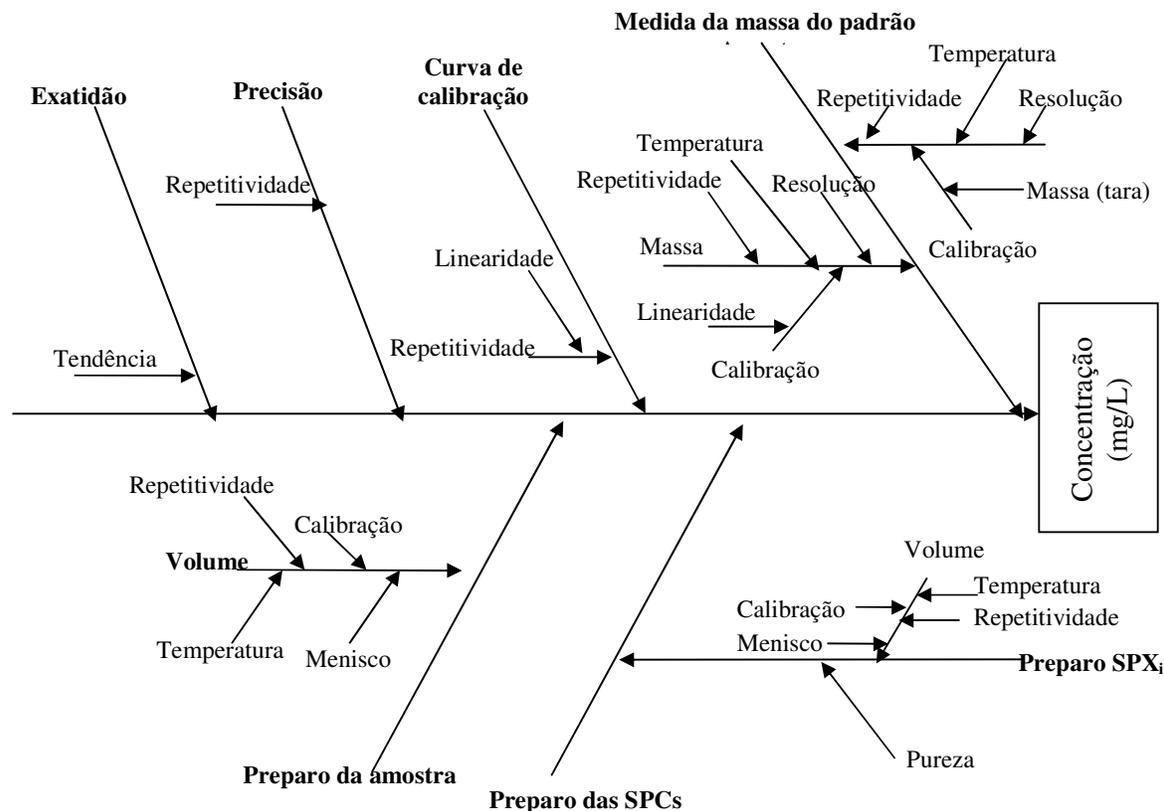
P → Pureza do padrão (relativa);

D → Fator de diluição da amostra e

V<sub>p</sub> → Volume da solução padrão. (mL).

### 5. Identificação e análise das fontes de incerteza:

A identificação das incertezas de medição consideradas no procedimento analítico está representada no diagrama de causa e efeito a seguir:



### 6. Estimativa da incerteza:

As fontes de incertezas consideradas foram identificadas, de acordo com o “EURACHEM/CITAC Guide – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”[15], com o objetivo principal de demonstrar e expressar as variáveis envolvidas durante a análise de teor de ingrediente ativo, já que a contribuição da amostragem não foi considerada. A identificação e a análise crítica das fontes de incerteza foram realizadas estimando a contribuição de cada componente, ou combinação destas, para a composição da incerteza de medição do procedimento analítico.

Para estimativa da incerteza deste procedimento analítico foram considerados os dados gerados entre 28/09/06 e 05/10/2006, período da condução da validação do procedimento.

## 6.1 Preparo da amostra

Os seguintes fatores foram avaliados, considerando o preparo da amostra: (i) incerteza na diluição da amostra e (ii) incerteza no volume. Os detalhes são mostrados a seguir:

O preparo da amostra, quando necessário, foi realizado pela simples diluição da amostra para a faixa de concentração de 20 a 5 mg/L. Nesta diluição foi utilizada apenas água solvente grau 1. A relação de diluição mais utilizada foi da ordem 1:2 (para efeito de cálculo foram considerados pipeta de 10 mL e balão volumétrico de 20 mL).

### 6.1.1 Determinação de volume

A fim de facilitar a localização dos dados, a seguir são apresentadas as contribuições de todas as vidrarias utilizadas ao longo deste procedimento analítico e respectivas incertezas.

- **Balão volumétrico**

- a. Efeito da temperatura (T)

Coeficiente de expansão da água é da ordem de:  $\delta = 0,0002 \text{ K}^{-1}$  [15].

Como a variação da temperatura na unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 5$ ) e  $\Delta V = (\delta \Delta T V)$ :

- Para  $V = 250 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,250 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,125 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 100 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,100 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,050 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 50 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,050 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,025 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 20 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,020 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,010 \text{ mL}$ .

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- b. Calibração

O desvio máximo aceitável (fonte: ASTM: E288:03) [34] é de:

- $250 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,12 \text{ mL}$
- $100 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,08 \text{ mL}$ .
- $50 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,05 \text{ mL}$
- $20 \text{ mL} \rightarrow a = \pm 0,03 \text{ mL}$

Nível de confiança de 95% considerando Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

## c. Repetitividade

Determinada pela medida da massa, utilizando a BA-15, de n=10 volumes de água referentes a balões volumétricos de 50 mL (Dado II). A massa específica da água foi considerada igual a  $1\text{g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p200\text{mL}} = 0,0298 \text{ mL}, \quad u_{p100\text{mL}} = 0,0135 \text{ mL}, \quad u_{p50\text{mL}} = 0,0094 \text{ mL e}$$

$$u_{p20\text{mL}} = 0,0091 \text{ mL}.$$

## d. Menisco

De acordo com BS 6696:1986 [35], as incertezas experimentais relacionadas ao analista na medição do volume, para o efeito de menisco, foram calculadas e são as apresentadas a seguir, considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

Capacidade do balão (mL)	Diâmetro do pescoço (mm)	$\pm a$ (mL)
250	20	0,157
100	10	0,039
50	10	0,039
20	5	0,01

• **Pipeta volumétrica**

## a. Efeito da temperatura (T)

Coefficiente de expansão da água é ordem de:  $\delta = 0,0001 \text{ K}^{-1}$ . [15]. Como a variação da temperatura na Unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 5$ ) e  $\Delta V = (\delta \cdot \Delta T V)$ .

- Para  $V = 0,5 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0005 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,00025 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 2 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0020 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0010 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 3 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0030 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0015 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 4 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0040 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0020 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 10 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,01 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,005 \text{ mL}$ .

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

## b. Calibração

O desvio máximo aceitável é de (fonte: ASTM E 969-02) [36]:

- Para pipetas de  $0,5\text{mL}$ ,  $a = \pm 0,006 \text{ mL}$ ,
- Para pipetas de  $2 \text{ mL}$ ,  $a = \pm 0,006 \text{ mL}$ ,

- Para pipetas de 3 mL,  $a = \pm 0,01$  mL,
- Para pipetas de 4 mL,  $a = \pm 0,01$  mL,
- Para pipetas de 10 mL,  $a = \pm 0,02$  mL.

Nível de confiança de 95%, considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

c. Repetitividade

Foi determinada pela medida da massa, utilizando o equipamento BA-15, de  $n = 10$  volumes de água referentes a pipetas volumétricos de 10 mL (Dado II). A massa específica da água foi considerada igual a  $1 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p1\text{mL}} = 0,0009 \text{ mL},$$

$$u_{p4\text{mL}} = 0,0009 \text{ mL},$$

$$u_{p10\text{mL}} = 0,0055 \text{ mL}.$$

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 20 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0091	mL	A	Normal	1	1	-	0,0091	9	18
Calibração	0,03	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,01732	$\infty$	67
Efeito da temperatura	0,01	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,00577	$\infty$	7
Efeito do menisco	0,01	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,00577	$\infty$	7
Incerteza combinada								0,02120	$v_{ef} =$	265
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,04260	$k =$	2,01

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 10 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,00055	mL	A	Normal	1	1	-	0,0055	9	18
Calibração	0,02	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,01155	$\infty$	78
Efeito da temperatura	0,005	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,00289	$\infty$	5
Incerteza combinada								0,01311	$v_{ef} =$	291
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,02634	$k =$	2,01

→ Consolidando: Estimativa da incerteza global devida ao preparo da amostra

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
$U_{95}$	Volume (pipeta = 10 mL)	10	0,02634	mL	2,01	0,00131	291	60
$U_{95}$	Volume (balão = 20 mL)	20	0,04260	mL	2,01	0,00106	265	40
Incerteza relativa combinada						0,00169	$v_{cr} =$	541
Incerteza relativa expandida ( aproximadamente 95%)						0,00338	$k =$	2,00

## 6.2 Preparo das SPCs

Os seguintes fatores foram considerados: (i) Incerteza global das soluções padrão de calibração (SPC); (ii) Incerteza no preparo de cada uma das soluções padrão de calibração (SPC X); (iii) Incerteza na diluição da SPC X; (iv) Incerteza na medida de massa do padrão; (v) Incerteza no volume; (vi) Incerteza pureza do padrão. Os detalhes são mostrados a seguir:

### 6.2.1 Massa (medida de massa do padrão)

- a. Calibração - Certificado de calibração N° B-13198/06 (BA-15):

Massa determinada: 50 mg = 0,050 g

Massa tara balão volumétrico  $\approx$  68 g

$U_{95} = \pm 0,0001$  g para massas até 10 g e  $U_{95} = \pm 0,0002$  g para massas até 100 g.

- b. Resolução da BA-15 (resolução = 0,0001 g)

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g → Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- c. Efeito do tempo (t)

Dados históricos de calibração (fonte: LRE-001 (BA-15)- pág.08 e 24) mostram que: Para massa até 10 g (Ls-Li) = 0,0001 g e período de 12 meses.

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g → Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- d. Linearidade

$a = \pm 0,00002$  g (fonte: Manual do equipamento). Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- e. Efeito da temperatura (T)

(fonte: Manual de instruções do equipamento)

$$U_{\text{Efeito da Temperatura}} = 2,5 \text{ ppm } / ^\circ\text{C} = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$$

$\Delta T = (\text{Temperatura de medição} - \text{Temperatura de calibração})$ , ou  $\Delta T$  pode ser considerada como a variação máxima do ambiente:  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ .

Logo:

Massa (g)	$\Delta m(\text{g}) = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$	$a(\text{g}) = \Delta m/2$	Distribuição	$\nu$
0,0500 68	$0,625 \times 10^{-6}$ $0,085 \times 10^{-3}$	$0,312 \times 10^{-6}$ $0,425 \times 10^{-3}$	Retangular	$\infty$

f. Repetitividade

Os desvios padrões estimados para  $n=10$  valores de medida de massa, referentes a pesos padrão de massa de 50 mg e de 50 g (Dado I), realizados pela utilização do equipamento BA-15, foram utilizados para compor a estimativa da incerteza na repetitividade.

$$up_{50\text{mg}} = 0,000020;$$

$$up_{50\text{g}} = 0,000101.$$

→ Determinação da massa do padrão ( $m = 0,0500 \text{ g}$ )

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000020	g	A	Normal	1	1	-	2,00E-05	9	7
Calibração	0,0001	g	B	Retangular	1,7320	1	-	5,77E-05	$\infty$	60
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	15
Efeito do tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	15
Efeito da temperatura	0,000003125	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,80E-07	$\infty$	0
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	2
Incerteza combinada								0,0000744	$\nu_{\text{ef}} =$	1722
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0001488	$k =$	2,00

→ Determinação da tara do balão ( $m \approx 68 \text{ g}$ )

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor ( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000101	g	A	Normal	1	1	-	1,01E-04	9	12
Calibração	0,0002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	16
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	1
Efeito do tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	1
Efeito da temperatura	0,000425	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,45E-04	$\infty$	70
linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,0002924	$\nu_{\text{ef}} =$	633
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0005861	$k =$	2,00

## 6.2.2 Volume (padrão analítico)

*Solução padrão estoque*

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 250 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0298	mL	A	Normal	1	1	-	0,0298	9	5
Calibração	0,12	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,06928	∞	25
Efeito da temperatura	0,125	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,07217	∞	27
Efeito menisco	0,157	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,09064	∞	43
Incerteza combinada								0,13825	v <sub>ef</sub> =	4168
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,27658	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 100 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Dist. Probab.	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0135	mL	A	Normal	1	1	-	0,0135	9	5
Calibração	0,08	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,0462	∞	58
Efeito da temperatura	0,05	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,0289	∞	23
Efeito menisco	0,039	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,02252	∞	14
Incerteza combinada								0,06047	v <sub>ef</sub> =	3581
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,12099	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 50 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0094	mL	A	Normal	1	1	-	0,0094	9	5
Calibração	0,05	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,0288	∞	51
Efeito da temperatura	0,025	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,01443	∞	13
Efeito menisco	0,039	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,02252	∞	31
Incerteza combinada								0,04046	v <sub>ef</sub> =	3389
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,08095	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 4 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	2
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00577	∞	94
Efeito da temperatura	0,020	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00115	∞	4
Incerteza combinada								0,00596	v <sub>ef</sub> =	17238
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,01191	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 3 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	2
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00577	$\infty$	96
Efeito da temperatura	0,0015	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00086	$\infty$	2
Incerteza combinada								0,00591	$v_{ef} =$	16676
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,01182	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 2 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	$\infty$	91
Efeito da temperatura	0,0010	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00058	$\infty$	3
Incerteza combinada								0,00362	$v_{ef} =$	2369
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00726	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 0,5 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	$\infty$	94
Efeito da temperatura	0,00025	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00014	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,00358	$v_{ef} =$	2258
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00717	$k =$	2,00

### 6.2.3 Pureza (padrão analítico)

O valor da pureza do padrão de imidacloprid utilizado (RESR-013) foi  $(99\pm 0,5)\%$  de acordo com o certificado de análise n°138261-41-3, emitido por ChemService Inc.

$U_{95} = \pm 0,005$  → Distribuição retangular.

→ Estimativa da incerteza no preparo da solução padrão estoque

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Massa do padrão	0,0500	0,00015	g	2,00	0,00149	1722	20
$U_{95}$	Massa tara	68	0,00059	g	2,00	0,000004	633	0
$U_{95}$	Diluição (balão)	250	0,27658	mL	2,02	0,00055	3581	3
$U_{95}$	Pureza do padrão	0,99	0,005	-	1,73	0,00292	$\infty$	77
Incerteza relativa combinada						0,00332	$v_{ef} =$	41276
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00664	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC A

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{r95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>		0,00664	-	2,00	0,00332	41276	18
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,00061	3581	1
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	0,5	0,00717	mL	2,00	0,007164	2258	82
Incerteza relativa combinada						0,007919	$v_{ef} =$	3362
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,015844	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC B

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{r95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41276	74
$U_{95}$	Diluição (balão)	50	0,08095	mL	2,00	0,00081	3089	4
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	2	0,00725	mL	2,00	0,00181	2369	22
Incerteza relativa combinada						0,00387	$v_{ef} =$	29306
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00774	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC C

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{r95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	36620	79
$U_{95}$	Diluição (balão)	50	0,08095	mL	2,00	0,00081	2513	5
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	4	0,01191	mL	2,00	0,00149	16280	16
Incerteza relativa combinada						0,00373	$v_{ef} =$	57331
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00746	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC D

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{r95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>		0,00664	-	2,00	0,00332	41276	84
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,000605	3581	3
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	10	0,02634	mL	2,01	0,00131	291	13
Incerteza relativa combinada						0,00362	$v_{ef} =$	13065
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00724	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC E

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{r95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>		0,00664	-	2,00	0,00332	41276	69
$U_{95}$	Diluição (balão)	20	0,04260	mL	2,01	0,00106	265	7
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	3	0,01182	mL	2,00	0,00197	16676	24
Incerteza relativa combinada						0,00400	$v_{ef} =$	29828
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00800	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza global de preparo das SPCs

Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor(±)				
U <sub>F95</sub>	Preparo SPC A	0,01584	2,00	0,00792	3362	52
U <sub>F95</sub>	Preparo SPC B	0,00774	2,00	0,00387	28306	12
U <sub>F95</sub>	Preparo SPC C	0,00746	2,00	0,00373	57331	12
U <sub>F95</sub>	Preparo SPC D	0,00724	2,00	0,00362	13065	11
U <sub>F95</sub>	Preparo SPC E	0,00800	2,00	0,00400	29828	13
Incerteza relativa combinada				0,01099	g <sub>lib</sub> =	897339
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)				0,02198	k =	2,00

### 6.3 Curva de Calibração

Um método de análise ou instrumento é em geral calibrado pela observação das respostas em diferentes níveis de soluções padrão de calibração. Esta relação é descrita pela curva de calibração que geralmente segue a equação:  $y = mx + b$  (Onde:  $y$  = resposta da amostra;  $m$  = inclinação;  $b$  = interseção e  $x$  = concentração do analito).

