

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ALEX KRUMMENAUER

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
ANÁLISE DE AÇOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS
X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

PORTO ALEGRE

2017

ALEX KRUMMENAUER

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
ANÁLISE DE AÇOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS
X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia na Área de Concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

PORTO ALEGRE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Dr^a. Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dr^a. Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Dr. Afonso Reguly

CIP – Catalogação na Publicação

Krummenauer, Alex

Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica para Análise de Aços por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) / Alex Krummenauer. -- 2017.

88 f.

Orientadora: Dr^a. Jane Zoppas Ferreira.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, BR-RS, 2017.

1. Validação de método analítico. 2. Fluorescência de raios X por dispersão de energia – EDXRF. 3. Análise espectrométrica de aços. 4. Incerteza de medição para espectrômetro EDXRF. 5. Curvas de calibração para espectrômetro EDXRF. I. Zoppas Ferreira, Jane, orient. II. Título.

ALEX KRUMMENAUER

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
ANÁLISE DE AÇOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS
X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na Área de Concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira
Orientadora PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador PPGE3M/UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Hugo Marcelo Veit – PPGE3M/UFRGS

Dr^a. Inês Hexsel Grochau – PPGE3M/UFRGS

Dr^a. Maria Teresa Raya-Rodriguez – Consultora

AGRADECIMENTOS

Lu, pelo amor, companheirismo, carinho e compreensão da minha ausência, durante a execução desse trabalho.

Ao meu filho Bruno, pela alegria de poder brincar, rir contigo e voltar, por um instante, a ser criança.

Aos meus pais, Claudio e Noemia (*in memoriam*), e minhas irmãs, Adriane, Karine e Márcia, agradeço pelo amor, dedicação, conhecimento e por terem mostrado os valores a serem seguidos por toda minha vida.

Aos meus amigos, por nunca desistir de mim e sempre me convidar para sair e me divertir.

A minha orientadora, professora Jane Zoppas Ferreira por suas orientações, contribuições, pela confiança e amizade.

Aos professores Hugo Marcelo Veit e Alvaro Meneguzzi pelos ensinamentos e apoio para desenvolver este trabalho.

A Inês Hexsel Grochau pelas contribuições e trocas de conhecimentos, durante a realização deste trabalho.

Agradeço também a CAPES pelo incentivo com a bolsa de mestrado; à UFRGS, ao PPGE3M e ao LACOR pelo suporte técnico e instrumental.

Agradeço à FINEP, pelos recursos obtidos, através de projeto SIBRATEC - Redes de Prestação de Serviços Tecnológicos, para aquisição, pelo LACOR, do analisador portátil de fluorescência de raios X.

Agradeço aos colegas, à equipe do laboratório e professores do LACOR por proporcionarem um ambiente de trabalho alegre e prazeroso.

Enfim, a todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram nessa caminhada, muito obrigado!

RESUMO

O desenvolvimento e validação de métodos analíticos é um procedimento necessário quando um método não normalizado é utilizado por um laboratório de ensaios. A validação de métodos também é um requisito específico da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, que determina os requisitos gerais para a competência dos laboratórios de ensaio e calibração. O objetivo da validação é demonstrar que o método analítico, nas condições em que é executado, produz resultados com a exatidão requerida. O Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), da UFRGS, tem o ensaio de determinação de metais por fluorescência de raios X, acreditado pelo CGCRE/INMETRO, conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. O ensaio é feito usando o método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Este método, contudo, não é normalizado e, portanto, o mesmo foi validado, neste trabalho de pesquisa, para atender a este requisito. A validação foi feita com base no documento orientativo DOQ-CGCRE-08 e no guia *EURACHEM*. Os parâmetros de validação, para o ensaio quantitativo por EDXRF, que foram calculados neste trabalho são: seletividade; limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ); linearidade e faixa de trabalho; veracidade de medição (tendência, erro normalizado, *Z-score* e comparação com método de referência) e precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade). Além disso, foi desenvolvida uma metodologia de cálculo de incerteza de medição para o ensaio por EDXRF. Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o método EDXRF, usado na determinação de metais em aços, é um método não normalizado validado e compatível com os resultados obtidos com os métodos de referência: espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), fotométricos e espectrometria de absorção atômica (AAS). Inclusive, o WDXRF é um método de referência usado em muitas normas internacionais, que descrevem métodos de análise de aços por fluorescência de raios X, como ASTM E572 ou ASTM E1085. O estudo desenvolvido nesta dissertação permitiu que o LACOR mantivesse sua acreditação no ensaio de determinação de metais por fluorescência de raios X, na avaliação do CGCRE/INMETRO, no presente ano. Outros frutos deste trabalho foram a confecção das curvas de calibração do espectrômetro NITON XL3t GOLDD+ e a revisão do procedimento de ensaio, onde esses novos conhecimentos sobre a técnica EDXRF foram aplicados. Futuramente, este trabalho pode ser usado por outros pesquisadores para desenvolver estudos em outras matrizes metálicas, como cobre, alumínio, titânio ou níquel, e, também, em outras áreas de aplicação como jóias, reciclagem de materiais metálicos ou, até mesmo, para análise elementar de resíduos retidos em membranas de troca iônica.

Palavras-chave: Validação de método analítico; Determinação de metais por fluorescência de raios X; Fluorescência de raios X por dispersão de energia – EDXRF; Incerteza de medição para espectrômetro EDXRF; Curvas de calibração para espectrômetro EDXRF; Análise espectrométrica de aços; Comparação com métodos de referência; Análise de Variância – ANOVA.

ABSTRACT

The development and validation of analytical methods is a required procedure when a non-standard method is used by a testing laboratory. Method validation is also a specific requirement of the ABNT NBR ISO / IEC 17025, which determines the general requirements for the competence of testing and calibration laboratories. The purpose of validation is to demonstrate that the analytical method, under the conditions in which it is performed, produces results with the required accuracy. The Corrosion, Protection and Recycling Materials Laboratory (LACOR), at UFRGS, has the X-ray fluorescence metal analysis, accredited by CGCRE / INMETRO, according to ABNT NBR ISO / IEC 17025. The test is performed using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry, EDXRF method. This method, however, is not standardized; therefore, it was validated in this research to meet this requirement. The validation was based on the DOQ-CGCRE-08 document and the EURACHEM guide. The method performance calculated in this study for quantitative testing by EDXRF are: selectivity; limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ); linearity and working range; trueness (bias, normalized error, Z-score and comparison with reference method) and precision (repeatability, intermediate precision and reproducibility). In addition, a measurement uncertainty calculation methodology was developed for the EDXRF testing. The results obtained in this study demonstrate that the EDXRF method, used in the determination in the chemical analysis of steels, is a validated non-standard method and compatible with the results obtained with the reference methods: Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry (WDXRF), photometric and atomic absorption spectrometry (AAS). In addition, WDXRF is a reference method used in many international standards, which describes analysis of steels by X-ray fluorescence spectrometry such ASTM E572 or ASTM E1085. The study developed in this dissertation allowed LACOR to maintain its accreditation in the test of metal by X-ray fluorescence analysis, in the CGCRE / INMETRO audit, this year. Other fruits of this work were the preparation of calibration curves of NITON XL3t GOLDD + spectrometer and complete revision of testing procedure, where this new knowledge about the EDXRF technique was applied. In the future, this work can be used by other researchers to develop studies in other base metals such as copper, aluminum, titanium or nickel, and also in other areas of application such as jewelry, recycling of metallic materials or even for analysis elemental residues retained in ion exchange membranes.