Para estimar a incerteza padrão devida à curva de calibração foram utilizados os dados obtidos durante os ensaios de validação. Oito (8) níveis de concentração de soluções padrão foram utilizados. Foi determinada a existência de uma relação significativa entre a concentração do analito e a precisão do método, e por isso a curva de calibração, do tipo ponderada, apresentada a seguir, foi utilizada:  $Y_i = 98,8297 X_i - 1,3676$ .

Os resultados dos cálculos das contribuições para a incerteza da curva de calibração são apresentados a seguir:

SPC X	Concentração do analito (X <sub>i</sub> em mg/L)	Resposta (Y <sub>i</sub> em área)	$\bar{X}$ (mg/L)	$u_{(x)}$ (mg/L)
SPC A	0,5007	48,12054	13,5200	0,01038
SPC B	2,5037	246,0732		0,01799
SPC C	5,0072	493,4964		0,03109
SPC D	10,0148	988,3956		0,05897
SPC E	15,0222	1483,277		0,08736
SPC F	20,0296	1978,159		0,11592
SPC G	25,0371	2473,04		0,14460
SPC H	30,0445	2967,922		0,17314

A incerteza padrão foi calculada pela equação a seguir:

$$u_{(x)} = \frac{RSD_w}{m} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{w} + \frac{1}{n} + \frac{(X_i - \bar{X}_w)^2}{Swxx}}, \text{ onde:}$$

$u_{(x)}$  → Incerteza padrão para cada nível da curva de calibração ponderada;

$RSD_w$  → Desvio padrão residual da curva ( $RSD_w = 1,167299$ );

$m$  → Inclinação da curva de calibração ( $m = 98,8297$ );

$p$  → Número de replicatas na determinação de  $X_i$  ( $p = 2$ );

$n$  → Número de determinações (pontos) na curva de calibração ( $n = 8$ );

$w_i$  → Fator de ponderação ( $w_i = 1/sd_i^2$ );

$X_i$  → Concentração do analito na SPC<sub>i</sub>;

$\bar{X}_w$  → Concentração média ponderada das soluções padrão de calibração;

$$Swxx = \sum w(x - \bar{x})^2 = \sum wx^2 - n\bar{x}_w^2 \rightarrow (S_{wxx} = 27,4748668).$$

Como toda a faixa linear de trabalho do método tem igual probabilidade de ser utilizada, já que a concentração das amostras é variada, considerou-se que o cálculo da incerteza combinada superestima a contribuição da curva de calibração. Julgou-se apropriado avaliar separadamente a incerteza para cada nível de concentração. Na tabela a seguir a contribuição da curva de calibração calculada para os diferentes níveis de concentração do analito é apresentada:

Concentração (mg/L)	Contribuição da curva de calibração		Fator de diluição (D)	Nível da curva de calibração utilizado na estimativa da incerteza
	$u_p$ (mg/L)	$u_{pr}$		
1,0	0,012	0,012	1	1,0
2,0	0,016	0,008	1	2,0
2,5	0,018	0,007	1	2,5
5,0	0,031	0,006	1	5,0
10,0	0,059	0,006	1	10,0
15,0	0,087	0,006	1	15,0
20,0	0,116	0,006	1	20,0
25,0	0,145	0,006	1	25,0
30,0	0,173	0,006	1	30,0
40,0	0,116	0,003	0,5	20,0
50,0	0,145	0,003	0,5	25,0

#### 6.4 Precisão (estudo de precisão)

Os resultados para o estudo de precisão, apresentados no Dado IV, foram obtidos durante a condução do estudo de validação, em condições de repetitividade, e estão resumidos a seguir:

$$u_{pP} = 0,0057, \text{ distribuição normal e } v = 14.$$

De acordo com os dados experimentais a precisão foi aproximadamente igual a 100% ( $\beta_P=1,0$ ). A precisão em condições de reprodutibilidade interna não foi estimada.

#### 6.5 Exatidão (estudo de tendência)

Os resultados para o estudo de tendências, apresentados também no Dado IV, foram obtidos durante a condução do estudo de validação do procedimento e estão resumidos a seguir:

$$u_{pT} = 0,0025, \text{ distribuição normal e } v = 20.$$

De acordo com os dados experimentais, a exatidão foi aproximadamente igual a 100% ( $\beta_T=1,0$ ).

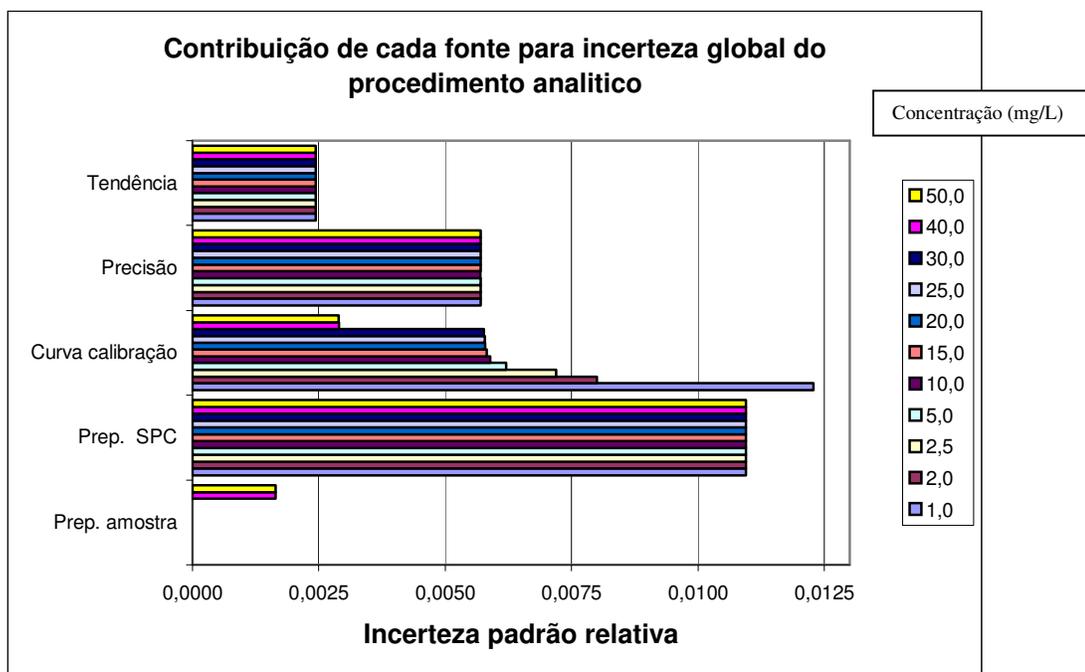
#### 6.6 Estimativa global da incerteza de medição do procedimento analítico.

Um resumo da contribuição de cada fonte para a incerteza do procedimento analítico é mostrado a seguir:

Fonte de incerteza	Incerteza padrão relativa ( $u_{pr}$ )	Graus de liberdade ( $v$ )
Preparo da amostra	Variável de acordo com a concentração do analito na amostra*	*
Preparo das soluções padrão de calibração	0,01099	$\infty$
Tendências	0,0024	20
Precisão	0,0057	14
Curva de calibração	*	6

Na tabela e no gráfico a seguir são apresentadas as contribuições relativas de cada fonte para a incerteza do procedimento analítico:

Concentração (mg/L)	Contribuição de cada fonte - Incerteza padrão relativa				
	Prep. amostra	Prep. SPC	Curva calibração	Precisão	Tendência
1,0	0,0000	0,0109	0,0123	0,0057	0,0024
2,0	0,0000	0,0109	0,0080	0,0057	0,0024
2,5	0,0000	0,0109	0,0072	0,0057	0,0024
5,0	0,0000	0,0109	0,0062	0,0057	0,0024
10,0	0,0000	0,0109	0,0059	0,0057	0,0024
15,0	0,0000	0,0109	0,0058	0,0057	0,0024
20,0	0,0000	0,0109	0,0058	0,0057	0,0024
25,0	0,0000	0,0109	0,0058	0,0057	0,0024
30,0	0,0000	0,0109	0,0058	0,0057	0,0024
40,0	0,0016	0,0109	0,0029	0,0057	0,0024
50,0	0,0016	0,0109	0,0029	0,0057	0,0024



Da observação destes dados nota-se que:

- As contribuições do preparo das soluções padrão de calibração (Prep. SPC) e do estudo de precisão (Precisão) são significativas para todos os níveis de concentração de analito.

- As contribuições do preparo de amostra (Prep. amostra) e do estudo de exatidão (Tendência) não são significativas para todos os níveis de concentração do analito.
- A contribuição da curva de calibração (Curva calibração) não é significativa para níveis de concentração de analito acima de 40 mg/L.

Então, a incerteza de medição para cada nível de concentração foi calculada, considerando apenas as fontes significativas. Os resultados são apresentados na tabela a seguir:

Concentração (mg/L)	Incerteza global do método				
	$u_{rc}^*$	$g_{leff}$	k	IM <sup>*1</sup>	$U_{95}$ (mg/L) <sup>*2</sup>
1,0	0,0174	24	2,12	0,04	0,04
2,0	0,0147	62	2,05	0,03	0,06
2,5	0,0143	80	2,04	0,03	0,07
5,0	0,0138	112	2,03	0,03	0,14
10,0	0,0137	126	2,02	0,03	0,28
15,0	0,0136	129	2,02	0,03	0,41
20,0	0,0136	131	2,02	0,03	0,55
25,0	0,0136	131	2,02	0,03	0,69
30,0	0,0136	132	2,02	0,03	0,83
40,0	0,0123	299	2,01	0,02	0,99
50,0	0,0123	299	2,01	0,02	1,24

\* Incerteza relativa combinada.  
<sup>\*1</sup> Incerteza de Medição (IM) = Incerteza relativa expandida considerando nível de confiança de 95,5%  
<sup>\*2</sup> Incerteza expandida, em mg/L, considerando nível de confiança de 95,5%.

## 7. Conclusão

A incerteza de medição para o procedimento de determinação do teor de Imidacloprid em solução aquosa, utilizando técnica cromatográfica, é menor que 5 % para todos os níveis de concentração, considerando um nível de confiança de 95,45%.

**8. Outros dados experimentais utilizados**

- Dado I - Determinação da repetitividade da balança (vide página n° 99)
- Dado II – Determinação da repetitividade para balões volumétricos (vide página n° 99)
- Dado III - Determinação da repetitividade para pipetas volumétricas (vide página n° 100)
- Dado IV - Dados experimentais referentes aos estudos de precisão e exatidão para o procedimento de determinação imidacloprid em soluções aquosas – Técnica cromatográfica.

**Dado IV – Dados experimentais referentes aos estudos de precisão e exatidão para o procedimento de determinação imidacloprid em soluções aquosas – Técnica cromatográfica.**

Identificação da solução	V* <sup>1</sup>	V* <sup>2</sup>	C* <sup>3</sup>	Área do Pico	C* <sup>4</sup>	R* <sup>6</sup>	Estudo de precisão					NBR 14029		
							C* <sup>5</sup>	Desvio padrão	CV (%)	u <sub>pr</sub>	u <sub>rc</sub>		gl <sup>eff</sup>	R* <sup>6</sup>
B <sub>1</sub>	2	50	1,001484	98,53700	1,02	101	1,01	0,01	0,93	0,0035	0,0057	14	80 a 110	16
B <sub>2</sub>	2	50	1,001484	97,91557	1,01	101								
B <sub>3</sub>	2	50	1,001484	99,44813	1,02	102								
B <sub>4</sub>	2	50	1,001484	97,19772	1,00	100								
B <sub>5</sub>	2	50	1,001484	96,97437	1,00	100								
B <sub>6</sub>	2	50	1,001484	97,22930	1,00	100								
B <sub>7</sub>	2	50	1,001484	97,11838	1,00	100								
C <sub>1</sub>	5	10	15,02226	1460,20300	14,78	98	14,86	0,06	0,43	0,0016	0,0057	14	80 a 110	11
C <sub>2</sub>	5	10	15,02226	1463,47058	14,82	99								
C <sub>3</sub>	5	10	15,02226	1465,45667	14,84	99								
C <sub>4</sub>	5	10	15,02226	1464,70508	14,83	99								
C <sub>5</sub>	5	10	15,02226	1477,72205	14,96	100								
C <sub>6</sub>	5	10	15,02226	1470,90173	14,89	99								
C <sub>7</sub>	5	10	15,02226	1474,37427	14,93	99								
D <sub>1</sub>	1	10	30,04452	2951,35449	29,86	99	30,25	0,33	1,11	0,0042	0,0057	14	80 a 110	11
D <sub>2</sub>	1	10	30,04452	2940,06372	29,75	99								
D <sub>3</sub>	3	100	30,04452	3006,69116	30,42	101								
D <sub>4</sub>	3	100	30,04452	3011,53271	30,47	101								
D <sub>5</sub>	3	100	30,04452	2992,12988	30,27	101								
D <sub>6</sub>	3	100	30,04452	3032,65792	30,68	102								
D <sub>7</sub>	1	10	30,04452	2992,12988	30,27	101								
Estudo de tendências	Recuperação global média (%) =					100	Legenda: V* <sup>1</sup> → Volume pipetado da STD <sub>G</sub> (mL) V* <sup>2</sup> → Volume final de diluição (mL) C* <sup>3</sup> → Concentração esperada (mg/L) C* <sup>4</sup> → Concentração medida (mg/L) C* <sup>5</sup> → Concentração medida média (mg/L) R* <sup>6</sup> → Recuperação (%) u <sub>pr</sub> → Incerteza relativa padrão u <sub>rc</sub> → Incerteza combinada gl <sup>eff</sup> → Graus de liberdade efetivos							
	Desvio padrão =					1								
	n =					21								
	u <sub>pr</sub> =					0,0025								

## Apêndice III

### Estimativa da incerteza de medição para o procedimento analítico de determinação de teor de imidacloprid em produtos técnico e formulados – Técnica cromatográfica.

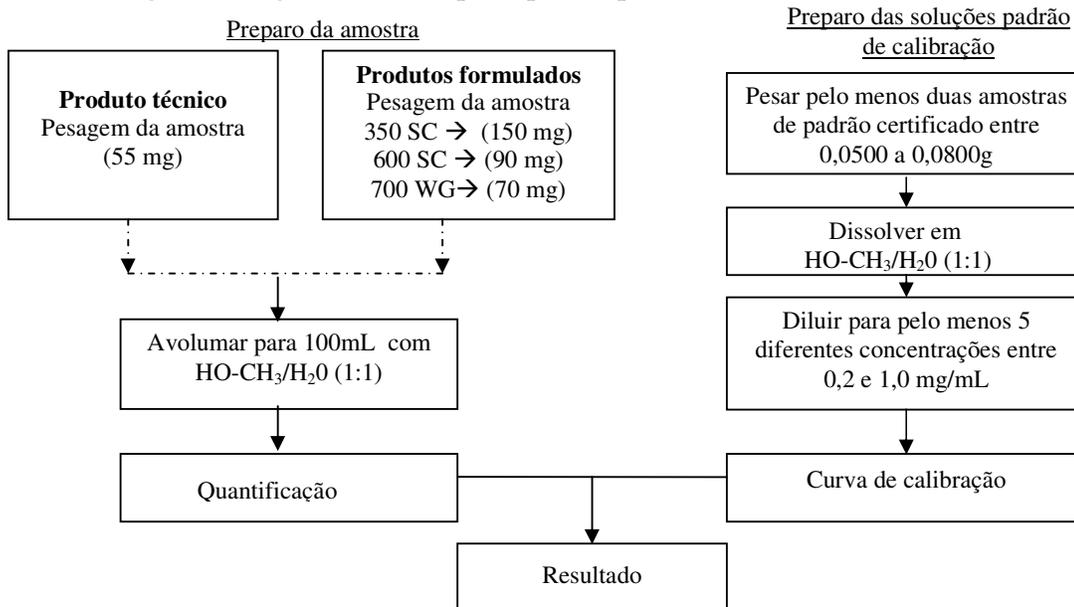
1. Índice:	Pág.
1. Índice	119
2. Objetivo	119
3. Fluxograma analítico	120
4. Mensurando	120
5. Identificação e análise das fontes de incerteza	121
6. Estimativa da incerteza	121
6.1 Preparo da amostra	122
6.2 Preparo das soluções padrão de calibração	126
6.3 Curva de calibração	130
6.4 Precisão	131
6.5 Exatidão	132
6.6 Estimativa global da incerteza medição do procedimento analítico	132
7. Conclusão	134
8. Outros dados experimentais utilizados	135

#### 2. Objetivo:

Estimar a incerteza de medição do procedimento analítico para determinação de teor de imidacloprid em produtos técnico e formulado, no qual se utiliza técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

### 3. Fluxograma analítico

O fluxograma a seguir contém as principais etapas do método analítico:



### 4. Mensurando:

O modelo matemático para o cálculo do teor do ingrediente ativo é dado por:

$$C_{(g/kg)} = \frac{A_a \times \frac{m_p}{V_p} \times P \times 1000}{A_p \times \frac{m_a}{V_a}} \text{ e } C_{(g/L)} = \frac{A_a \times \frac{m_p}{V_p} \times P \times 1000 \times \rho}{A_p \times \frac{m_a}{V_a}}, \text{ onde:}$$

C → Concentração do ingrediente ativo (IA) na amostra;

A<sub>a</sub> → Área do pico do IA na amostra;

m<sub>a</sub> → Massa da amostra (g);

m<sub>p</sub> → Massa do padrão (g);

P → Pureza do padrão (relativa);

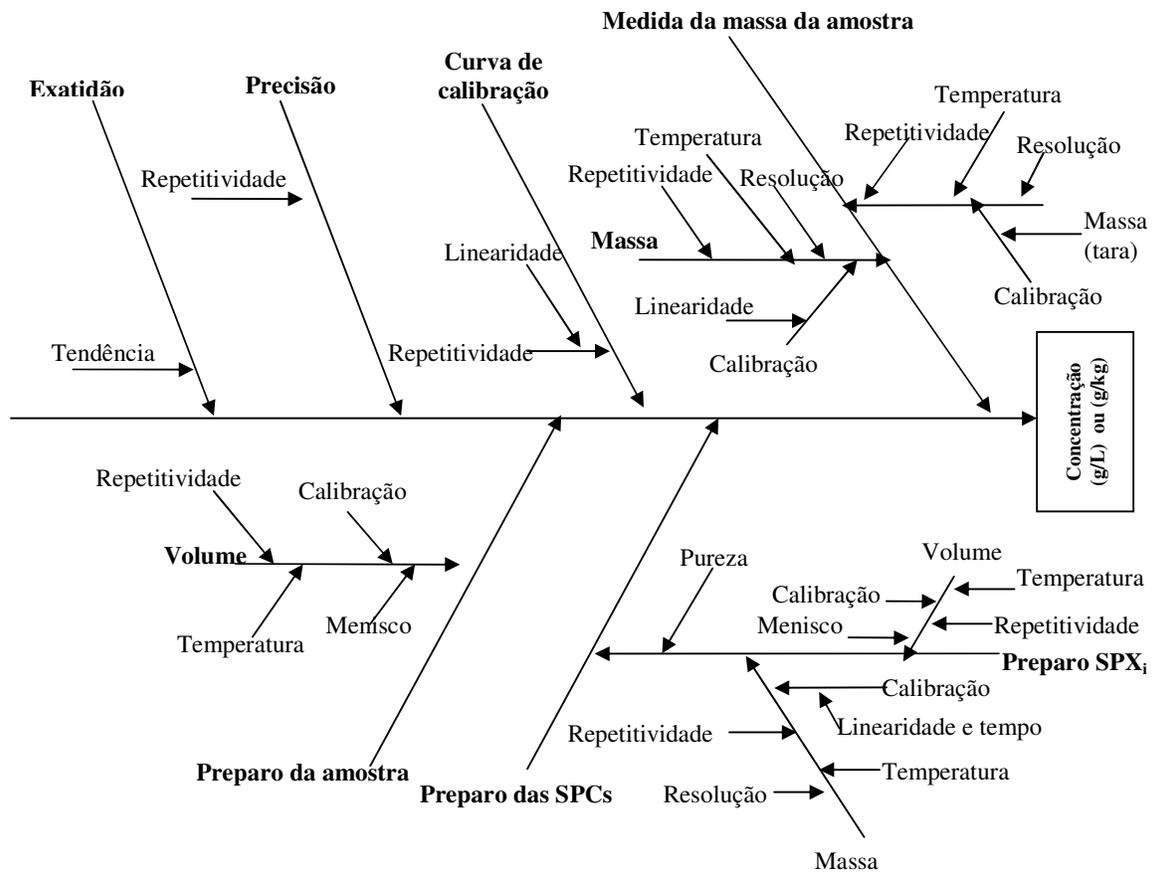
ρ → Massa específica da substância teste (g/mL);

V<sub>a</sub> → Volume da amostra (mL);

V<sub>p</sub> → Volume da solução padrão (mL).

**5. Identificação e análise das fontes de incerteza:**

A identificação das incertezas de medição consideradas no procedimento analítico está representada no diagrama de causa e efeito a seguir:



**6. Estimativa da Incerteza:**

As fontes de incertezas consideradas foram identificadas, de acordo com o “EURACHEM/CITAC Guide – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” [15], com o objetivo principal de demonstrar e expressar as variáveis envolvidas durante a análise de teor de ingrediente ativo, já que a contribuição da amostragem não foi considerada. A identificação e a análise crítica das fontes de incerteza foram realizadas estimando a contribuição de cada componente, ou combinação destas, para a composição da incerteza de medição do procedimento analítico.

Para estimativa da Incerteza deste procedimento analítico foram considerados os dados gerados entre 10/03/2006 e 24/03/2006, período no qual foi conduzida a validação do procedimento do procedimento analítico.

## 6.1 Preparo da amostra

Os seguintes fatores foram avaliados, considerando o preparo da amostra: (i) incerteza na medida de massa da amostra, (ii) incerteza na diluição da amostra e (iii) incerteza no volume. Os detalhes são mostrados a seguir:

### 6.1.1 Medida de massa da amostra.

- a. Calibração: Certificado de calibração N° B-13198/06 (BA-15):

Massas determinadas: 67 mg, 190 mg, 115 mg e 98 mg.

Massa tara balão volumétrico  $\approx 58$  g

$U_{95} = 0,0001$  g para massas até 10 g e  $U_{95} = 0,0002$  g para massas até 100 g.

- b. Resolução (BA-15: resolução = 0,0001g)

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g, distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- c. Efeito do tempo (t)

Dados históricos de calibração (fonte: LRE-001-BA-15, pág.08 e 24) mostram que para massa até 10g (Ls-Li) = 0,0001g, para período de 12 meses.

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g  $\rightarrow$  Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- d. Linearidade

$a = \pm 0,00002$  g (fonte: Manual do equipamento)

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- e. Efeito da temperatura (T)

(Fonte: Manual de instruções do equipamento)

$U_{\text{Efeito da Temperatura}} = 2,5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$ .

$\Delta T = (\text{Temperatura de medição} - \text{Temperatura de Calibração})$ , ou  $\Delta T$  pode ser considerada como a variação máxima do ambiente.

$T_c = \text{Temperatura de Calibração} = 23,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

$\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$ ;

Massa (g)	$\Delta m(g) = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$	$a(g) = \Delta m/2$	Distribuição	$\nu$
0,2000	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-6}$	Retangular	$\infty$
0,0500	$0,625 \times 10^{-6}$	$3,125 \times 10^{-7}$		
50,0000	$6,25 \times 10^{-4}$	$3,125 \times 10^{-4}$		

f. Repetitividade

Os desvios padrões estimados respectivamente para n=10 valores de medida de massa, referentes a pesos padrão de massa de 50 mg, 200 mg e de 50 g (Dado I), realizados pela utilização do equipamento BA-15, foram utilizados para compor a estimativa da incerteza na repetitividade.

$$u_p = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$u_{p50mg} = 0,000020; \quad u_{p200mg} = 0,000026; \quad u_{p50g} = 0,000101.$$

→ Determinação de massa: amostra produto técnico.

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade.	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000200	g	A	Normal	1	1	-	2,0000E-04	9	96
Calibração	0,000010	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	5,7735E-06	$\infty$	0
Resolução da balança	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	$\infty$	1
Estabilidade com o tempo	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	$\infty$	1
Efeito da temperatura	0,000003	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,80425E-07	$\infty$	0
Linearidade	0,000020	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-05	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,000204532	$\nu_{\text{eff}} =$	10
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000474476	k =	2,32

→ Determinação de massa: amostra produto formulado 350 SC

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000266	g	A	Normal	1	1	-	2,6600E-04	9	97
Calibração	0,000010	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	5,7735E-06	$\infty$	0
Resolução da balança	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	$\infty$	1
Estabilidade com o tempo	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	$\infty$	1
Efeito da temperatura	0,000001	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	7,2169E-07	$\infty$	0
Linearidade	0,000020	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-05	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,000269425	$\nu_{\text{eff}} =$	9
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000625015	k =	2,32

→ Determinação de massa: tara do balão volumétrico

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000034	g	A	Normal	1	1	-	3,4000E-05	9	2
Calibração	0,000200	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-04	∞	26
Resolução da balança	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	2
Estabilidade com o tempo	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	2
Efeito da temperatura	0,000322	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,8562E-04	∞	68
Linearidade	0,000020	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-05	∞	0
Incerteza combinada								0,00022563	V <sub>eff</sub> =	17326
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000450559	k =	2

### 6.1.2 Volume no preparo da amostra

- **Balão volumétrico**

- a. Efeito da temperatura (T)

O preparo da amostra é realizado com uma mistura de solventes orgânicos constituída de: metanol / água(1:1)[15].

Coeficiente de expansão da ordem de:  $\delta = [(0,5) 0,001] + [(0,5)0,0002] \rightarrow \delta = 0,0006 \text{ K}^{-1}$ . Como a variação da temperatura na Unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C}(\Delta T= 5)$  e  $\Delta V = (\delta \cdot \Delta T \cdot V)$ :

- Para  $V= 100 \text{ mL} \rightarrow \Delta V= 0,30 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,15 \text{ mL}$ . Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- b. Calibração

O desvio máximo aceitável (fonte:ASTM:E288:03) [34]é de:

- Para balões de 100 mL,  $a= \pm 0,08 \text{ mL}$ .

Nível de confiança de 95%, distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- c. Repetitividade

Determinada pela medida da massa, utilizando a BA-15, de n=10 volumes de água referentes a balões volumétricos de 100 mL (Dado II). A massa específica da água foi considerada igual a  $1 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p100\text{mL}} = 0,01353 \text{ mL}$$

d. Menisco

De acordo com BS 6696:1986 [35], as incertezas experimentais relacionadas ao analista na medição do volume, para o efeito de menisco, para balão de 100 mL, considerando diâmetro de pescoço de aproximadamente 20 mm.

→  $a = \pm 0,157$  mL, distribuição retangular e  $v = \infty$ .

→ Estimativa da incerteza na medição volume (diluição para 100 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade.	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,01353	mL	A	Normal	1	1	-	0,01353	9	1
Calibração	0,08	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,046188022	$\infty$	12
Efeito da temperatura	0,15	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,08660254	$\infty$	42
Efeito do menisco	0,157	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,090643992	$\infty$	46
Incerteza combinada								0,134285992	$v_{\text{eff}} =$	87032
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,268576471	$k =$	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza global devida ao preparo da amostra de produto técnico.

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
Pesagem da amostra	0,067	0,000095	g	2,01	0,000705	281	22
Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (volume = 100 mL)	100	0,268576	mL	2,00	0,001343	$\infty$	78
Incerteza relativa combinada					0,001516842	$v_{\text{eff}} =$	5757
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,003034349	$k =$	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza global devida ao preparo da amostra de produto formulado 350 SC.

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
Pesagem da amostra	0,19	0,000101	g	2,02	0,000264	124	4
Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (volume = 100nL)	100	0,268576	mL	2,00	0,001343	$\infty$	96
Incerteza relativa combinada					0,001368509	$v_{\text{eff}} =$	45954
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,00273794	$k =$	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza global devida ao preparo da amostra de produto formulado 600 SC.

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
Pesagem da amostra	0,115	0,000101	g	2,02	0,000436	124	10
Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (volume = 100 mL)	100	0,268576	mL	2,00	0,001343	$\infty$	90
Incerteza relativa combinada					0,001411762	$v_{\text{eff}} =$	12123
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,002823815	$k =$	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza global devida ao preparo da amostra de produto formulado 700 WG.

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	$\chi_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
Pesagem da amostra	0,098	0,000095	g	2,01	0,000485	281	12
Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (volume = 100 mL)	100	0,268576	mL	2,00	0,001343	$\infty$	88
Incerteza relativa combinada					0,002490764	$\nu_{\text{eff}} =$	17747
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,00533147	k =	2,00

## 6.2 Preparo das SPCs

Os seguintes fatores foram considerados: (i) Incerteza global das soluções padrão de calibração (SPC); (ii) Incerteza no preparo de cada uma das soluções padrão de calibração (SPC X); (iii) Incerteza na diluição da SPC X; (iv) Incerteza na medida de massa do padrão; (v) Incerteza no volume; (vi) Incerteza pureza do padrão. Os detalhes são mostrados a seguir:

### 6.2.1 Massa (padrão analítico)

- a. Calibração - Certificado de calibração N° B-13198/06:

Massas determinadas: 80 mg, 65 mg e 80 mg.

Massa tara balão volumétrico  $\approx$ 68 g

$U_{95} = \pm 0,0001$  g para massas até 10 g

$U_{95} = \pm 0,0002$  g para massas até 100 g

- b. Resolução da balança (resolução = 0,0001g)

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g → Distribuição retangular e  $\nu = \infty$ .

- c. Efeito do tempo (t)

Dados históricos de calibração (fonte: LRE-001- BA-15, pág.08 e 24) mostram que, para período de 12 meses, para massas até 10 g (Ls-Li) = 0,0001g. Então:  $a = 0,0001/2 = 0,00005$  g → Distribuição retangular e  $\nu = \infty$ .

- d. Linearidade

$a = \pm 0,00002$  g (fonte: Manual do equipamento) → Distribuição retangular e  $\nu = \infty$ .