Keywords: Analytical method validation; Determination of metals by X-ray fluorescence; Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry – EDXRF; Measurement uncertainty for spectrometer EDXRF; Calibration curve for spectrometer EDXRF; Spectrometric analysis of alloy steels; Comparison with reference method; Analysis of variance – ANOVA.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	18
3.1.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)	20
3.1.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimentos de Onda (WDXRF) ...	21
3.1.3 Diferenças Entre os Métodos EDXRF e WDXRF	23
3.2 AÇOS	24
3.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS	24
3.3.1 Seletividade	27
3.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	27
3.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho	29
3.3.4 Veracidade de Medição (Tendência, Erro Normalizado, <i>Z-score</i> e Comparação com Método de Referência)	30
3.3.5 Precisão (Repetibilidade, Precisão Intermediária e Reprodutibilidade).....	31
3.4 INCERTEZA DE MEDIÇÃO	34
3.4.1 Componentes da Incerteza de Medição	34
3.4.2 Cálculo da Incerteza Padrão Combinada	35
3.4.3 Cálculo da Incerteza de Medição	35
3.5 RELAÇÃO ENTRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E O OBJETIVO PRINCIPAL DO TRABALHO	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 EQUIPAMENTOS	38
4.2 MATERIAL DE REFERÊNCIA E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO ...	38
4.3 MÉTODO DE MEDIÇÃO	39
4.3.1 Preparação dos MRCs/MRs para Medição.....	41
4.3.2 Preparação do Espectrômetro NITON para Medição	41
4.3.3 Parametrização do Método Analítico de Medição EDXRF	41
4.3.4 Procedimento de Obtenção das Curvas de Calibração do EDXRF	41
4.4 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS E SOFTWARES	42

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	43
5.1 ELABORAÇÃO E CÁLCULOS DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O ESPECTRÔMETRO NITON.....	43
5.2 CÁLCULOS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA ANÁLISE DE AÇOS POR EDXRF	46
5.2.1 Fontes de Incerteza para $U(min)$ do EDXRF.....	46
5.2.1.1 Desvio Padrão de Repetibilidade.....	46
5.2.1.2 Precisão Intermediária	47
5.2.1.3 Valor do MRC/MR	49
5.2.1.4 Curva de Calibração	49
5.2.1.5 Resolução Digital do NITON	50
5.2.2 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para $U(min)$ do EDXRF.....	51
5.2.3 Cálculos da Incerteza de Medição para $U(min)$ do EDXRF.....	51
5.2.4 Fontes de Incerteza para $U(max)$ do EDXRF	53
5.2.4.1 Desvio Padrão de Repetibilidade.....	53
5.2.4.2 Precisão Intermediária	53
5.2.4.3 Valor do MRC/MR	53
5.2.4.4 Curva de Calibração	53
5.2.4.5 Resolução Digital do NITON	54
5.2.5 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para $U(max)$ do EDXRF	54
5.2.6 Cálculos da Incerteza de Medição para $U(max)$ do EDXRF	54
5.2.7 Cálculos $U(min)$ e $U(max)$ do EDXRF para Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V.....	56
5.3 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO EDXRF	57
5.3.1 Estudo de Seletividade do Método EDXRF	57
5.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação do Método EDXRF	60
5.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho do Método EDXRF	65
5.3.4 Veracidade de Medição do Método EDXRF.....	67
5.3.4.1 Cálculos de Tendências de Medição e Erros Normalizados.....	67
5.3.4.2 Cálculos de <i>Z-score</i> na Participação em Comparações Interlaboratoriais	68
5.3.4.3 Estudo Comparativo entre os Métodos EDXRF e Outros Métodos Normalizados	69
5.3.5 Precisão de Medição do Método EDXRF	74
5.3.5.1 Repetibilidade.....	74

5.3.5.2 Precisão Intermediária	76
5.3.5.3 Reprodutibilidade	76
5.4 REVISÃO DO PROCEDIMENTO TÉCNICO DE ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DE METAIS POR FRX.....	78
6 CONCLUSÕES.....	80
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Raio X de espectro contínuo e raio X característico	19
Figura 2 – Diagrama de funcionamento de um instrumento portátil XRF	20
Figura 3 – Radiações características $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ em um átomo.....	20
Figura 4 – Efeito matriz	21
Figura 5 – Diagrama representativo de um espectrômetro WDXRF.....	22
Figura 6 – Terminologias do VIM associadas com a incerteza de medição.....	26
Figura 7 – Exemplo típico de uma curva analítica com a identificação dos parâmetros de desempenho	30
Figura 8 – Espectrômetro Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+ e dispositivo “ <i>Mobile Test Stand</i> ”	38
Figura 9 – Fotografia de um MRC utilizado na calibração do NITON	39
Figura 10 – Sequência das telas do NITON para medir aço	42
Figura 11 – Curva de calibração e R^2 do Mo	44
Figura 12 – Sequência das telas do NITON para introduzir fatores de calibração	45
Figura 13 – Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza para EDXRF	46
Figura 14 – Planilha de cálculo de precisão intermediária do Mo.....	48
Figura 15 – Planilha de cálculo de curva de calibração do Mo.....	50
Figura 16 – Balanço das incertezas padrão do Mo para $U(min)$ do EDXRF.....	51
Figura 17 – Planilha de cálculo de incerteza de medição do Mo, $U(min)$ do EDXRF.....	52
Figura 18 – Balanço das incertezas padrão do Mo para $U(max)$ do EDXRF	54
Figura 19 – Planilha de cálculo de incerteza de medição do Mo, $U(max)$ do EDXRF	55
Figura 20 – Comparação entre LD calculado e LD do fabricante para cada elemento...63	
Figura 21 – Gráficos dos resíduos do Mo e W	66
Figura 22 – Comparação entre EDXRF e ASTM E572 (WDXRF) para o Mo	73
Figura 23 – Comparação entre EDXRF e ASTM E572 (WDXRF) para o V	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre os métodos EDXRF e WDXRF	23
Tabela 2 – Parâmetros de desempenho conforme o tipo de ensaio.....	25
Tabela 3 – Avaliação da seletividade	27
Tabela 4 – Estimativa de LD	28
Tabela 5 – Critérios de aceitação para repetibilidade.....	32
Tabela 6 – Critérios de aceitação para reprodutibilidade	33
Tabela 7 – Transformação de componentes Tipo A e Tipo B em um desvio padrão	36
Tabela 8 – Valores de k para uma probabilidade de abrangência de 95,45 % segundo a distribuição- t bilateral.....	37
Tabela 9 – Lista de MRCs/MRs, suas rastreabilidades e suas aplicações.....	40
Tabela 10 – Dados da curva de calibração do Mo	43
Tabela 11 – Parâmetros da curva de calibração e R^2 de cada elemento químico.....	45
Tabela 12 – Medições de Mo por EDXRF.....	47
Tabela 13 – Desvios padrão da precisão intermediária do método EDXRF.....	48
Tabela 14 – Parâmetros de incerteza de medição $U(\min)$ para Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V.....	56
Tabela 15 – Parâmetros de incerteza de medição $U(\max)$ para Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V.....	56
Tabela 16 – Cálculos de seletividade do método EDXRF	58
Tabela 17 – Lista de MRCs/MRs, suas rastreabilidades e suas aplicações para LD e LQ	61
Tabela 18 – Estudo de LD e LQ do método EDXRF para a matriz base ferro	62
Tabela 19 – Comparativo entre os LDs e LQs calculados e os das especificações do fabricante.....	62
Tabela 20 – Forma estruturada de cálculo de “Two-Way ANOVA”	64
Tabela 21 – Cálculos de “Two-Way ANOVA” para LDs	65
Tabela 22 – Linearidade e faixa de trabalho do método EDXRF	66
Tabela 23 – Cálculos de tendência absoluta e relativa e En do método EDXRF	67
Tabela 24 – Dados obtidos com NITON (método EDXRF) e dos certificados (métodos normalizados).....	69
Tabela 25 – Cálculos de “Two-Way ANOVA” para o Mo	72

Tabela 26 – Resumo dos cálculos “<i>Two-Way ANOVA</i>” para o fator “métodos”	73
Tabela 27 – Cálculos de repetibilidade do método EDXRF	75
Tabela 28 – Cálculos de reprodutibilidade do método EDXRF	77

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ANOVA	Análise de Variância
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b	Tendência de medição
BAS	<i>Bureau of Analysed Samples Ltd.</i>
CGCRE	Coordenação Geral de Acreditação (INMETRO)
c_i	Coefficiente de sensibilidade
C.Q.	Controle de Qualidade
CV	Coefficiente de Variação
CZT	Cádmio-Zinco-Telúrio
DICLA	Divisão de Acreditação de Laboratórios (INMETRO)
DOQ	Documento Orientativo da Qualidade
DPR	Desvio Padrão Relativo
DPR_r	Desvio Padrão Relativo de repetibilidade
DPR_R	Desvio Padrão Relativo de reprodutibilidade
DSP	Processador de Sinal Digital
ED	Dispersão de Energia
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
E_n	Erro normalizado
f	Função do modelo matemático da medição
F_{calc}	Fator F de Fischer calculado
F_{tab}	Fator F de Fischer tabelado
GDL	Graus De Liberdade
GOLDD	<i>Geometrically Optimized Large area Drift Detector</i> (acrônimo)
GUM	Guia para a Expressão de Incerteza de Medição
H_0	Hipótese nula (estatística)
H_1	Hipótese alternativa (estatística)
HSLA	<i>High-Strength, Low-Alloy</i>
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
ILAC	<i>International Laboratory Accreditation Cooperation</i>
ILAP	<i>Inter-Laboratory Analysis Program</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k	Fator de abrangência
k_Q	Fator de multiplicação
L	Comprimento linear

LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
m	Total de ensaios efetuados por amostra
MQ	Médias Quadradas ou variâncias
MRC	Material de Referência Certificado
MR	Material de Referência
n	Número de replicatas ou medições
NBR	Norma Brasileira
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NIT	Norma Inmetro Técnica
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
PRE-AMP	Pré-amplificador
r	Coefficiente de correlação linear
R^2	Coefficiente de determinação
RBLE	Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio
RM	Resultado de Medição
RMRS	Rede Metrológica do Rio Grande do Sul
RXRF	Fluorescência de Raios X Induzida por Radiação Síncrotron
s	Desvio padrão amostral (estatística)
S^2	Variância dos resíduos
SQ	Soma Quadrática
s_r	Desvio padrão de repetibilidade
s_R	Desvio padrão de reprodutibilidade
s_{ref}	Desvio padrão de referência do padrão
s'_0	Desvio padrão das médias para resultados próximos a zero de analito
s_0	Desvio padrão amostral para resultados próximos a zero de analito
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SC	Contador de cintilação
SDD	<i>Silicon Drift Detector</i>
s_I	Desvio padrão de precisão intermediária
$s(\bar{x}_i)$	Desvio padrão experimental da média
t	Total de amostras ensaiadas
TC	Termo de Correção
t_p	Distribuição- t bilateral para um nível de confiança p
TRXRF	Fluorescência de Raios X com Reflexão Total
U	Incerteza de medição, incerteza expandida ou incerteza de medição expandida
$u_c(y)$	Incerteza padrão combinada
U_{lab}	Incerteza de medição expandida do laboratório
$u(MRC)$	Incerteza do valor do MRC
U_{ref}	Incerteza de medição expandida do padrão
U_{rel}	Incerteza relativa
$u(res)$	Incerteza da resolução digital do NITON

$u(s_I)$	Incerteza da precisão intermediária
$u(x_i)$	Incerteza padrão
$u(x_{prev})$	Incerteza da curva de calibração
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
WD	Dispersão de comprimento de onda
WDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda
\bar{x}	Média das medições obtida pelo laboratório (estatística)
\bar{x}_{ref}	Valor médio de referência do padrão
XRF	Fluorescência de Raios X
α	Coefficiente de dilatação térmica (física)
α	Nível de significância (estatística)
ε	Erro aleatório
ΔL	Variação de comprimento linear
ΔT	Variação de temperatura
ν_{eff}	Graus de liberdade efetivos
ν_i	Graus de liberdade
μ -XRF	Fluorescência de raios X com Microsonda
μ	Média geral (estatística)

1 INTRODUÇÃO

No controle de qualidade de materiais metálicos, com matriz base ferro, i.e., aços e ferros fundidos, a análise química elementar é fundamental para verificar se as composições dos elementos, presentes no material, atendem às especificações. A especificação de um material é designada por uma sigla alfa-numérica, exemplo aço SAE 1020, emitida por uma sociedade de normalização: ABNT, AISI [1], ASTM [1], SAE [1], etc. Conforme Telles [2], qualquer material metálico ou não, deve ter as qualidades e propriedades perfeitamente conhecidas e garantidas através de alguma especificação de material. Sendo uma das características principais a especificação da composição química do material e respectivas tolerâncias.

O laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), da UFRGS, realiza a quantificação dos elementos presentes nos aços, utilizando o espectrômetro portátil NITON XL3t GOLDD+, da Thermo Fisher Scientific. Este instrumento que possui internamente uma biblioteca de materiais metálicos, e, em função da composição química medida na amostra informa a sigla alfa-numérica de especificação de material, se for compatível com as tolerâncias. Essa determinação de metais por fluorescência de raios X, em aços e aços inoxidáveis, para os métodos de ensaio normalizados ASTM E572-13 [3] e ASTM E1085-16 [4], foi acreditado pelo CGCRE/INMETRO, em 16 de agosto de 2016, sob o número de acreditação CRL 1139.

Após a acreditação, constatou-se que o espectrômetro portátil NITON realiza as medições pelo método EDXRF, porém as normas E572-13 [3] e E1085-09 [4] são métodos de ensaios normalizados para espectrômetros WDXRF. Em função disso, o objetivo dessa dissertação foi de fazer o “Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica para análise de Aços por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)”, título dessa dissertação, com o intuito de manter a acreditação do ensaio do LACOR.

O primeiro passo foi fazer uma revisão bibliográfica sobre os seguintes temas: fluorescência de raios X, aços e validação de métodos. Dessa forma, pode-se determinar, de forma segura, a parametrização das configurações do espectrômetro NITON e os procedimentos operacionais.

O segundo passo foi identificar no mínimo cinco materiais de referência certificados (MRC) ou materiais de referência (MR), disponíveis no LACOR, para cada elemento, e através das medições com dez replicatas, calcular as curvas de calibração, de cada elemento, através do método de regressão linear, além de seus coeficientes de determinação (R^2).

Em seguida, foi desenvolvida uma metodologia de cálculo de incerteza de medição, para o ensaio por EDXRF, usando como referências o Guia para a Expressão de Incerteza de Medição (GUM 2008) [5] e o guia “*Eurachem / CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*” (QUAM 2012) [6]. Neste estudo de caso, estimou-se a incerteza de medição (incerteza expandida), mínima e máxima, associada com um nível de confiança de aproximadamente 95 %, para os elementos determinados nas análises de aços

com o espectrômetro EDXRF (NITON). A estimativa da incerteza foi feita numa abordagem conhecida como *bottom-up* (de baixo para cima), através da identificação das fontes Tipo A – desvio padrão de repetibilidade – e Tipo B – incerteza da precisão intermediária, incerteza do valor do MRC, incerteza da curva de calibração e incerteza da resolução digital do NITON. Desta forma, pode-se calcular a incerteza-padrão combinada, os graus de liberdade efetivos, o fator de abrangência e finalmente a incerteza de medição ou incerteza expandida.