- e. Efeito da temperatura (T)  
(Fonte: Manual de instruções do equipamento)

$$U_{\text{Efeito da Temperatura}} = 2,5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$$

$\Delta T =$  (Temperatura de medição – Temperatura de calibração), ou  $\Delta T$  pode ser considerada como a variação máxima do ambiente:  $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$ . Logo:

Massa (g)	$\Delta m(g) = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$	$a (g) = \Delta m/2$	Distribuição	v
0,1000	$1,25 \times 10^{-6}$	$0,625 \times 10^{-6}$	Retangular	$\infty$
0,0500	$0,625 \times 10^{-6}$	$0,312 \times 10^{-6}$		

- g. Repetitividade

Os desvios padrões estimados para n=10 valores de medida de massa, referentes a pesos padrão de massa de 50 mg e 200 mg (Dado I), realizados pela utilização do equipamento BA-15, foram utilizados para compor a estimativa da incerteza na repetitividade.

$$u_p = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad u_{p50mg} = 0,000020 \text{ e } u_{p100mg} = 0,000026$$

→ Determinação da massa do padrão (m = 0,0500 g)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza Padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000020	g	A	Normal	1	1	-	2,0000E-05	9	7
Calibração	0,0001	g	B	Retangular	1,7320	1	-	5,7735E-05	$\infty$	60
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,8868E-05	$\infty$	15
Estabilidade com o tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,8868E-05	$\infty$	15
Efeito da temperatura	0,00000625	g	B	Retangular	1,7320	1	-	3,6084E-06	$\infty$	0
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,1547E-05	$\infty$	2
Incerteza combinada								0,0000744	$v_{\text{eff}} =$	1724
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000148925	k =	2,00

→ Determinação da massa do padrão (m = 0,1000 g)

Componentes de Incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza Padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000266	g	A	Normal	1	1	-	2,6600E-05	9	14
Calibração	0,0001	g	B	Retangular	1,7320	1	-	5,7735E-05	$\infty$	66
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,8868E-05	$\infty$	17
Estabilidade com o tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,8868E-05	$\infty$	17
Efeito da temperatura	0,00000625	g	B	Retangular	1,7320	1	-	3,6084E-06	$\infty$	0
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,1547E-05	$\infty$	3
Incerteza combinada								0,00007651	$v_{\text{eff}} =$	616
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00015333	k =	2,00

### 6.2.2 Volume (padrão analítico)

- **Balão volumétrico**

a. Efeito da temperatura (T)

O preparo das soluções padrão de calibração é realizado com uma mistura de solventes orgânicos constituída de: metanol / água (1:1).

Coeficiente de expansão da ordem de:  $\delta = [(0,5) 0,001] + [(0,5)0,0002] \rightarrow \delta = 0,0006 \text{ K}^{-1}$ . Como a variação da temperatura na Unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C}(\Delta T= 5)$  e  $\Delta V= (\delta \cdot \Delta T \cdot V)$ .

Para  $V= 100 \text{ mL} \rightarrow \Delta V= 0,30 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,15 \text{ mL}$ ., distribuição retangular e  $v = \infty$ .

b. Calibração

O desvio máximo aceitável para balões volumétricos (fonte: ASTM:E288:03)[36] é:  $100\text{mL} \rightarrow a = \pm 0,08 \text{ mL}$ .

Para um nível de confiança de 95%, considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

c. Repetitividade

Determinada pela medida de massa, utilizando a BA-15, de  $n=10$  volumes de água referentes a balões volumétricos de  $100 \text{ mL}$ ( Dado II). A massa específica da água foi considerada igual a  $1 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .  $\rightarrow u_{p100\text{mL}}= 0,01353$

d. Menisco

De acordo com BS 6696:1986 [35], as incertezas experimentais relacionadas ao analista na medição do volume, para o efeito de menisco, foram calculadas considerando o maior volume utilizado (balão de  $100 \text{ mL}$  com diâmetro de pescoço de  $20 \text{ mm}$ ), distribuição retangular e  $v = \infty$ .

$\rightarrow a = \pm 0,157 \text{ mL}$ ,

→ Estimativa da incerteza na medição volume no preparo das SPCs.

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,01353	mL	A	Normal	1	1	-	0,01353	9	1
Calibração	0,08	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,04618802	∞	12
Efeito da temperatura	0,15	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,08660254	∞	42
Efeito menisco	0,157	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,09064399	∞	46
Incerteza combinada								0,134286	v <sub>eff</sub> =	∞
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,268576	k =	2,00

### 6.2.3 Pureza (padrão analítico)

O valor da pureza do padrão de imidacloprid utilizado (RESR013) nas análises foi de (99±0,5)% de acordo com o certificado de análise nº138261-41-3, emitido por ChemService Inc: U<sub>95</sub> = ±0,005 → Distribuição retangular.

→ Estimativa da incerteza no preparo da SPC A

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
Massa do padrão	0,05	0,000148925	g	2,00	0,001488	1724	18
Massa tara	68	0,000491021	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (100 mL)	100	0,268576471	mL	2,00	0,001343	∞	14
Pureza do padrão	0,99	0,005	-	1,73	0,002916	∞	68
Incerteza relativa combinada					0,003538	v <sub>eff</sub> =	53062
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,007077	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza no preparo da SPC B

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
Massa do padrão	0,065	0,000153333	g	2,00	0,001177	616	12
Massa tara	68	0,000491021	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (100 mL)	100	0,268576157	mL	2,00	0,001343	87032	15
Pureza do padrão	0,99	0,005	-	1,73	0,002916	∞	73
Incerteza relativa combinada					0,003419	v <sub>eff</sub> =	42371
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,006739	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza no preparo da SPC C

Componentes de incerteza				Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
Massa do padrão	0,080	0,000153333	g	2,00	0,000956	616	8
Massa tara	68	0,000491021	g	2,01	0,000004	309	0
Diluição (100 mL)	100	0,268576471	mL	2,00	0,001343	87032	16
Pureza do padrão	0,99	0,005	-	1,73	0,002916	∞	76
Incerteza relativa combinada					0,003350	v <sub>eff</sub> =	85776
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)					0,006700	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza global de preparo das SPCs

Componentes de incerteza		Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor (±)				
Preparo SPC A	0,007077	2,00	0,003538	85776	32
Preparo SPC B	0,006839	2,00	0,003419	42371	33
Preparo SPC C	0,006700	2,00	0,003350	53062	35
Incerteza relativa combinada			0,008877	$v_{\text{eff}} =$	203138
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,018138	$k =$	2,00

### 6.3 Curva de calibração

Um método de análise ou instrumento é em geral calibrado pela observação das respostas em diferentes níveis de soluções padrão de calibração. Esta relação é descrita pela curva de calibração que geralmente segue a equação:  $y = mx + b$  (Onde:  $y \rightarrow$  resposta da amostra;  $m \rightarrow$  inclinação;  $b \rightarrow$  interseção e  $x \rightarrow$  concentração do analito).

Para a estimativa da incerteza padrão devida à curva de calibração foi utilizada a curva de calibração com sete (7) níveis de soluções padrão de calibração, realizada durante a validação do procedimento, onde:

$$Y = (31259,68 X + 552,45).$$

A curva de calibração regular foi utilizada após verificação de homogeneidade de variâncias para a faixa de concentração utilizada por este procedimento. Os resultados dos cálculos das contribuições para a incerteza da curva de calibração são apresentados a seguir:

SPC X	Concentração do analito ( $X_i$ em mg/mL)	Resposta ( $Y_i$ em área)	$\bar{X}$ (mg/mL)	$u_{(x)}$ (mg/mL)
SPC A	0,200297	6703,98804	0,557900	0,00550
SPC B	0,300445	10007,7		0,00511
SPC C	0,400590	13025,0		0,00483
SPC D	0,500740	16126,2		0,00468
SPC E	0,667656	21707,7		0,00474
SPC F	0,834570	26749,2		0,00518
SPC G	1,00100	31625,7		0,00590

A incerteza padrão é dada pela equação a seguir:

$$u_{(x)} = \frac{RSD}{m} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_i - \bar{X})^2}{S_{xx}}}, \text{ onde:}$$

$u_{(x)} \rightarrow$  Incerteza padrão para cada nível da curva de calibração;

RSD → Desvio padrão residual (RSD = 181,6032697);

m → Inclinação da curva de calibração (m = 31259,67759);

p → Número de replicatas na determinação de  $X_i$  (p=2);

n → Número de determinações (pontos) na curva de calibração (n=7);

$X_i$  → Concentração do analito na SPC  $i$ ;

$\bar{X}$  → Concentração média das soluções padrão de calibração;

$$S_{xx} = \sum_{(x=1)}^n (X_i - \bar{X})^2 \rightarrow (S_{xx} = 0,50710696).$$

→ Estimativa da incerteza global para a curva de calibração (considerando a faixa linear utilizada)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mg/mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
CC em SPC D	0,004681	mg/mL	A	Normal	1	1	-	0,00468	5	31
CC em SPC E	0,004743	mg/mL	A	Normal	1	1	-	0,00474	5	32
CC em SPC F	0,005176	mg/mL	A	Normal	1	1	-	0,00518	5	38
$u_c$	Incerteza combinada							0,00844	$v_{ef} =$	15
$U_{95}$	Incerteza expandida (aproximadamente 95%)							0,01852	$k =$	2,20

A contribuição relativa da curva de calibração para a incerteza do procedimento analítico foi calculada separadamente para cada tipo de produto:

Produto	$X_i$ (g/L ou g/kg)	Incerteza padrão devida a curva de calibração (g/L)	Incerteza padrão relativa devida á curva de calibração
Produto Técnico	970	0,00844	8,6992E-06
350 SC	350	0,00844	2,41092E-05
600 SC	600	0,00844	1,40637E-05
700 WG	700	0,00844	1,20546E-05

#### 6.4 Precisão (estudo de precisão)

Na validação do procedimento analítico foram avaliadas as matrizes referentes a cada um dos produtos formulados envolvidos, resultados equivalentes foram obtidos para os diferentes produtos. Os resultados obtidos para o produto formulado 350 SC, apresentados no Dado V, foram utilizados para compor a estimativa da contribuição da precisão deste procedimento analítico e estão resumidos a seguir:

$$u_{ppp} = 0,0027, \text{ distribuição normal e } v=17.$$

De acordo com os dados experimentais a precisão foi aproximadamente igual a 100% ( $\beta_P=1,0$ ). Todos os ensaios foram realizados em condições de repetitividade; a precisão em condições de reprodutibilidade interna não foi estimada.

**6.5 Exatidão (estudo de tendência)**

Os resultados para o estudo de tendências, apresentados também no Dado V, estão resumidos a seguir:

$$u_{prT} = 0,0013, \text{ distribuição normal e } v = 20.$$

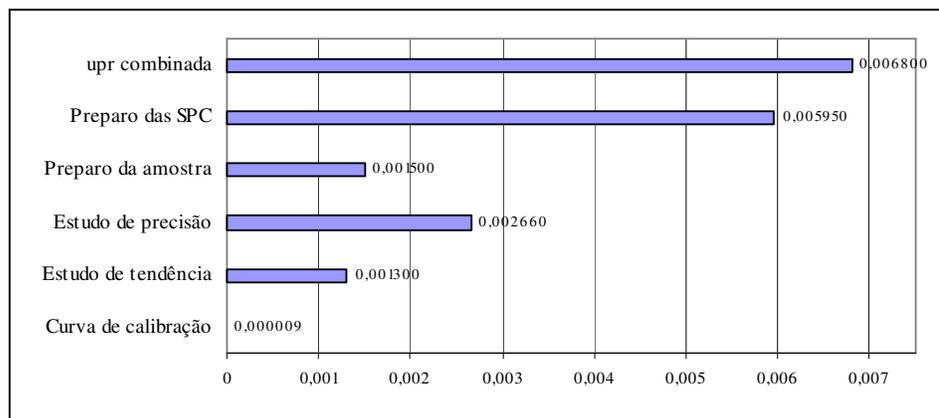
De acordo com os dados experimentais, a exatidão foi aproximadamente igual a 100% ( $\beta_T=1,0$ ).

**6.6 Estimativa da incerteza de medição global do procedimento analítico.**

A contribuição de cada fonte para compor a incerteza do procedimento analítico é apresentada a seguir, separadamente para cada tipo de produto:

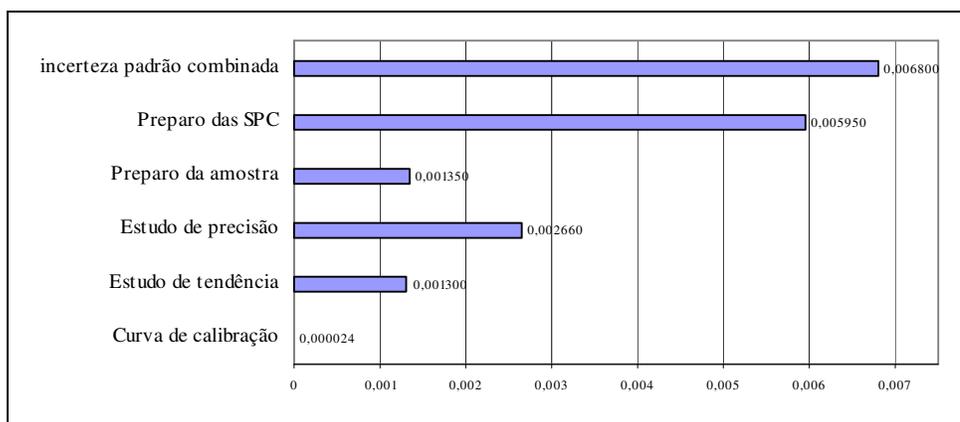
→ Incerteza global do método para determinação do teor de imidacloprid em produto técnico:

Símbolo	Componentes de incerteza		Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
	Nome	Valor (+/-)				
$U_{r95} PA$	Preparo da amostra	0,0030	2,00	0,0015	5757	5
$U_{r95} SPC$	Preparo global SPC	0,0119	2,00	0,0060	203138	76
$u_{pr} CC$	Curva de calibração	0,000009	1	0,0000	15	0
$u_{pr} P$	Estudo de precisão	0,0027	1	0,0027	17	15
$u_{prT}$	Estudo de tendência	0,0013	1	0,0013	20	4
$u_c$	Incerteza relativa combinada			0,0068	$v_{eff} =$	711
$U_{95}$	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0137	$k =$	2,00



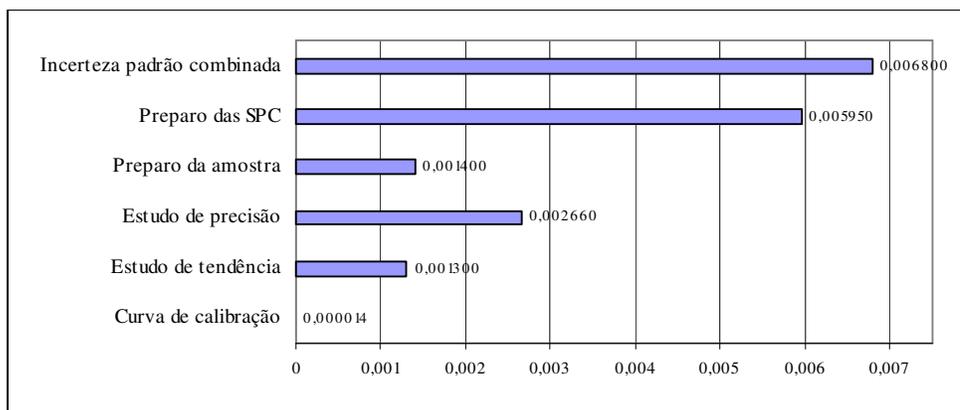
→ Incerteza global do método para determinação do teor de imidacloprid em produto formulado 350 SC:

Símbolo	Componentes de incerteza		Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
	Nome	Valor (+/-)				
$U_{95\text{ PA}}$	Preparo da amostra	0,0027	2,00	0,0014	45954	4
$U_{95\text{ SPC}}$	Preparo global SPC	0,0119	2,00	0,0060	203138	74
$u_{pr\text{ CC}}$	Curva de calibração	0,000024	1	0,0000	15	0
$u_{pr\text{ P}}$	Estudo de precisão	0,0027	1	0,0027	17	15
$u_{pr\text{ T}}$	Estudo de tendência	0,0013	1	0,0013	20	4
$u\text{ c}$	Incerteza relativa combinada			0,0068	$v_{\text{eff}} =$	698
$U\text{ 95}$	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0136	$k =$	2,00



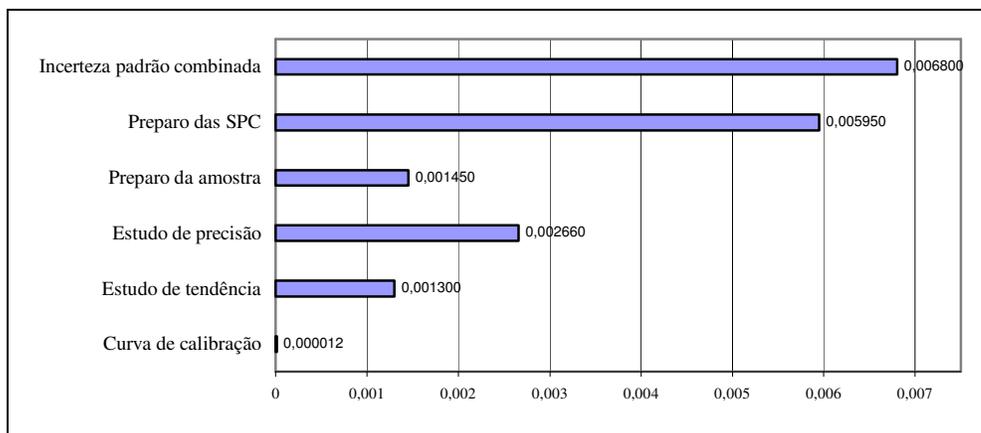
→ Incerteza global do método para determinação do teor de imidacloprid em produto formulado 600 SC.

Símbolo	Componentes de incerteza		Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
	Nome	Valor (+/-)				
$U_{95\text{ PA}}$	Preparo da amostra	0,0028	2,00	0,0014	121323	4
$U_{95\text{ SPC}}$	Preparo global SPC	0,0119	2,00	0,0060	203138	74
$u_{pr\text{ CC}}$	Curva de calibração	0,000014	1	0,0000	15	0
$u_{pr\text{ P}}$	Estudo de precisão	0,0027	1	0,0027	17	15
$u_{pr\text{ T}}$	Estudo de tendência	0,0013	1	0,0013	20	4
$u\text{ c}$	Incerteza relativa combinada			0,0068	$v_{\text{eff}} =$	702
$U\text{ 95}$	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0139	$k =$	2,00



→ Incerteza global do método para determinação do teor de imidacloprid em produto formulado 700 WG

Símbolo	Componentes de incerteza		Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
	Nome	Valor (+/-)				
$U_{95\text{ PA}}$	Preparo da amostra	0,0029	2,00	0,0014	17747	4
$U_{95\text{ SPC}}$	Preparo global SPC	0,0119	2,00	0,0060	203138	77
$u_{pr\text{ CC}}$	Curva de calibração	0,000012	1	0,0000	15	0
$u_{pr\text{ P}}$	Estudo de precisão	0,0027	1	0,0027	17	15
$u_{pr\text{ T}}$	Estudo de tendência	0,0013	1	0,0013	20	4
$u_c$	Incerteza relativa combinada			0,0068	$v_{\text{eff}} =$	703
$U_{95}$	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0136	$k =$	2,00



Pela observação destes dados notamos que o preparo das soluções padrão de calibração e o estudo de precisão são as fontes que apresentam contribuição significativa.

## 7. Conclusão

A estimativa da incerteza de medição do procedimento analítico para cada tipo de produto, levando em consideração somente às fontes significativas e um nível de significância de 95,45%, é apresentada a seguir:

Produto	Concentração de IA	IM (Incerteza relativa expandida)	$U_{95}$ (Incerteza expandida)
PT	970 (g/kg)	0,0131	12,67 (g/kg)
350 SC	350 (g/L)	0,0131	4,57 (g/L)
600 SC	600 (g/L)	0,0131	7,84 (g/L)
700 WG	700 (g/kg)	0,0131	9,14 (g/kg)

**8. Outros dados experimentais utilizados**

- Dado I - Determinação da repetitividade da balança (vide página nº 99)
- Dado II - Determinação da repetitividade para balões volumétricos (vide página nº 99)
- Dado III - Determinação da repetitividade para pipetas volumétricas (vide página nº 100)
- Dado V - Dados experimentais referentes aos estudos de precisão e exatidão para o procedimento de determinação imidacloprid em produto técnico e produtos formulados – Técnica cromatográfica.

**Dado V** - Dados experimentais referentes aos estudos de precisão e exatidão para o procedimento de determinação imidacloprid em produtos técnico e produtos formulados – Técnica cromatográfica.

Identificação da amostra fortificada	Concentração devido à base (mg/mL)	Concentração adicionada (mg/mL)	Resultado obtido (mg/mL)	Recuperação (%)	Estudo de Precisão Resultados obtidos (mg/L)						
					Média	Desvio padrão (s)	CV (%)	$u_{pr}$	$u_{rc}$	$g_{1ef}$	
Produto formulado 350 SC	Nível 1 – 1	0,223680	0,184761	0,406347	98,87	0,40564	0,00177	0,44	0,0016	<b>0,0027</b>	17
	Nível 1 – 2	0,225920	0,184761	0,408317	98,72						
	Nível 1 – 3	0,224640	0,184761	0,406171	98,25						
	Nível 1 – 4	0,223680	0,184761	0,405741	98,54						
	Nível 1 – 5	0,223680	0,184761	0,405700	98,52						
	Nível 1 – 6	0,222720	0,184761	0,404748	98,52						
	Nível 1 – 7	0,221120	0,184761	0,402486	98,16						
	Nível 2 – 1	0,313600	0,184761	0,495522	98,46	0,49716	0,00123	0,25	0,0009	<b>0,0027</b>	17
	Nível 2 – 2	0,313600	0,184761	0,498222	99,92						
	Nível 2 – 3	0,314880	0,184761	0,496722	98,42						
	Nível 2 – 4	0,314560	0,184761	0,495664	98,02						
	Nível 2 – 5	0,313920	0,184761	0,497293	99,25						
	Nível 2 – 6	0,316160	0,184761	0,498221	98,54						
	Nível 2 – 7	0,314560	0,184761	0,498446	99,53						
	Nível 3 – 1	0,483840	0,184761	0,668154	99,76	0,66437	0,00328	0,49	0,0019	<b>0,0027</b>	17
	Nível 3 – 2	0,481280	0,184761	0,663351	98,54						
	Nível 3 – 3	0,480320	0,184761	0,661534	98,08						
	Nível 3 – 4	0,481920	0,184761	0,665919	99,59						
	Nível 3 – 5	0,481600	0,184761	0,663457	98,43						
	Nível 3 – 6	0,478400	0,184761	0,659729	98,14						
	Nível 3 – 7	0,484480	0,184761	0,668425	99,56						
Estudo de tendências	Recuperação global média em % =			98,75	Legenda: CV → Coeficiente de variação $u_{pr}$ → Incerteza padrão relativa $u_{rc}$ → Incerteza combinada $g_{1ef}$ → Graus de liberdade efetivos						
	Desvio padrão global das recuperações em % (s) =			0,60							
	Coeficiente de variação global das recuperações em % =			0,60							
	(Incerteza padrão devida ao estudo de tendências em %) $u_{pr}$ =			0,13							
	Recuperação global média relativa =			0,9875							
	Desvio padrão global das recuperações =			0,0060							
	<b>(Incerteza padrão relativa devida ao estudo de tendências) <math>u_{pr}</math> =</b>			<b>0,0013</b>							

## Apêndice IV

### Estimativa da incerteza de medição para procedimento alternativo de determinação e imidacloprid, em produtos técnicos e formulados - Técnica espectrofotométrica.

#### 1. Índice:

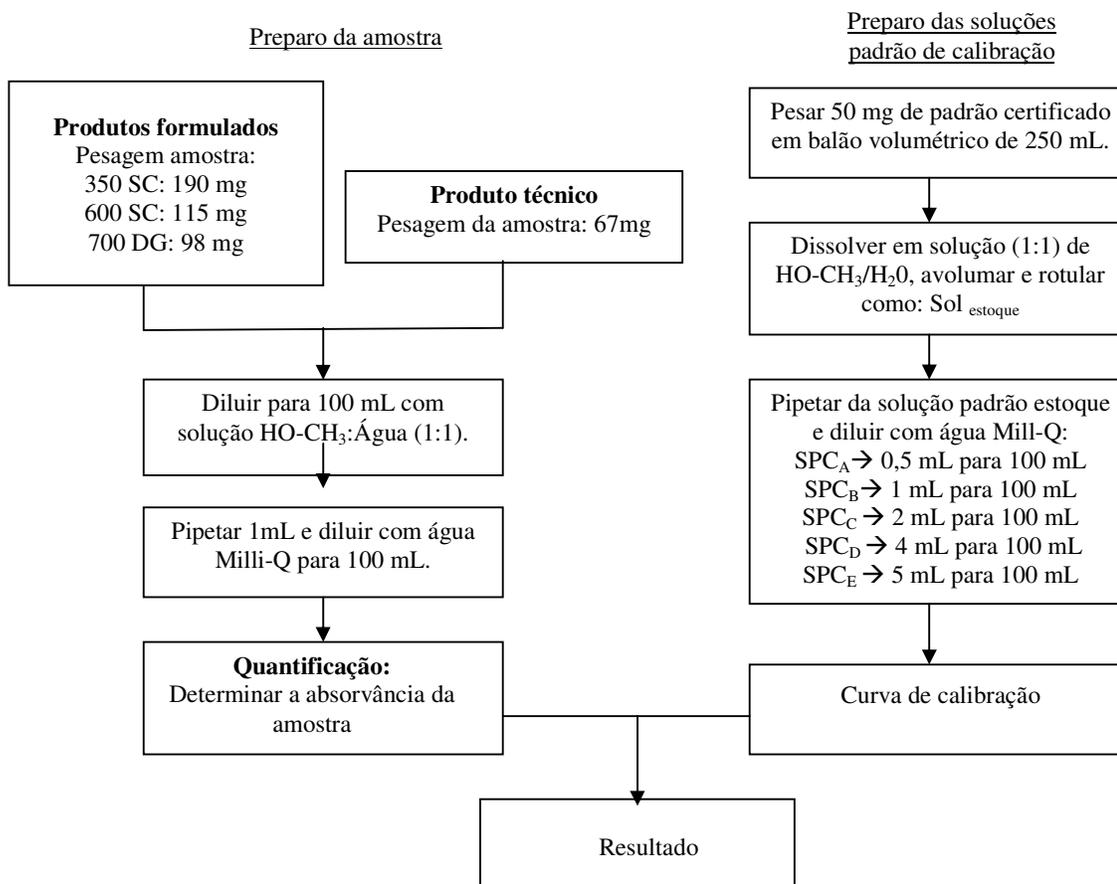
	Pág.
1. Índice	137
2. Objetivo	137
3. Fluxograma analítico	138
4. Mensurando	138
5. Identificação e análise das fontes de incerteza	139
6. Estimativa da incerteza	139
6.1 Preparo da amostra	141
6.2 Preparo das soluções padrão de calibração	147
6.3 Curva de calibração	153
6.4 Precisão	155
6.5 Estimativa global da incerteza medição do procedimento analítico	155
7. Conclusão	157
8. Outros dados experimentais utilizados	158

#### 2. Objetivo:

Estimar aproximadamente a incerteza de medição para procedimento alternativo de determinação de Imidacloprid, em produtos técnicos e formulados, no qual se utiliza o procedimento de absorciometria molecular.

### 3. Fluxograma analítico

O fluxograma apresentado a seguir descreve as principais etapas do procedimento analítico alternativo.



### 4. Mensurando:

O modelo matemático para o cálculo do teor do ingrediente ativo é dado por:

$$C_{(g/L)} = \frac{A_a \times \frac{m_p}{V_p} \times P \times 1000 \times \rho}{A_p \times \frac{m_a}{V_a}} \quad \text{ou} \quad C_{(g/kg)} = \frac{A_a \times \frac{m_p}{V_p} \times P \times 1000}{A_p \times \frac{m_a}{V_a}}, \quad \text{onde:}$$

$C$  → Concentração do ingrediente ativo (IA) na amostra;

$A_a$  → Absorvância do IA na amostra;

$A_p$  → Absorvância do IA no Padrão;

$m_p$  → Massa do padrão (g);

$P$  → Pureza do padrão (relativa);

$V_p \rightarrow$  Volume da solução padrão (mL);

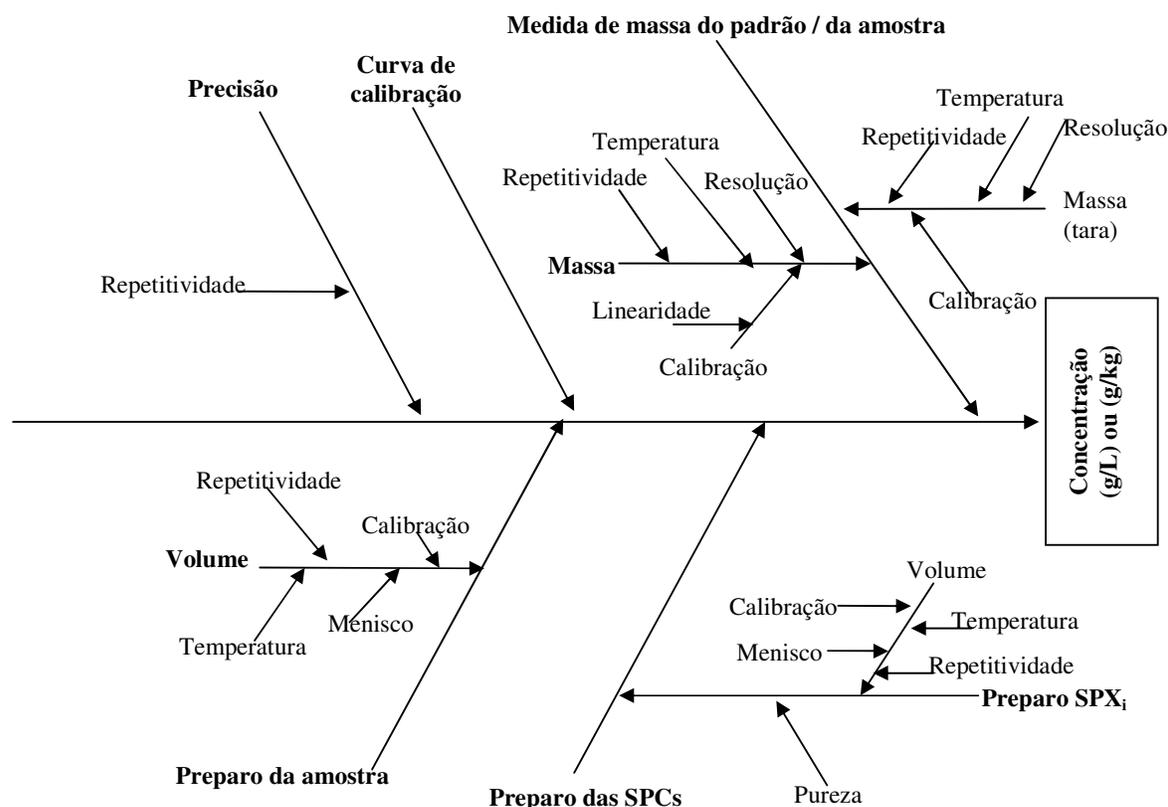
$M_a \rightarrow$  Massa da amostra (g);

$V_a \rightarrow$  Volume da amostra (mL);

$\rho \rightarrow$  Massa específica (g/mL).