Então, realizou-se o desenvolvimento e validação do método EDXRF, tendo como base de consultas o documento orientativo DOQ-CGCRE-08 – Orientação sobre validação de métodos analíticos [7], e o guia “*Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*” [8]. Por se tratar de ensaio quantitativo, os seguintes parâmetros de validação foram calculados neste trabalho: seletividade; LD e LQ; linearidade e faixa de trabalho; veracidade de medição (tendência, erro normalizado, *Z-score* e comparação com método de referência) e precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade).

E para finalizar, foi feita a revisão do procedimento do ensaio de determinação de metais, para contemplar todas as mudanças introduzidas a partir da descoberta que o método do espectrômetro NITON era o método não normalizado EDXRF. O procedimento teve o título alterado de “Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X conforme Normas ASTM E572 e ASTM E1085” para “Análise de Ligas de Aço por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)”.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é fazer a validação do método analítico não normalizado, método EDXRF, aplicado para análise de aços, usando os documentos orientativos: DOQ-CGCRE-08 – Orientação sobre validação de métodos analíticos [7] e *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* [8]. Sendo que os objetivos específicos são:

- parametrizar o método analítico de medição EDXRF, para definir os parâmetros de ajuste do NITON ao realizar as medições;
- elaborar e calcular as curvas de calibração de cada elemento químico, na matriz base Fe, em que obteve-se no mínimo cinco pontos de calibração;
- desenvolver uma metodologia de cálculo de incerteza de medição do ensaio de EDXRF;
- calcular os parâmetros de validação do método analítico EDXRF: seletividade; linearidade e faixa de trabalho; LD e LQ; veracidade de medição (tendência, erro normalizado, *Z-score* e estudo comparativo entre os métodos EDXRF e outros métodos normalizados); e precisão (cálculos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade);
- revisar o procedimento técnico de ensaio de determinação de metais por FRX.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de ensaio não destrutivo, que permite identificar quais elementos estão presentes no material analisado e determinar as suas concentrações. A análise XRF é baseada na medida das intensidades – número de raios X característicos detectados por unidade de tempo [9].

Os raios X, detectados pela primeira vez por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda (λ) de 80 nm (cerca de 15 eV) até cerca de 0,001 nm (cerca de 1,2 MeV) [10] e podem ser produzidos quando elétrons são acelerados em direção a um alvo metálico [11]. O choque do feixe de elétrons, que saem do cátodo com energia de dezenas de keV contra o ânodo, produz dois tipos de raios X [11].

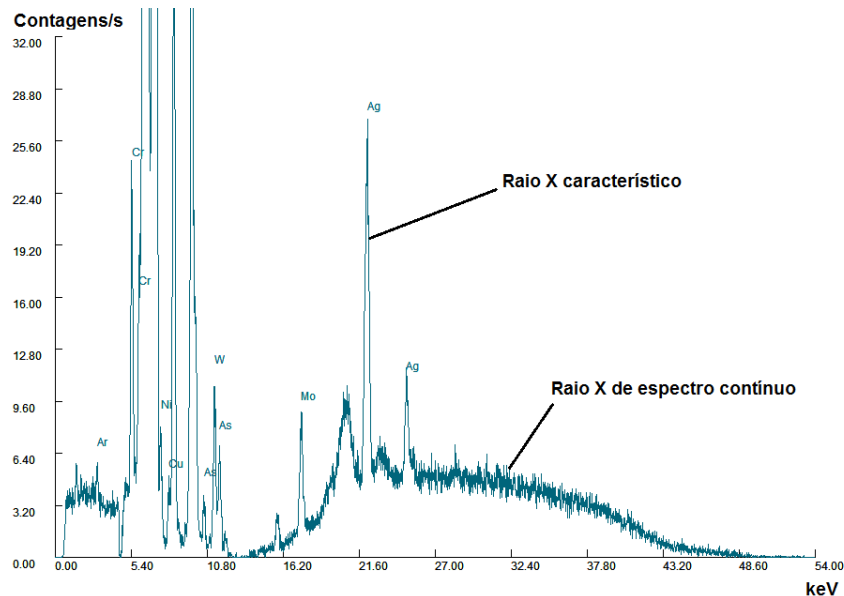
Um deles é o “raio X de espectro contínuo” conhecido como “*Bremsstrahlung*”, termo em alemão, produzido pela desaceleração de elétrons de alta energia através de colisões inelásticas com os elétrons dos átomos do alvo, onde o elétron pode sofrer uma série de colisões até perder toda sua energia, e, em cada colisão, libera a energia perdida na forma de fótons de radiação eletromagnética [12]. Segundo Callister e Rethwisch [13], fóton é a radiação eletromagnética vista a partir de uma perspectiva quântico-mecânica, na qual a radiação, em vez de consistir em ondas, é composta por pacotes de energia.

O outro tipo é o “raio X característico” oriundo das transições de elétrons entre as camadas eletrônicas internas do átomo, que é uma linha característica que pode ser atribuída inequivocamente aos elementos [10], também conhecido como “impressão digital do átomo” e possui uma energia de ligação dos elétrons ao núcleo dependente do peso atômico do elemento [12]. Esta é a base do método de análise por fluorescência de raios X, onde há a emissão de uma série de fótons com comprimentos de onda característicos de cada átomo [12].

A Figura 1 mostra o espectro de radiação, em uma amostra de aço-liga de baixo tungstênio, com os dois tipos de raios X, usando o espectrômetro XRF NITON.

Os raios X, ao interagirem com a matéria, causam a emissão de outros raios X, que são característicos dos elementos presentes no material que está sendo irradiado. A razão pela qual essa radiação característica é produzida é causada pela própria natureza dos próprios átomos [14]. Os elétrons que circundam o núcleo estão localizados em orbitais quantificados com níveis de energia variáveis, referidos em XRF como “camadas”. Essas “camadas” são únicas para cada elemento e são identificados pela série de letras K, L, M, etc., onde K é o mais próximo do núcleo, L é o segundo mais próximo do núcleo e assim por diante. Essas letras também podem ser referidas como o número quântico principal n , onde K é $n = 1$, L é $n = 2$ e M é $n = 3$ [14].

Figura 1 – Raio X de espectro contínuo e raio X característico

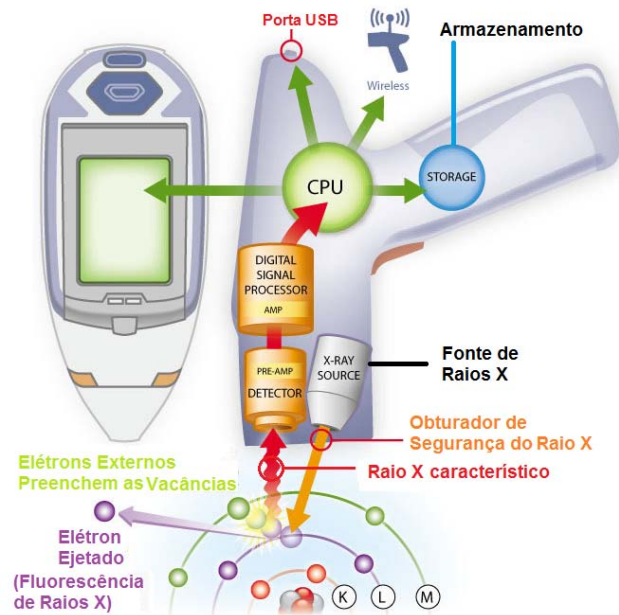


Fonte: Obtido pelo autor com o espectrômetro NITON.

Quando os raios X entram em um átomo, existe a chance de interagirem com os elétrons que cercam o núcleo e fornecerem energia suficiente, através de fótons primários dos raios X, para provocar a ejeção (perda) de um elétron interno, fenômeno conhecido como fluorescência de raios X (ver Figura 2). Esta vacância na camada eletrônica é preenchida por um elétron de uma das outras camadas externas, em um processo em cascata. À medida que os elétrons se movem de uma camada para outra, eles liberam seu excesso de energia sob a forma de raios X característicos (fótons secundários), que são detectados pelo instrumento [13,14]. Quando ocorre transição eletrônica (decaimento) dos elétrons das camadas L e M para a camada K, ocorre o espectro de emissão da série K (radiações características $K\alpha$, $K\beta$). O espectro de emissão da série L ocorre quando há transição de elétrons das camadas M e N para a camada L (radiações características $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ e outras). Os espectros de emissão das outras séries M e N ocorrem de forma similar [15]. A Figura 3 mostra as radiações características $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ em um átomo.

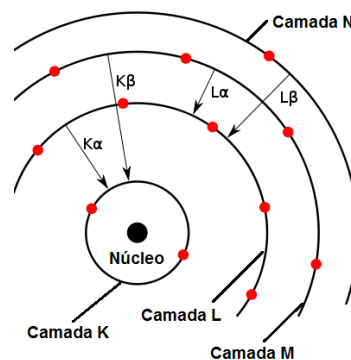
A Figura 2 mostra um diagrama de funcionamento de um instrumento portátil XRF, onde um tubo de raios X em miniatura fornece a radiação primária, que é usada para excitar os átomos na amostra. Os raios X fluorescentes característicos dos elementos presentes na amostra, entram no detector do instrumento, que registra os eventos individuais de raios X e envia estes impulsos eletrônicos para o pré-amplificador (PRE-AMP). O pré-amplificador amplifica e diferencia o sinal e o envia para o processador de sinal digital (DSP) que forma e produz o espectro. A unidade de processamento central (CPU) é usada para armazenar os algoritmos, para calcular a concentração dos elementos presentes e para direcionar os resultados finais para armazenamento, transmissão de dados e exibição na tela [14].

Figura 2 – Diagrama de funcionamento de um instrumento portátil XRF



Fonte: Adaptado de Thermo Fisher Scientific (2010, p. 625) [14].

Figura 3 – Radiações características $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ em um átomo



Fonte: Adaptado de Takimi (2016) [12].

Atualmente, a detecção dos raios X fluorescentes característicos pode ser feita utilizando diferentes métodos de detecção que geram métodos analíticos específicos, como por exemplo: fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF); fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF); fluorescência de raios X com reflexão total (TRXRF); fluorescência de raios X induzida por radiação síncrotron (RXRF); fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF). Nesta dissertação terá ênfase a análise dos métodos analíticos EDXRF e WDXRF.

3.1.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)

A EDXRF é uma técnica analítica não destrutiva que possibilita a determinação multielementar e simultânea dos elementos da amostra, juntamente com a facilidade de ter resultados imediatos [9,15,16,17].

O termo “dispersão de energia” refere-se à técnica de detecção dos raios X emitidos, que é efetuada por um detector que gera um espectro de intensidade em função da energia. A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra [17]. Contadores proporcionais ou vários tipos de detectores de estado sólido, como: Si(PIN); Si(Li); Ge(Li); *Silicon Drift Detector* (SDD); HgI₂; CZT, são usados como detectores [16,18]. A Figura 2 mostra um diagrama de funcionamento de um analisador EDXRF.

Em teoria, a técnica pode medir quase todos os elementos da tabela periódica. No entanto, como medições com EDXRF são normalmente realizadas no ar, ocorre uma atenuação severa dos raios X de fluorescência de baixa energia, a menos que precauções especiais sejam tomadas. Dessa forma existe uma limitação quanto à detecção de elementos leves [16]. O espectrômetro EDXRF NITON com detector GOLDD (*Geometrically Optimized Large area Drift Detector*), usado no trabalho de campo desta dissertação, é um instrumento que não consegue analisar elementos mais leves do que o magnésio (número atômico 12). Este NITON pode fazer medições desde 10 ppm (0,001 % m/m) até 100 % m/m do analito.

Cabe ressaltar que esta técnica requer a construção de curvas de calibração com materiais de referência certificados (MRCs) para cada elemento presente na amostra. Isto porque ela é uma técnica comparativa que relaciona a intensidade dos raios X característicos com a concentração do elemento. Devido ao efeito matriz, deve-se empregar MRCs com a mesma matriz base da amostra [9,10,12,15,17] O efeito matriz (Figura 4), conhecido também como efeito interelementos, é causado por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos que compõem a matriz amostral [19].

Figura 4 – Efeito matriz



Fonte: Adaptado de Takimi (2016) [12].

3.1.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimentos de Onda (WDXRF)

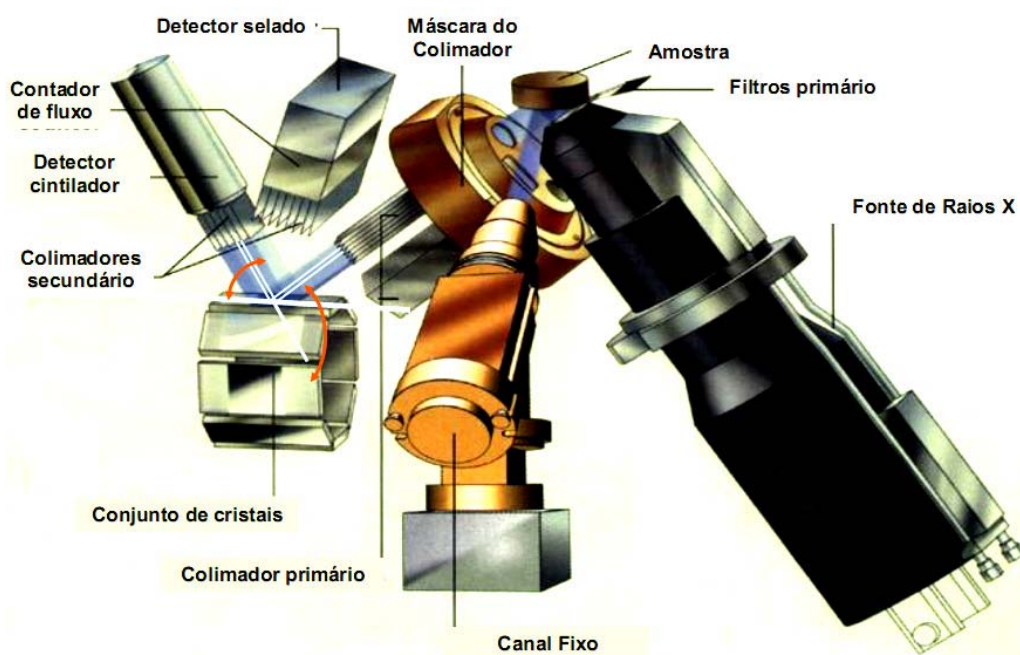
O WDXRF é o método que utiliza a difração de Bragg de cristal único ou multicamadas sintéticas para dispersar raios X característicos, o que justifica a terminologia “dispersão por comprimento de onda”. Estes raios X característicos são selecionados pelo cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda. O equipamento necessita de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector, o que encarece o sistema, mas desta forma o detector recebe somente um determinado comprimento de onda por vez [9,10,12,15,17].