**5. Identificação e análise das fontes de incerteza:**

A identificação das incertezas de medição consideradas no procedimento analítico está representada no diagrama de causa e efeito a seguir:



**6. Estimativa da incerteza:**

As fontes de incertezas consideradas foram identificadas, de acordo com o “EURACHEM/CITAC Guide – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” [15], com o objetivo principal de demonstrar e expressar as variáveis envolvidas durante a análise de teor de ingrediente ativo, já que a

contribuição da amostragem não foi considerada. A identificação e a análise crítica das fontes de incerteza foram realizadas estimando a contribuição de cada componente, ou combinação destas, para a composição da incerteza de medição do procedimento analítico. A estimativa aproximada para a incerteza do procedimento alternativo para determinação do teor de imidacloprid em produtos técnicos e formulados utilizando técnica espectrofotométrica foi realizada considerando:

- O fluxograma analítico já apresentado, necessário para estimar a contribuição das incertezas devidas ao preparo das amostras e preparo das soluções padrão de calibração (SPC).
- Parte dos dados gerados entre 13/08/06 e 05/10/2006, período de condução dos experimentos de validação de procedimento analítico utilizado na determinação de imidacloprid em soluções aquosas, no qual se utiliza a mesma técnica espectrofotométrica. Estes dados foram utilizados para estimar da contribuição da curva de calibração do procedimento alternativo para quantificação do mesmo ingrediente ativo em amostras de produto técnico e formulado, a qual seria similar a do procedimento supracitado com a modificação descrita a seguir. A faixa linear de trabalho foi reduzida, como a finalidade do procedimento alternativo é de analisar amostras de produtos formulados, estamos lidando com amostras que têm originalmente concentrações elevadas, neste caso podemos eliminar da curva de calibração os níveis que correspondem a leituras de absorvância inferiores a que 0,175, fazendo a nova faixa linear de trabalho ser de 0,002 a 0,0100 mg/mL. A eliminação destes pontos faz-se necessária para reduzir as incertezas, já que as tolerâncias são bem mais rígidas no caso de produtos formulados.
- A contribuição da precisão do procedimento analítico foi estimada aproximadamente levando em consideração informações sobre a precisão deste tipo de procedimento obtidas de literatura [33 e 32].
- A contribuição do estudo de tendências não foi considerada.

## 6.1 Preparo das amostras

Os seguintes fatores foram avaliados considerando o preparo da amostra:

(i) incerteza na medida da massa da amostra; (ii) incerteza na diluição da amostra; (iii) incerteza no volume. Os detalhes são mostrados a seguir:

### 6.1.1 Medida de massa da amostra

a. Calibração: Certificado de calibração N° B-13198/06 (BA-15):

Massas determinadas: 67 mg, 190 mg, 115 mg e 98 mg..

Massa tara balão volumétrico  $\approx$  58 g

$U_{95} = 0,0001$  g para massas até 10 g

$U_{95} = 0,0002$  g para massas até 100 g

b. Resolução (BA-15: resolução = 0,0001g)

$a = 0,0001/2 = 0,00005$  g  $\rightarrow$  Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

c. Efeito do tempo (t)

Dados históricos de calibração (fonte: LRE-001 (BA-15, pág.08 e 24) mostraram que, para período de 12 meses, e para massa até 10 g (Ls-Li) = 0,0001 g,  $\rightarrow a = 0,0001/2 = 0,00005$  g  $\rightarrow$  Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

d. Linearidade

$a = \pm 0,00002$  g (fonte: manual do equipamento)

$\rightarrow$  Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

e. Efeito da temperatura (T)

(Fonte: manual de instruções do equipamento)

$U_{\text{Efeito da Temperatura}} = 2,5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$

$\Delta T = (\text{Temperatura de medição} - \text{Temperatura de calibração})$ , ou  $\Delta T$  pode ser considerada como a variação máxima do ambiente.

$T_c = \text{Temperatura de calibração} = (23,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .

$\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$ ;

Massa (g)	$\Delta m(\text{g}) = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$	$a(\text{g}) = (\Delta m/2)$	Distribuição	$v$
0,2000	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-6}$	Retangular	$\infty$
0,0500	$0,625 \times 10^{-6}$	$3,125 \times 10^{-7}$		
50,0000	$6,25 \times 10^{-4}$	$3,125 \times 10^{-4}$		

f. Repetitividade

Os desvios padrão estimado para os valores de medida de massa referentes a pesos padrão de massa de 50 mg, 200 mg e 50 g (Dado I), realizados utilizando o equipamento BA-15, foram utilizados para compor a incerteza na repetitividade.  $up_{50mg} = 0,000020$ ;  $up_{200mg} = 0,000026$ ;  $up_{50g} = 0,000101$

→ Determinação de massa: massa da amostra produto técnico

Componentes de Incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000200	g	A	Normal	1	1	-	2,0000E-04	9	96
Calibração	0,000010	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	5,7735E-06	∞	0
Resolução da balança	0,000050	mg	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	1
Efeito do tempo	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	1
Efeito da temperatura	0,000003	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,80425E-07	∞	0
Linearidade	0,000020	mg	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-05	∞	0
Incerteza combinada								0,000204532	$v_{eff} =$	10
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000474476	$k =$	2,32

→ Determinação de massa: massa da amostra produto formulado 350 SC

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de propriedade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000266	g	A	Normal	1	1	-	2,6600E-04	9	97
Calibração	0,000010	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	5,7735E-06	∞	0
Resolução da balança	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	1
Efeito do tempo	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	1
Efeito da temperatura	0,000001	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	7,2169E-07	∞	0
Linearidade	0,000020	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-05	∞	0
Incerteza combinada								0,000269425	$v_{eff} =$	9
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000625015	$k =$	2,32

## → Determinação de massa: tara do balão volumétrico

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000034	g	A	Normal	1	1	-	3,4000E-05	9	2
Calibração	0,000200	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-04	∞	26
Resolução da balança	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	2
Efeito do tempo	0,000050	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	2,8868E-05	∞	2
Efeito da temperatura	0,000322	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,8562E-04	∞	68
Linearidade	0,000020	g	B	Retangular	1,7320508	1	-	1,1547E-05	∞	0
Incerteza combinada								0,00022563	v <sub>eff</sub> =	17326
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,000450559	k =	2

**6.1.2 Determinação de volume**

A fim de facilitar a localização dos dados, apresentamos a seguir todas as vidrarias utilizadas ao longo deste procedimento analítico e respectivas incertezas.

- **Balão volumétrico**

- a. Efeito da temperatura (T)

Coeficiente de expansão da ordem de:  $\delta = 0,0002 \text{ K}^{-1}$  [15]. Como a variação da temperatura na Unidade operacional é da ordem de 5°C ( $\Delta T = 5$ ) e  $\Delta V = (\delta \cdot \Delta T \cdot V)$ .

- Para  $V = 250 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,250 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,125 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 100 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,100 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,050 \text{ mL}$ .
- Para  $V = 20 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0200 \text{ mL} \rightarrow a = \pm \Delta V/2 = \pm 0,010 \text{ mL}$ .

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

- b. Calibração

O desvio máximo aceitável (fonte: ASTM:E288:03) [34] é de:

- 250 mL  $\rightarrow a = \pm 0,12 \text{ mL}$
- 100 mL  $\rightarrow a = \pm 0,08 \text{ mL}$ .
- 20 mL  $\rightarrow a = \pm 0,03 \text{ mL}$

Nível de confiança de 95% considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

## c. Repetitividade

Determinada pela medida de massa, utilizando equipamento BA-15, de  $n=10$  volumes de água referentes a balões volumétricos de 50 mL (Dado II). A massa específica da água foi considerada igual a  $1 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p200\text{mL}} = 0,0298 \text{ mL},$$

$$u_{p100\text{mL}} = 0,0135 \text{ mL},$$

$$u_{p20\text{mL}} = 0,0091 \text{ mL}.$$

## d. Menisco

De acordo com BS 6696:1986 [35] as incertezas experimentais relacionadas ao analista na medição do volume, para o efeito de menisco, foram calculadas e são as apresentadas a seguir, considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

Capacidade do balão (mL)	Diâmetro do pescoço (mm)	$\pm a$ (mL)
250	20	0,157
100	10	0,039
20	5	0,01

- **Pipeta Volumétrica**

## a. Efeito da temperatura (T)

Coefficiente de expansão da água da ordem de:  $\delta = 0,0002 \text{ K}^{-1}$  [15]. Como a variação da temperatura na Unidade operacional é da ordem de  $5^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 5$ ) e  $\Delta V = (\delta \cdot \Delta T \cdot V)$ :

- Para  $V = 0,5 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0005 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,00025 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 1 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0010 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,00050 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 2 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0020 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0010 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 4 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0040 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0020 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 5 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,0050 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0025 \text{ mL}$ ,
- Para  $V = 10 \text{ mL} \rightarrow \Delta V = 0,010 \text{ mL} \rightarrow a = \Delta V/2 = 0,0050 \text{ mL}$ .

Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

b. Calibração

O desvio máximo aceitável (fonte: ASTM:E288:03)[36] é de:

- Para pipetas de 0,5 mL,  $a = \pm 0,006$  mL,
- Para pipetas de 1 mL,  $a = \pm 0,006$  mL,
- Para pipetas de 2 mL,  $a = \pm 0,006$  mL,
- Para pipetas de 4 mL,  $a = \pm 0,01$  mL,
- Para pipetas de 5 mL,  $a = \pm 0,01$  mL,
- Para pipetas de 10 mL,  $a = \pm 0,02$  mL.

Nível de confiança de 95%, considerando distribuição retangular e  $v = \infty$ .

c. Repetitividade

Determinada pela medida de massa, utilizando a BA-15, de  $n=10$  volumes de água referentes a pipetas volumétricos de 10 mL (Dado II).

Considerando a massa específica da água igual a  $1 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$$u_{p1\text{mL}} = 0,0009 \text{ mL},$$

$$u_{p4\text{mL}} = 0,0009 \text{ mL},$$

$$u_{p5\text{mL}} = 0,0038 \text{ mL},$$

$$u_{p10\text{mL}} = 0,0055 \text{ mL}.$$

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão capacidade de 100 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0135	mL	A	Normal	1	1	-	0,01354	9	5
Calibração	0,08	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,04618	$\infty$	58
Efeito da temperatura	0,05	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,02887	$\infty$	23
Efeito do menisco	0,039	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,00225	$\infty$	14
Incerteza combinada								0,06047	$v_{\text{eff}} =$	3581
Incerteza expandida (aproximada 95%)								0,12099	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta = 1 mL)

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,003464	∞	93
Efeito da temperatura	0,0005	mL	B	Retangular	1,732051	1	-	0,000288	∞	1
Incerteza combinada								0,003591	v <sub>eff</sub> =	2280
Incerteza expandida ( aprox. 95%)								0,007185	k =	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza devida ao preparo da amostra (produto técnico)

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Massa de amostra	0,067	0,000095	g	2,01	0,000705	281	4
U <sub>95</sub>	Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
U <sub>95</sub>	Volume (balão)	100	0,120989	mL	2,00	0,00060	3581	3
U <sub>95</sub>	Volume (pipeta)	1	0,007185	mL	2,00	0,00359	2280	91
U <sub>95</sub>	Volume (balão)	100	0,120989	mL	2,00	0,00060	3581	3
Incerteza relativa combinada						0,00376	v <sub>eff</sub> =	2700
Incerteza relativa expandida ( aproximadamente 95%)						0,00752	k =	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza devida ao preparo da amostra (produto formulado 350 SC)

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Massa de amostra	0,19	0,000101	g	2,02	0,000264	124	1
U <sub>95</sub>	Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
U <sub>95</sub>	Volume (balão)	1	0,007185	mL	2,00	0,00359	2280	94
U <sub>95</sub>	Volume (pipeta)	100	0,120989	mL	2,00	0,00060	3581	3
U <sub>95</sub>	Volume (balão)	100	0,120989	mL	2,00	0,00060	3581	3
Incerteza relativa combinada						0,00370	v <sub>eff</sub> =	2568
Incerteza relativa expandida ( aproximadamente 95%)						0,00740	k =	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza devida ao preparo da amostra (produto formulado 600 SC)

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Massa de amostra	0,115	0,000101	g	2,02	0,000436	124	1
$U_{95}$	Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
$U_{95}$	Volume (balão)	1	0,007185	mL	2,00	0,003591	2280	93
$U_{95}$	Volume (pipeta)	100	0,120989	mL	2,00	0,000605	3581	3
$U_{95}$	Volume (balão)	100	0,120989	mL	2,00	0,000605	3581	3
Incerteza relativa combinada						0,00372	$\nu_{\text{eff}} =$	2604
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00744	k =	2,00

→ Consolidando: Estimativa da incerteza devida ao preparo da amostra (produto formulado 700 WG)

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$\xi$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Massa de amostra	0,098	0,000095	g	2,01	0,000485	281	2
$U_{95}$	Massa tara	58	0,000491	g	2,01	0,000004	309	0
$U_{95}$	Volume (balão)	1	0,007185	mL	2,00	0,003591	2280	93
$U_{95}$	Volume (pipeta)	100	0,120989	mL	2,00	0,000605	3581	3
$U_{95}$	Volume (palão)	100	0,120989	mL	2,00	0,000605	3581	3
Incerteza relativa combinada						0,00372	$\nu_{\text{eff}} =$	2625
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00745	k =	2,00

## 6.2 Preparo das SPCs

Os seguintes fatores foram considerados: (i) Incerteza global das soluções padrão de calibração (SPC); (ii) Incerteza no preparo de cada uma das soluções padrão de calibração (SPC X); (iii) Incerteza na diluição da SPC X; (iv) Incerteza na medida de massa do padrão; (v) Incerteza no volume; (vi) Incerteza pureza do padrão. Os detalhes são mostrados a seguir:

### 6.2.1 Massa (padrão analítico)

- a. Calibração - Certificado de calibração N° B-13198/06:

Massa determinada: 50 mg = 0,050 g

Massa tara balão volumétrico  $\approx$  68 g

$U_{95} = \pm 0,0001$  g para massas até 10 g e  $U_{95} = \pm 0,0002$  g para massas até 100 g.

b. Resolução da BA-15 (resolução = 0,0001g)

$$a = 0,0001/2 = 0,00005 \text{ g} \rightarrow \text{Distribuição retangular e } v = \infty$$

c. Efeito do tempo (t)

Dados históricos de calibração (fonte: LRE-001-BA-15, pág.08 e 24)

mostram que, para período de 12 meses, para massa até 10g (Ls-Li) =

$$0,0001\text{g} . \text{Então: } a = 0,0001/2 = 0,00005 \text{ g} \rightarrow \text{Distribuição retangular e } v = \infty.$$

d. Linearidade

$$a = \pm 0,00002\text{g} \text{ (fonte: Manual do equipamento )}$$

$\rightarrow$  Distribuição retangular e  $v = \infty$ .

e. Efeito da temperatura (T)

(Fonte: Manual de instruções do equipamento)

$$U_{\text{Efeito da temperatura}} = 2,5 \text{ ppm } / ^\circ\text{C} = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T).$$

$\Delta T =$  (Temperatura de medição – Temperatura de calibração), ou  $\Delta T$  pode ser considerada como a variação máxima do ambiente:  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  . Logo:

Massa (g)	$\Delta m(\text{g}) = (2,5 \times 10^{-6} \times \text{massa} \times \Delta T)$	a (g) = ( $\Delta m/2$ )	Distribuição	v
0,0500	$0,625 \times 10^{-6}$	$0,312 \times 10^{-6}$	Retangular	$\infty$
68	$0,085 \times 10^{-3}$	$0,425 \times 10^{-3}$		

f. Repetitividade

Os desvios padrões estimados para n=10 valores de medida de massa referentes a pesos padrão de massa de 50 mg e 200 mg (Dado I), realizados pela utilização do equipamento BA-15, foram utilizados para compor a estimativa da incerteza na repetitividade.

$$u_{p_{50\text{mg}}} = 0,000020$$

$$u_{p_{50\text{g}}} = 0,000101$$

→ Determinação da massa do padrão ( $m = 0,0500 \text{ g}$ )