A Equação 1 descreve a lei de Bragg, onde n é a ordem de reflexão (qualquer número inteiro 1, 2, 3,...), λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é o espaçamento interatômico e θ é o ângulo de incidência [9,10,13].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Pela análise da Equação 1 pode-se observar que haverá uma maior resolução de comprimento de onda quando se escolhe um menor valor $2d$ do cristal. Há vários tipos de cristais usados nos espectrômetros WDXRF e sua escolha depende da resolução ou refletividade desejada [10]. O detector mais comum é o contador de cintilação NaI(Tl), ou seja, contador de fótons de raios X, por causa da facilidade de manipulação, baixo nível de ruído e alta taxa de contagem [10]. Existem outros detectores como o detector proporcional. Segundo Nascimento [9], o detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia (na faixa de 1 a 15 keV), onde tem uma alta eficiência de detecção, enquanto que o cristal cintilador NaI(Tl) é utilizado para raios X de alta energia (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção nesta faixa.

Figura 5 – Diagrama representativo de um espectrômetro WDXRF



Fonte: Santos (2012, p. 45) [17].

Existem três tipos de espectrômetros WDXRF: o seqüencial, o simultâneo e o cristal duplo [10]. O seqüencial tem um sistema ótico de feixe paralelo único. Isso dispersa os raios X seqüencialmente girando o cristal e o detector, mantendo esses ângulos de rotação como θ e 2θ , respectivamente. O simultâneo tem um número múltiplo de sistemas óticos convergentes, uma para cada linha de raios X a ser analisada. Cada sistema ótico pode detectar um certo comprimento de onda de raios X. O cristal duplo foi projetado para quando um único cristal for insuficiente para conseguir uma resolução de comprimento de onda desejada [10]. A Figura 5 mostra um diagrama representativo de um espectrômetro WDXRF de sistema simultâneo e seqüencial no mesmo equipamento.

Esta técnica também requer a construção de curvas de calibração com materiais de referência certificados (MRCs) para cada elemento presente na amostra, como na técnica EDXRF. Isto porque ela também é uma técnica comparativa que relaciona a intensidade dos raios X característicos com a concentração do elemento. Devido ao efeito matriz, deve-se empregar MRCs com a mesma matriz base da amostra [9,10 ,12,15,17].

3.1.3 Diferenças Entre os Métodos EDXRF e WDXRF

A diferença mais acentuada entre os métodos está na forma de detecção dos raios X característicos, pois os dois métodos baseiam-se na técnica de fluorescência de raios X (FRX). Inclusive a diferenciação na designação do método é feita devido a isso, um método tem a detecção por dispersão de energia (ED) e o outro por dispersão de comprimento de onda (WD). Enquanto o método ED utiliza um único detector multielementar, ou seja, que capta todos os raios X característicos dos elementos da amostra ao mesmo tempo, o método WD utiliza um cristal difrator e um detector, com movimentos angulares pequenos ($0,001^\circ$) e sincronizados, onde os raios X característicos individuais de cada elemento na amostra são detectados individualmente. Em função disso existem diferenças técnicas muito significativas entre os métodos descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Diferenças entre os métodos EDXRF e WDXRF

Característica	Método EDXRF	Método WDXRF
Resolução	Para alguns elementos pode ter uma resolução de 0,001 % m/m (10 ppm).	Melhor que o EDXRF, pode ter uma resolução de até 0,0001 % m/m (1 ppm).
LD	Em alguns elementos o LD é comparável ao WDXRF.	Menores LD do que o EDXRF, principalmente elementos mais leves que S (Nº 16).
Faixa de Elementos	Na (Nº 11)* até U (Nº 92). Mas não cobre toda faixa com um único detector.	Be (Nº 4) até U (Nº 92).
Exatidão	Em alguns elementos a exatidão é comparável ao WDXRF.	Alta exatidão.
Operação	Mais fácil de operar, resultado direto na tela.	Operação mais complexa.
Limite de Tamanho da Amostra	Alta sensibilidade para pequenas quantidades de amostra ou áreas pequenas.	Não adequado para pequenas quantidades ou áreas pequenas.
Tempo de Operação	Medidas podem ser feitas em menos de 30 s.	Maior que o EDXRF, superior a 30s.
Dimensões e peso	Sistema portátil, compacto e leve. Volume < 0,006 m ³ e peso < 8 kg.	Equipamento grande (volume > 1 m ³) e pesado (> 750 kg).
Utilização	Em campo ou laboratório.	Somente laboratório.
Alimentação de Energia	Bateria recarregável em 110 V ou 220 V.	Requer circuito especial de instalação elétrica, consome até 8 kVA.
Sistema de Refrigeração	Interno e eletrônico (célula de Peltier).	Circulação de água.
Preço	Mais baratos (US\$10mil a US\$30mil).	Mais caros (US\$60mil a US\$120mil).

*Nº: número atômico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 AÇOS

Aços são ligas de ferro e carbono, contendo teoricamente entre 0,05 e 2,00 % de carbono (C), podendo ser classificados em aços-carbono ou aços-liga [2,13].

O *American Iron and Steel Institute* (AISI), citado pela ASM [1], define aço-carbono da seguinte forma: “o aço é considerado aço-carbono quando nenhum conteúdo mínimo é especificado ou exigido para cromo, cobalto, nióbio, molibdênio, níquel, titânio, tungstênio, vanádio ou zircônio ou qualquer outro elemento a ser adicionado para obter um efeito de liga desejado; quando o mínimo especificado para o cobre não excede 0,40 %; ou quando o conteúdo máximo especificado para qualquer um dos seguintes elementos não excede as porcentagens observadas: manganês 1,65 %, silício 0,60 %, cobre 0,60 %.”

O aço-carbono é o material metálico utilizado em mais de 90 % das aplicações mundiais de produtos de metal. Isso porque ele pode ser fabricado de forma relativamente barata, levando em consideração sua resistência mecânica, fácil conformação mecânica, disponibilidade em diversos formatos e especificações precisas [1,2,20]. Segundo ASM [1], o aço-carbono pode ser classificado em: aço de baixo carbono (< 0,30 % C); aço de médio carbono (0,30 - 0,60 % C); aço de alto carbono (0,60 – 1,00 % C) e aço de ultra-alto carbono (1,25 – 2,00 % C).

Os aços-liga são aços que possuem qualquer quantidade de outros elementos em concentrações específicas, além dos que entram, normalmente, na composição química dos aços-carbono [1,2,13]. Os aços-liga podem ser classificados em: aços de baixa liga (≤ 8 % de elementos de liga) e aços de alta liga (> 8 % de elementos de liga) [1]. Dentre os aços de alta liga, destacam-se os chamados “aços inoxidáveis” que contêm entre 12 e 26 % Cr, até 22 % Ni, e frequentemente, pequenas quantidades de outros elementos de liga [2].

Portanto, o controle da composição química dos aços-carbono e aços-liga é fundamental para poder classificá-los ou atribuir designações padronizadas a eles. As análises químicas dos aços são geralmente realizadas por métodos de via úmida ou espectrométricos. Normalmente os seguintes elementos são monitorados: carbono, manganês, fósforo, enxofre, silício, cobre, chumbo, cobalto, boro, cromo, níquel, molibdênio, nióbio, alumínio, titânio, tungstênio, vanádio e zircônio [1,2].

3.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS

O desenvolvimento e validação de métodos analíticos é um procedimento necessário quando:

- um método não normalizado é utilizado por um laboratório de ensaios;
- métodos são criados/desenvolvidos pelo próprio laboratório;

- métodos normalizados são usados fora dos escopos para os quais foram concebidos;
- há ampliações e modificações de métodos normalizados.