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000020	g	A	Normal	1	1	-	2,00E-05	9	7
Calibração	0,0001	g	B	Retangular	1,7320	1	-	5,77E-05	$\infty$	60
Resolução da balança	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	15
Efeito do tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	15
Efeito da temperatura	0,000003125	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,80E-07	$\infty$	0
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	2
Incerteza combinada								0,0000744	$v_{\text{eff}} =$	1722
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0001488	$k =$	2,00

→ Determinação da tara do balão ( $m \approx 68 \text{ g}$ )

Componentes de Incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (g)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,000101	g	A	Normal	1	1	-	1,01E-04	9	12
Calibração	0,0002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	16
Resolução	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	1
Efeito do tempo	0,00005	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,88E-05	$\infty$	1
Efeito da temperatura	0,000425	g	B	Retangular	1,7320	1	-	2,45E-04	$\infty$	70
Linearidade	0,00002	g	B	Retangular	1,7320	1	-	1,15E-05	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,0002924	$v_{\text{eff}} =$	633
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,0005861	$k =$	2,00

## 6.2.2 Volume (padrão analítico)

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 250 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0298	mL	A	Normal	1	1	-	0,0298	9	5
Calibração	0,12	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,06928	$\infty$	25
Efeito da temperatura	0,125	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,07217	$\infty$	27
Efeito menisco	0,157	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,09064	$\infty$	43
Incerteza combinada								0,13825	$v_{\text{eff}} =$	4168
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,27658	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (balão de 100 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0135	mL	A	Normal	1	1	-	0,01354	9	5
Calibração	0,08	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,04619	∞	58
Efeito da temperatura	0,05	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,02887	∞	23
Efeito menisco	0,039	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,02252	∞	14
Incerteza combinada								0,06047	$\nu_{\text{eff}} =$	3581
Incerteza expandida ( aproximadamente 95%)								0,12098	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 5 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	2
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00577	∞	92
Efeito da temperatura	0,0025	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00144	∞	6
Incerteza combinada								0,0060	$\nu_{\text{eff}} =$	17975
Incerteza expandida ( aproximadamente 95%)								0,0120	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 4 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	2
Calibração	0,01	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00577	∞	94
Efeito da temperatura	0,0020	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00115	∞	4
Incerteza combinada								0,00596	$\nu_{\text{eff}} =$	17238
Incerteza expandida ( aproximadamente 95%)								0,01191	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 2 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização (C <sub>i</sub> )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor(±)	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	∞	91
Efeito da temperatura	0,0010	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00058	∞	3
Incerteza combinada								0,00362	$\nu_{\text{eff}} =$	2369
Incerteza expandida ( aproximadamente 95%)								0,00725	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 1 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	$\infty$	93
Efeito da temperatura	0,0005	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00028	$\infty$	1
Incerteza combinada								0,00359	$v_{\text{eff}} =$	2280
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00718	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza na medição volume (pipeta de 0,5 mL).

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Coeficiente de sensibilização ( $C_i$ )		Incerteza padrão (mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor( $\pm$ )	Unidade				Valor	Unidade			
Repetitividade	0,0009	mL	A	Normal	1	1	-	0,0009	9	6
Calibração	0,006	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,00346	$\infty$	94
Efeito da temperatura	0,00025	mL	B	Retangular	1,7320508	1	-	0,0014	$\infty$	0
Incerteza combinada								0,00358	$v_{\text{eff}} =$	2258
Incerteza expandida (aproximadamente 95%)								0,00717	$k =$	2,00

### 6.2.3 Pureza (padrão analítico)

O valor da pureza do padrão de imidacloprid utilizado (RESR013) nas análises foi de  $(99 \pm 0,5)\%$  de acordo com o certificado de análise n°138261-41-3, emitido por ChemService Inc.

$U_{95} = \pm 0,005$  → Distribuição retangular.

→ Estimativa da incerteza no preparo da solução padrão estoque

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{95}$	Massa do padrão	0,0500	0,0001488	g	2,00	0,001488	1722	20
$U_{95}$	Massa tara	58	0,0004910	g	2,01	0,000004	309	0
$U_{95}$	Diluição (balão)	250	0,2765807	mL	2,00	0,000553	4168	3
$U_{95}$	Pureza do padrão	0,99	0,005	-	1,73	0,002916	$\infty$	77
Incerteza relativa combinada						0,003320	$v_{\text{eff}} =$	41328
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,006640	$k =$	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC A

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41328	18
U <sub>95</sub>	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,00060	3581	1
U <sub>95</sub>	Diluição (pipeta)	0,5	0,00717	mL	2,00	0,00716	2258	82
Incerteza relativa combinada						0,00792	v <sub>eff</sub> =	3362
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,01584	k =	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC B

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,003320	41328	45
U <sub>95</sub>	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,000605	3581	2
U <sub>95</sub>	Diluição (pipeta)	1	0,00718	mL	2,00	0,003591	2280	53
Incerteza relativa combinada						0,004928	v <sub>eff</sub> =	7768
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,009857	k =	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC C

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Preparo SP <sub>Estoque</sub>		0,00664	-	2,00	0,003320	41328	75
U <sub>95</sub>	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,000605	3581	2
U <sub>95</sub>	Diluição (pipeta)	2	0,00725	mL	2,00	0,001813	2369	22
Incerteza relativa combinada						0,003881	v <sub>eff</sub> =	28578
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,007662	k =	2,00

## → Estimativa da incerteza no preparo da SPC D

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Xi	Valor(±)	Unidade				
U <sub>95</sub>	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41328	81
U <sub>95</sub>	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,00060	3581	3
U <sub>95</sub>	Diluição (pipeta)	4	0,01191	mL	2,00	0,00149	17238	16
Incerteza relativa combinada						0,00369	v <sub>eff</sub> =	56742
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00738	k =	2,00

→ Estimativa da incerteza no preparo da SPC E

Componentes de incerteza					Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	$X_i$	Valor( $\pm$ )	Unidade				
$U_{f95}$	Preparo SP <sub>Estoque</sub>	-	0,00664	-	2,00	0,00332	41328	86
$U_{95}$	Diluição (balão)	100	0,12099	mL	2,00	0,00060	3581	3
$U_{95}$	Diluição (pipeta)	5	0,01204	mL	2,00	0,00120	17975	11
Incerteza relativa combinada						0,00358	$v_{\text{eff}} =$	53264
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)						0,00717	$k =$	2,00

→ Estimativa da incerteza global de preparo das SPCs

Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor( $\pm$ )				
$U_{f95}$	Preparo SPC A	0,015844	2,00	0,007919	3362	49
$U_{f95}$	Preparo SPC B	0,009857	2,00	0,004928	7768	19
$U_{f95}$	Preparo SPC C	0,007661	2,00	0,003831	28578	11
$U_{f95}$	Preparo SPC D	0,007377	2,00	0,003688	56742	11
$U_{f95}$	Preparo SPC E	0,007166	2,00	0,003583	53264	10
Incerteza relativa combinada				0,011318	$v_{\text{eff}} =$	13031
Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)				0,022639	$k =$	2,00

### 6.3 Curva de Calibração

Um método de análise ou instrumento é em geral calibrado pela observação das respostas em diferentes níveis de soluções padrão de calibração. Esta relação é descrita pela curva de calibração que geralmente segue a equação:  $y = mx + b$  (Onde:  $y \rightarrow$  resposta da amostra;  $m \rightarrow$  inclinação;  $b \rightarrow$  interseção e  $x \rightarrow$  concentração do analito).

Após considerar que o coeficiente linear demonstrou ser não significativo, para um nível de confiança de 95%, e que a lei de Beer-Lambert sugere uma equação do tipo ( $y = mx$ ), então a passagem da reta pela origem foi forçada.

Seis soluções padrão foram utilizadas para a construção da curva de calibração. A equação obtida foi  $Y_i = 86,06 X_i$ . Os resultados dos cálculos das contribuições para a incerteza da curva de calibração são apresentados a seguir:

SPC X	Concentração do analito (X <sub>i</sub> em mg/mL)	Resposta (Y <sub>i</sub> em Absorbância)	$\bar{X}$ (mg/mL)	u <sub>(x)</sub> (mg/mL)
SPC C	0,002007	0,175	0,005519	0,00005790
SPC D	0,003012	0,256		0,00005380
SPC E	0,004015	0,346		0,00005088
SPC F	0,006023	0,511		0,00004936
SPC G	0,008021	0,698		0,00005378
SPC H	0,010039	0,863		0,00006298

A incerteza padrão foi calculada pela equação a seguir:

$$u_{(x)} = \frac{RSD}{m} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_i - \bar{X})^2}{S_{xx}}}, \text{ onde:}$$

u<sub>(x)</sub> → Incerteza padrão para cada nível da curva de calibração;

RSD → Desvio padrão residual da curva (RSD = 0,005182558);

m → Inclinação da curva de calibração (m = 86,06);

p → Número de replicatas na determinação de X<sub>i</sub> (p = 2);

n → Número de determinações (pontos) na curva de calibração (n = 8);

X<sub>i</sub> → Concentração do analito na SPC<sub>i</sub>;

$\bar{X}$  → Concentração média das soluções padrão de calibração;

$$S_{xx} = \sum_{(i=1)}^n (X_i - \bar{X})^2 \rightarrow (S_{xx} = 0,00004782)$$

→ Estimativa da incerteza global para a curva de calibração.

Componentes de incerteza			Tipo	Distribuição de probabilidade	Divisor	Incerteza padrão (mg/mL)	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Nome	Valor (±)	Unidade						
CC em SPC C	0,00005790	mg/mL	A	Normal	1	0,000058	4	18
CC em SPC D	0,00005380	mg/mL	A	Normal	1	0,000054	4	16
CC em SPC E	0,00005088	mg/mL	A	Normal	1	0,000051	4	14
CC em SPC F	0,00004936	mg/mL	A	Normal	1	0,000049	4	13
CC em SPC G	0,00005378	mg/mL	A	Normal	1	0,000054	4	16
CC em SPC H	0,00006298	mg/mL	A	Normal	1	0,000063	4	22
u <sub>c</sub>	Incerteza combinada					0,000135	v <sub>eff</sub> =	23
U <sub>95</sub>	Incerteza expandida (aproximadamente 95%)					0,000285	k =	2,11

→ Estimativa da contribuição relativa da curva de calibração para cada produto:

Produto	(X <sub>i</sub> )	Contribuição da curva de calibração	
	(g/L ou g/kg)	Incerteza padrão (g/L)	Incerteza relativa
350 SC	350	0,0001	3,85E-07
600 SC	600	0,0001	2,24E-07
700 DG	700	0,0001	1,92E-07
Produto Técnico	970	0,0001	1,39E-07

#### 6.4 Precisão

De acordo com Galen W. Wing [33] a precisão da análise, em relação à concentração medida, para instrumentos modernos, é da ordem de  $\pm 0,6\%$  (ou  $\pm 0,006$  relativa)  $\rightarrow a = \pm 0,006$ . Considerando que a distribuição é retangular e, portanto, apresenta infinitos graus de liberdade.  $\rightarrow u_p = 0,0035$ .

Foi considerado também que a precisão do procedimento alternativo é aproximadamente igual a 100% ( $\beta_p=1,0$ ).

#### 6.5 Estimativa da incerteza de medição global do procedimento analítico.

A seguir são apresentados, separadamente por tipo de produto, os resultados de cálculo e a representação gráfica da contribuição de cada fonte para a incerteza de medição.

a) Produto técnico:

Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor ( $\pm$ )				
U <sub>r95</sub> PA	Preparo amostra	0,0075	2,00	0,0038	2700	9
U <sub>r95</sub> SPC	Preparo global SPC	0,0226	2,00	0,0113	13031	83
u <sub>r</sub> CC	Curva de calibração	0,0000	1	0,0000	23	0
a	Precisão	0,006	1,73	0,0035	$\infty$	8
u <sub>c</sub>	Incerteza relativa combinada			0,0124	v <sub>eff</sub> =	$\infty$
IM	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0248	k =	2,00

b) Produto formulado – 350 SC:

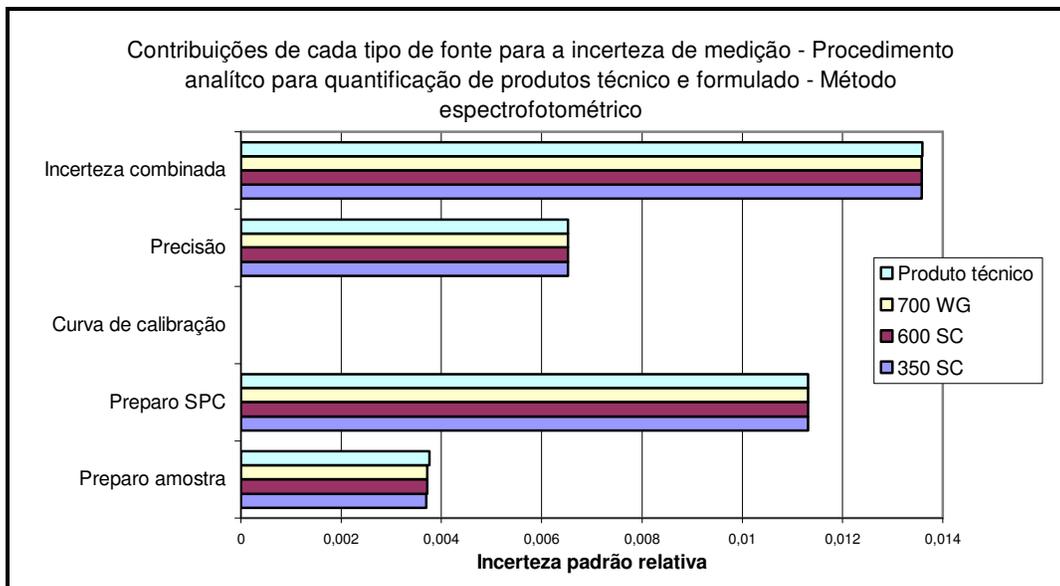
Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor ( $\pm$ )				
$U_{r95}$ PA	Preparo amostra	0,0074	2,00	0,0037	2568	9
$U_{r95}$ SPC	Preparo global SPC	0,0226	2,00	0,0113	13031	83
$u_r$ CC	Curva de calibração	0,0000	1	0,0000	23	0
a	Precisão	0,006	1,73	0,0035	$\infty$	8
$u_c$	Incerteza relativa combinada			0,0124	$v_{\text{eff}} =$	$\infty$
IM	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0248	k =	2,00

c) Produto formulado – 600 SC:

Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor ( $\pm$ )				
$U_{r95}$ PA	Preparo amostra	0,0074	2,00	0,0037	2604	9
$U_{r95}$ SPC	Preparo global SPC	0,0226	2,00	0,0113	13031	83
$u_r$ CC	Curva de calibração	0,0000	1	0,0000	23	0
a	Precisão	0,006	1,73	0,0035	$\infty$	8
$u_c$	Incerteza relativa combinada			0,0124	$v_{\text{eff}} =$	$\infty$
IM	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0248	k =	2,00

d) Produto formulado – 700 WG:

Componentes de incerteza			Divisor	Incerteza padrão relativa	Graus de liberdade	Contribuição (%)
Símbolo	Nome	Valor ( $\pm$ )				
$U_{r95}$ PA	Preparo amostra	0,0074	2,00	0,0037	2652	9
$U_{r95}$ SPC	Preparo global SPC	0,0226	2,00	0,0113	13031	83
$u_r$ CC	Curva de calibração	0,0000	1	0,0000	23	0
a	Precisão	0,006	1,73	0,0035	$\infty$	8
$u_c$	Incerteza relativa combinada			0,0124	$v_{\text{eff}} =$	$\infty$
IM	Incerteza relativa expandida (aproximadamente 95%)			0,0248	k =	2,00



Pela observação do gráfico é fácil notar que a contribuição da curva de calibração não é significativa. É importante lembrar que a contribuição do estudo de tendências não foi considerada.