A validação de métodos também é um requisito específico da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [21] que determina os requisitos gerais para a competência dos laboratórios de ensaio e calibração. O objetivo da validação é demonstrar que o método analítico, nas condições em que é executado, produz resultados com a exatidão requerida [7,8]. No Brasil, dois documentos orientam os laboratórios na tarefa de validar um método não normalizado e na escolha dos parâmetros de desempenho que devem ser validados: DOQ-CGCRE-08 – Orientação sobre validação de métodos analíticos [7] e *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* [8].

Na validação de métodos alguns parâmetros de desempenho necessitam ser validados, de acordo com o tipo de ensaio que é realizado, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de desempenho conforme o tipo de ensaio

Parâmetro	Ensaio Qualitativo	Ensaio Quantitativo
Seletividade	√	√
LD e LQ	√	√
Faixa de Trabalho e Linearidade	-	√
Veracidade de Medição (Tendência, Erro Normalizado, Z-score e Estudo Comparativo Entre Métodos)	-	√
Precisão de Medição (Repetibilidade, Precisão Intermediária e Reprodutibilidade)	-	√
Incerteza de Medição	-	√

Fonte: Adaptado de INMETRO (2016, p. 7) [7] e Magnusson e Örnemark (2014, p. 14) [8].

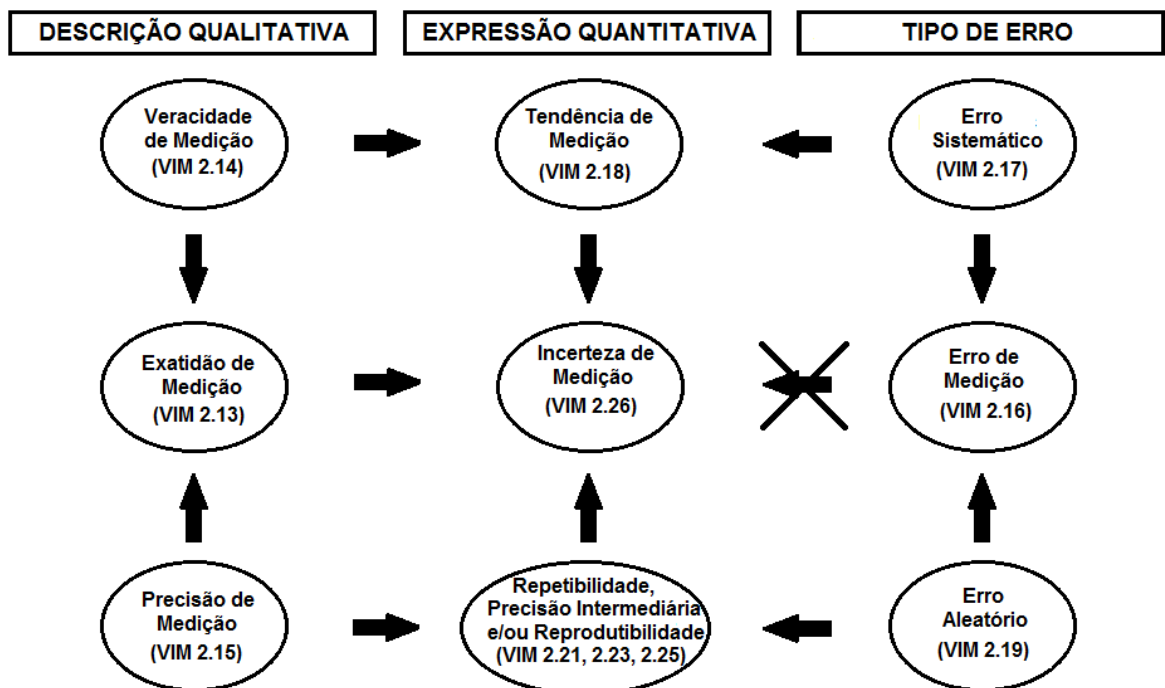
Os termos descritos na Tabela 2 devem ser explicados e as suas relações detalhadas no contexto da validação de métodos para que não haja dúvidas em suas interpretações. Pois quando se realiza a validação de um método busca-se obter veracidade de medição (VIM 2.14) e precisão de medição (VIM 2.15), ou seja, exatidão de medição (VIM 2.13) [22]. Mas estes termos, descritos pelo Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), refletem apenas uma descrição qualitativa [8], pois não são grandezas e, portanto, não lhes são atribuídos valores numéricos [22]. Dessa forma, na prática, a veracidade de medição é expressa de forma quantitativa pela tendência de medição (VIM 2.18) [8,22]. Enquanto que a precisão de medição é geralmente expressa numericamente por características como o desvio padrão, a variância ou o coeficiente de variação, sob condições especificadas de medição [22]. As “condições especificadas” podem ser, por exemplo, condições de repetibilidade, condições de precisão intermediária ou condições de reprodutibilidade. A portaria do INMETRO [23], de março de 1995, definia, anteriormente, o que hoje é veracidade de medição como sendo

exatidão de medição. E, portanto, esta troca de conceitos e definições gera bastante confusão no meio científico, ou seja, na portaria de 1995 [23] tinha-se “precisão + exatidão = acurácia” e no VIM de 2012 [22] tem-se “precisão + veracidade = exatidão”.

Também se pode analisar a medição através dos tipos de erros de medição, pois toda medição feita com um método de medição é afetada por perturbações ou interferências de cinco fatores metrológicos: amostra, instrumento de medição, usuário, condições ambientais e o próprio método de medição [24,25]. Essas condições levam a conclusão de que nenhuma medição é 100 % exata, ou seja, isenta de erros. Tradicionalmente, o erro de medição (VIM 2.16) é composto pelo erro aleatório (VIM 2.19) e pelo erro sistemático (VIM 2.17) [5,22]. Segundo o Guia para Expressão da Incerteza de Medição (GUM 2008), o erro aleatório origina-se de variações temporais ou espaciais, estocásticas ou imprevisíveis, de grandezas de influência e que são a causa de variações em observações repetidas do mensurando [5]. O erro sistemático, normalmente, não é constante ao longo de todo o intervalo de indicações do instrumento e, portanto, para cada valor específico, dentro do intervalo de indicações, pode haver um valor diferente de erro sistemático.

A Figura 6, adaptada deENZWEILER e VENDEMIATTO [26], ilustra a associação entre estes termos descritos no VIM com a incerteza de medição. Uma análise desta figura revela como todos estes componentes podem nos levar a identificar os componentes de incerteza. Vale ressaltar que erro e incerteza não são sinônimos e um termo não deve ser confundido com o outro [5]. Pois erro determina um valor único enquanto que incerteza determina a faixa de valores possíveis que podem ser atribuídos ao mensurando.

Figura 6 – Terminologias do VIM associadas com a incerteza de medição



Fonte: Adaptado deENZWEILER e VENDEMIATTO (2013, p. 154) [26].

3.3.1 Seletividade

Seletividade de um método se refere à capacidade do mesmo em poder quantificar um analito específico na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material potencialmente interferente na amostra [7,8,27]. Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo [7]. É, portanto, propriedade de metodologias analíticas (não de resultados analíticos), mas freqüentemente também é usado como um atributo de reagentes, instrumentos ou medidas [28]. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a tendência e a precisão estarão seriamente comprometidas [7].