**7. Conclusão:**

A incerteza de medição (IM) para o procedimento alternativo de determinação de teor de imidacloprid em produtos técnico e formulado, utilizando técnica espectrofotométrica, foi estimada aproximadamente e os resultados desta estimativa são apresentados a na tabela a seguir:

Tipo de produto	Concentração de IA (g/kg ou g/L)	IM* <sup>1</sup>	U <sub>95</sub> * <sup>2</sup>
Produto Técnico	970	0,025	24,09
350 SC	350	0,025	8,68
600 SC	600	0,025	14,89
700 WG	700	0,025	17,37

\*<sup>1</sup> IM → Incerteza relativa expandida considerando nível de confiança de 95,45%  
 \*<sup>2</sup> U<sub>95</sub> → Incerteza expandida, em g/L ou g/Kg , considerando nível de confiança de 95,45%.

**8. Outros Dados Experimentais Utilizados**

- Dado I - Determinação da repetitividade da balança (vide página n° 99)
- Dado II - Determinação da repetitividade para balões volumétricos (vide página n° 99)
- Dado III - Determinação da repetitividade para pipetas volumétricas (vide página n° 100)

Tabela de valores críticos para o teste de Cochran's [25]

Estatística H – Valores críticos para o teste de Cochran's										
Número de laboratórios	Número de determinações em cada laboratório									
	2		3		4		5		6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2			0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,604	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,560
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,398	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,246
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,228	0,240	0,249	0,209	0,223	0,198
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

**KNWAAGEN**

- Sistema de Gestão da Qualidade conforme NBR ISO 9001/2000
- Laboratórios de Calibração Acreditados pelo CGCRE/Inmetro sob números:
  - RBC de Física e Química nº 306
  - RBC de Volume nº 208
  - RBC de Massa nº 091



## Certificado de Calibração N.º B-13198/06

*Calibration Certificate*

<b>SOLICITANTE</b> <i>Customer</i>	SOLUCIA S/A	
<b>ENDEREÇO</b> <i>Address</i>	ROD. PRESIDENTE DUTRA, KM 300,5 RESENDE RJ	
<b>CONTRATANTE</b> <i>Labour Agreement</i>	O mesmo	
<b>ENDEREÇO</b> <i>Address</i>	O mesmo	
<b>OBJETO DE CALIBRAÇÃO</b> <i>Object of Calibration</i>	Balança Analítica	<b>RASTREABILIDADE</b> <i>Traceability</i>
<b>FABRICANTE</b> <i>Manufacturer</i>	Mettler-Toledo	Coleções de pesos-padrão - PTC04, classe E2, cert. n.º M-16055/05 de 22.07.05 válido até 22.07.06 - PTC45, classe E2, cert. n.º M-15715/05 de 08.06.05 válido até 08.06.06
<b>MODELO</b> <i>Model</i>	AB204-S	<b>CONDIÇÕES AMBIENTAIS</b> <i>Environmental Conditions</i>
<b>N.º DE FABRICAÇÃO</b> <i>Serial Number</i>	1120410959	Temperatura: 23,0 °C ± 0,5 °C; Umidade Relativa do Ar: 60,0 % ± 5,0 %; Pressão Atmosférica: 990 hPa ± 3 hPa; Local de instalação: Estável, com mesa de pesagem e sala climatizada.
<b>N.º DE CONTROLE</b> <i>Control Number</i>	BA-15	
<b>CLASSE</b> <i>Class</i>	I	
<b>LEGIBILIDADE</b> <i>Readability</i>	0,0001 g	
<b>CAPACIDADE MÍN./ MÁX.</b> <i>Min./Max. Loading Capacity</i>	0,0100 g / 220,0000 g	
<b>LOCAL DE INSTALAÇÃO</b> <i>Place of Installation</i>	LADM	
<b>PROCESSO KN WAAGEN</b> <i>KN Waagen Register</i>	SAP n.º 83/06	
<b>DATA DE CALIBRAÇÃO</b> <i>Date of Calibration</i>	16.01.2006	<b>DATA DE EMISSÃO DO CERTIFICADO</b> <i>Issued on</i>
		17.01.2006

*Klaus Nöcker*  
**Klaus Nöcker**  
Diretor Técnico  
Technical Director

*Eduardo Stumpf*  
**Eduardo Stumpf**  
Chefe do Laboratório  
Head of Laboratory

Este certificado atende aos requisitos de acreditação pela Cgcre/Inmetro, a qual avaliou a competência de medição do laboratório e comprovou sua rastreabilidade a padrões nacionais de medida.

*This certificate complies with the requirements of accreditation by Cgcre/Inmetro, which evaluated the competence of the laboratory's measurement and proved your traceability at national standard.*

Página 1 de 2  
Page 1 of 2



- Sistema de Gestão da Qualidade conforme NBR ISO 9001:2004
- Laboratórios de Calibração Acreditados pelo CGCRE/Inmetro sob números:
- RBC de Física e Química nº 306
- RBC de Volume nº 208
- RBC de Massa nº 081



**Cont. do Certificado de Calibração N.º B-13198/06**

Cont. of the Calibration Certificate

**EXCENTRICIDADE DA BALANÇA**

Excentricity

POS.	LEITURA	POS.	LEITURA	POS.	LEITURA
3	0,0000 g	3	0,0000 g	5	0,0000 g
2	0,0000 g	4	0,0000 g	6	0,0000 g



Peso-padrão utilizado: 100,0000 g

**RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO**

Calibration Results

Valor Convencional Aplicado (VCA)	Valor Médio da Leitura da Balança (VML)	Incerteza da Calibração	Fator de Abrangência
g	g	± g	k
0,0100	0,0100	0,0001	2,1
1,0000	1,0000	0,0001	2,1
10,0000	10,0000	0,0001	2,1
100,0000	100,0000	0,0002	2,1
200,0000	199,9999	0,0003	2,1

**PROCEDIMENTO DA CALIBRAÇÃO**

Calibration Procedure

A calibração da balança foi realizada através de método de comparação direta, conforme instrução técnica (TKN-06 rev. 13) do manual de Qualidade da KN Waagen. The scales calibration was performed through the direct comparison method, according technical instruction TKN-06 rev. 13 of the Quality Standard of the KN Waagen.

**NOTAS**

Note

A incerteza expandida relativa é baseada em uma incerteza padrão combinada, multiplicada por um fator de abrangência k, para um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

The expanded uncertainty reported is based on a combined standard uncertainty by multiplying with the coverage factor k, to a confidence level of approximately 95%.

O presente certificado de calibração atende aos requisitos da NBR ISO/IEC 17025:2005 e é válido apenas para o instrumento de medição padrão acima especificado, não sendo extensível a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares.

This calibration certificate complies the requirements of NBR ISO/IEC 17025:2005 and applies only to the above mentioned measurement instrument/standard and can not be extended to any other measurement instrument, even similar ones.

Este certificado de calibração somente pode ser reproduzido em sua forma integral. A utilização dos mesmos para fins promocionais depende da prévia autorização formal da KN Waagen.

This calibration certificate may only be reproduced in complete and unchanged form. Its use for promotional purposes requires the approval of the KN Waagen.

O Instituto é signatário do acordo bilateral de reconhecimento mútuo com a EA (European Cooperation for Accreditation).

Instituto is signatory of bilateral agreement with EA - European Cooperation for Accreditation.

O ajuste ou recuperação do equipamento não pertence ao escopo de credenciamento do laboratório.

The equipment adjustment or repair does not pertain to the scope of laboratory accreditation.

Uma cópia deste certificado é arquivada durante 5 anos.

One copy of this certificate is archived of during 5 years.

14

VÁLIDO DO CERTIFICADO

00 P. Pesagem	Nº 630
03 P. Líquido	
02 P. Sólido	
<i>Calibrante</i>	<i>06.01.2006</i>
Visto	C. 10

 	
República Federativa do Brasil Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO	
<h1>Certificado de Calibração</h1> <p><b>DIMCI 0943/2005</b> Número do Certificado</p>	
<p><b>Solicitante do Serviço</b></p> <p>Nome: SOLUCIA S.A</p> <p>Endereço: Rodovia Presidente Dutra, Km 300,5, Parque Embaixador, Resende - RJ - CEP: 27537-000</p>	
<p><b>Identificação do Item</b></p> <p>Item: Medidor de pH</p> <p>Fabricante: Analyser</p> <p>Modelo/Tipo: 300 M <span style="float: right;">Eletrodo: 04H7951</span></p> <p>Número de Série: 5944/01 <span style="float: right;">Código de Identificação: PH - 07</span></p>	
<p><b>Informações Administrativas</b></p> <p>Processo Inmetro: 002221/2005 <span style="float: right;">Data da Calibração: 23/05/2005</span></p> <p>Laboratório Responsável pela Calibração: Divisão de Metrologia Química - Dquim</p>	
<p>30/05/2005 Data de Emissão</p>	 <b>Dra. Vanderléa de Souza</b> Chefe da Divisão de Metrologia Química
<p>O presente certificado de calibração atende aos requisitos da norma NBR ISO/IEC 17025:2005 e é válido apenas para o instrumento de medição/pesagem acima caracterizado, não sendo extensível a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares. Este certificado de calibração somente pode ser reproduzido em sua forma integral; reproduções parciais devem ser previamente autorizadas pelo Inmetro.</p>	
<p>Inmetro - Av. Nossa Senhora dos Anjos, 59 - Xerém, Duque de Caxias, RJ, Brasil, CEP: 25254-030            Brasília - Tel./FAX: (61) 3173 9600 - e-mail: <a href="mailto:atendimento@inmetro.gov.br">atendimento@inmetro.gov.br</a></p> <p style="text-align: right;">(7/05/1/0)</p>	

 <span style="font-size: 1.2em; font-weight: bold;">Certificado de Calibração</span> 	
<b>DIMCI 0943/2005</b> Número do Certificado	
<b>Características do Instrumento</b>	
<b>Operação:</b>	Tensão (mV): $\pm 699,9$ pH (atividade do ion hidrogênio): 2,00 a 12,00
<b>Resolução:</b>	pH: 0,01 U: $\pm 0,1$ mV
<b>Informações Pertinentes à Calibração</b>	
<b>Pontos de Calibração:</b>	Tensão (mV) (+) e (-): 0, 100, 200, 400 e 500, pH (atividade do ion hidrogênio): 2, 4, 7, 10 e 12 medidos a 25°C.
<b>Operação:</b>	pH simulado: 0..20; divisão: $\Delta(\text{pH})=1$ Compensação de temperatura, $T_c$ : 25°C; 0..100°C; divisão: $\Delta(T_c)=20^\circ\text{C}$ Tensão simulada, U: $\pm 0..20$ mV ; divisão: $\Delta(U) = 1$ mV $\pm 0..200$ mV ; divisão: $\Delta(U) = 10$ mV $\pm 0..2000$ mV ; divisão: $\Delta(U) = 100$ mV Simulador de temperatura : Pt 100, Pt 1000 Resistor, R : 14,3 k $\Omega$ Impedância, R <sub>i</sub> : - 0,002 M $\Omega$ e 1000 M $\Omega$ $\pm 20\%$
<b>Resolução:</b>	pH: $\pm 0,001$ U: $\pm 1$ mV, na escala de 0..20 mV; U: $\pm 10$ mV, na escala de 0..200 mV; U: $\pm 100$ mV, na escala de 0..2000 mV
<b>Material de Referência Certificado:</b>	Radiômetro: 4,005 lote: C00604, 6,865 lote: C00851, pH 7,000 lote: C00875, 9,180 lote: C00932, pH 10,012 lote: C0060 (U=0,010 k=2 95%)
<b>Temperatura do Laboratório:</b>	21,5 °C $\pm$ 0,3 °C
<b>Umidade Relativa do Laboratório:</b>	55 %ur $\pm$ 1 %ur
<b>Procedimento de Calibração</b>	
<p>A calibração do medidor de pH é realizada inicialmente, por comparação com um simulador de pH/mV (PT002), marca Metrohm, modelo 773, calibrado por um multímetro Agilent (PT001), modelo 34401 A, todos calibrados no Inmetro e em seguida, a calibração é realizada com Material de referência Certificado (MRC) à 25,0°C.</p> <p>A estabilidade das medições é confirmada através do registro de (03) três leituras nos pontos de pH e de mV lidos e o seu valor médio é declarado no Certificado de Calibração.</p> <p>A calibração do medidor de pH, nos pontos de pH e de tensão (mV) é realizada segundo os procedimentos citados nas normas DIN 19268/1985, ASTM E70/1997, BS 3145/1978 e recomendações da IUPAC/2002.</p>	
 (Pag. 08)	



# Certificado de Calibração



**DIMCI 0943/2005**

Número do Certificado

## Resultados e Declaração da Incerteza de Medição

Os resultados da calibração estão contidos nas tabelas a seguir, onde as incertezas expandidas de medição ( $U$ ) relatadas são declaradas como as incertezas padrão da medição multiplicadas pelo fator de abrangência ( $k=2$  quando não especificado), que para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. As incertezas padrão de medição foram determinadas de acordo com o "Guia Para Expressão da Incerteza de Medição" – Terceira Edição Brasileira.

Tabela 1 - Tensão padrão, indicação do instrumento e incerteza

Tensão Padrão (mV)	Indicação do Instrumento (mV) (+)	$U$ (mV)	k	Tensão Padrão (mV)	Indicação do Instrumento (mV) (-)	$U$ (mV)	k
0,00	-0,3	38,0	2,00	-0,00	-0,3	38,0	2,00
99,96	104,0	37,9	2,00	99,96	102,0	38,0	2,00
199,90	208,0	37,8	2,00	-199,90	-206,0	38,1	2,00
399,78	415,0	37,7	2,00	-399,78	-413,0	38,2	2,00
499,75	519,0	0,1	2,00	-499,75	-517,0	38,3	2,00

Tabela 2 - pH (atividade do íon hidrogênio) padrão, indicação do instrumento e incerteza à temperatura de 25° C

pH padrão	Indicação do Instrumento	$U$	k
2,0023	2,00	0,01	4,30
4,0012	4,00	0,01	2,00
7,0000	7,00	0,01	4,30
9,9987	9,99	0,01	4,30
11,9977	11,99	0,01	2,00

VALIDAÇÃO DO CERTIFICADO	
<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado	NC: 614
<input type="checkbox"/> Apr. o Crevio	RNC-E: _____
<input type="checkbox"/> Reprovado	
 Visto	14.06.2005 Data

 <b>Certificado de Calibração</b> 		
<b>DIMCI 0943/2005</b>		
Número do Certificado		
<b>Tabela 3: Material de Referência Certificado de pH (atividade do ion hidrogênio), indicação do instrumento e incerteza a 25 °C</b>		
Material de Referência Certificado (pH)	Indicação do Instrumento (pH)	Incerteza Expandida (pH)
<b>Faixa Ácida</b>		
7,000	6,99	0,03
4,005	3,94	0,07
6,865	6,85	0,03
<b>Faixa Alcalina</b>		
7,000	6,98	0,03
10,012	9,96	0,07
9,180	9,15	0,05

**Observações**

1) A temperatura indicada no termômetro de resistência, Pt 100, calibrado pelo Laboratório de Termometria do Inmetro (LATER) foi 25,0 °C ± 0,1 °C.

  
**Júlio César Dias**  
 Técnico/Executor

  
**Dra. Vanderléa de Souza**  
 Chefe da Divisão de Metrologia Química

  
 (Fig. 04)



660 Tower Lane • P.O. Box 599 • West Chester, PA 19381-0599  
1-800-452-9994 • 1-610-692-3026 • Fax 1-610-692-8729  
info@chemservice.com • www.chemservice.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

CATALOG #: PS-2086

CAS #: 138261-41-3

DESCRIPTION: Imidacloprid

LOT #: 348-30A

PURITY: 99%

EXPIRATION DATE: 08/08

Chem Service, Inc. guarantees the purity of this chemical  $\pm 0.5\%$  deviation prior to the expiration date shown on the label and exclusive of any customer contamination.

Two or more of the following methods of analysis are used to determine purity: Melting point, refractive index, titration, IR, TLC, GC/FID, GC/TCD, GC/ECD, GC/MS, HPLC or DSC.

Our standards are suitable for use with all EPA methods.

Certified By:

John Conrad  
CSM/TC



ISO 9001  
Certificate Number: 31610