Tabela 3 – Avaliação da seletividade

O Que Fazer	O Que Calcular / Determinar a Partir dos Dados	Comentários
Fazer a análise das amostras e MRs pelo método em estudo e outros métodos validados.	Habilidade do método em estudo de identificar e dosar o analito na presença de interferentes.	Evidências necessárias para dar suporte e gerar confiabilidade suficiente.
Analisar amostras contendo vários possíveis interferentes na presença do analito de interesse.	Examinar o efeito dos interferentes. A presença do interferente inibe a detecção ou quantificação do analito de interesse?	Se os interferentes alteram os resultados, será necessário aperfeiçoar o método em estudo.

Fonte: Adaptado de INMETRO (2016, p. 7) [7] e Magnusson e Örnemark (2014, p. 14) [8].

3.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

De acordo com Magnusson e Örnemark [8], quando as medições são feitas em baixas concentrações, existem três conceitos gerais a considerar. Primeiro, pode ser necessário estabelecer um valor que indica um nível de analito significativamente diferente de zero, este conceito é conhecido como “valor crítico” ou “limite de decisão”. Em segundo lugar, é importante conhecer a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método com um nível de confiança especificado. Termos como “limite de detecção” ou “valor mínimo detectável” são usados para esse conceito. Em terceiro lugar, também é importante estabelecer o nível mais baixo no qual o desempenho é aceitável para uma aplicação específica. Este terceiro conceito é geralmente conhecido como “limite de quantificação”.

Portanto, LD é a menor quantidade de analito em amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada nas condições estabelecidas para o teste; LQ é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e veracidade de medição aceitáveis, isto é, com exatidão [7,8,29].

LD e LQ são normalmente calculados multiplicando um desvio padrão (s'_0) por um fator adequado. É importante que este desvio padrão seja representativo da precisão obtida para amostras de teste típicas, e que medições replicadas suficientes são feitas para dar uma estimativa confiável [8,29].

Segundo Magnusson e Örnemark [8], as seguintes questões devem ser consideradas na determinação de LD e LQ de um experimento usando replicação simples.

1 - Amostras adequadas para estimar LD e LQ: As amostras utilizadas devem ser preferencialmente a) branco de amostra, isto é, matrizes que não contenham o analito detectável, ou b) amostras de teste com concentrações de analito próximas ou abaixo do LD esperado.

2 – Cobertura do escopo do método: Para métodos com escopo que abrange matrizes diferentes, pode ser necessário determinar o desvio padrão de cada matriz separadamente.

3 – Garantia de uma replicação representativa: o desvio padrão (s_0) deve ser representativo do desempenho do método utilizado no laboratório, ou seja, o desvio padrão deve ser calculado com base nos resultados do teste, onde as análises são realizadas exatamente de acordo com todo o procedimento de medição documentado, incluindo qualquer etapa de preparação da amostra.

4 – Condições de medição: o desvio padrão (s_0) é normalmente obtido em condições de repetibilidade. Embora, uma estimativa mais confiável dele possa ser obtida a partir do uso de uma condição de precisão intermediária.

5 - Número de observações: o número de replicatas (n) deve ser suficiente para obter uma estimativa adequada de s_0 . Entre 6 e 15 replicatas são consideradas necessárias; 10 replicatas são frequentemente recomendadas em procedimentos de validação.

6 – Cálculo do desvio padrão das médias: o desvio padrão das médias (s'_0) é baseado em um desvio padrão para resultados próximos a zero de analito (s_0) com um número “ n ” de replicatas, calculado pela aplicação do teorema do limite central (Equação 2).

$$s'_0 = s_0/\sqrt{n} \quad \text{Equação 2}$$

O LD pode ser estimado pela Equação 3, conforme Tabela 4 [8,29].

$$LD = 3 \cdot s'_0 \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 4 – Estimativa de LD

O Que Fazer	Quantas Vezes	O Que Calcular / Determinar a Partir dos Dados
a) Medições replicadas de brancos de amostra, ou seja, matrizes não contendo o analito detectável. ou Medições replicadas de amostras de teste com baixa concentração do analito detectável.	10	Calcular o desvio padrão (s_0) dos resultados. Calcular (s'_0) pela Equação 2. Calcular LD como:
b) Medições replicadas de brancos de reagente. ou Medições replicadas de brancos de reagentes adicionados com baixa concentração do analito detectável.	10	$LD = 3 \cdot s'_0$

Fonte: Adaptado de Magnusson e Örnemark (2014, p. 24) [8].

O LQ pode ser calculado pela Equação 4, onde o fator de multiplicação (k_Q) é usualmente 10, mas valores como 5 ou 6 também são usados [8,30,29].

$$LQ = k_Q \cdot s_0' \quad \text{Equação 4}$$

3.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho

Segundo Albano e Raya-Rodriguez [30], a linearidade de um método analítico quantitativo é a capacidade do mesmo em demonstrar que os resultados obtidos são proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado.

Para o espectrômetro NITON, segundo o manual do instrumento [14] a linearidade pode ser determinada pelo uso da regressão linear simples que relaciona duas variáveis, uma variável X (% m/m indicada pelo espectrômetro) e uma variável Y (% m/m de cada MRC), através de uma equação linear (Equação 5). Onde a é a interceptação do eixo e b é o coeficiente angular ou sensibilidade analítica [14]. Vale ressaltar que esta metodologia, na literatura, normalmente é inversa, onde a variável X é a concentração do padrão e Y é a resposta medida (sinal instrumental) [7,8,30,31,32]. O cálculo da equação linear deve ser feito com no mínimo cinco pares (X,Y) de pontos [30].

$$Y = a + b \cdot X \quad \text{Equação 5}$$

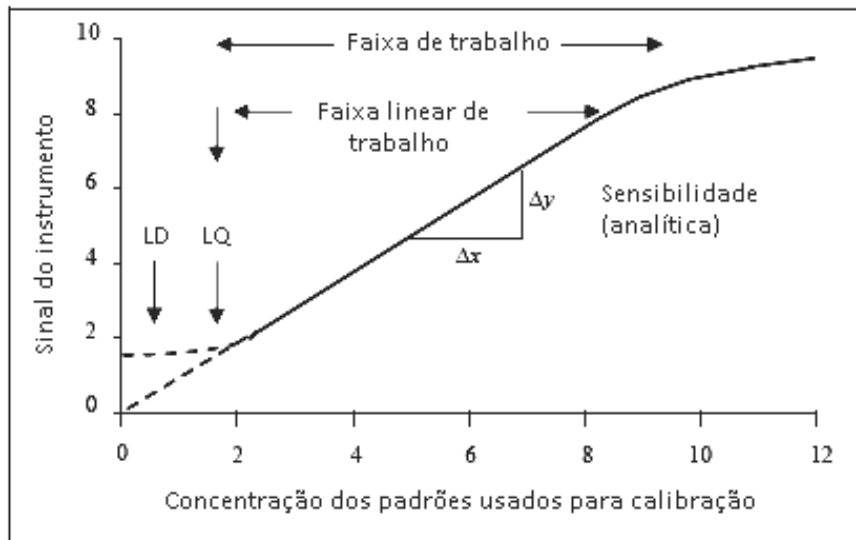
Uma forma de verificar se a equação linear calculada se ajusta bem aos dados observados é calcular o coeficiente de determinação (R^2). O coeficiente de determinação indica o percentual da variabilidade de Y que é explicado pelo modelo de regressão em função de X [33], ou seja, um R^2 de 0,9999 indica que 99,99% dos valores observados são explicados pela aplicação da equação linear. Geralmente, para dados espectrométricos, um valor de R^2 maior que 0,98 indica um bom ajuste dos dados à equação linear calculada [34].

A faixa de trabalho de um procedimento analítico é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra, para o qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade [7]. Também se pode dizer que a faixa de trabalho é o intervalo no qual o método fornece resultados com um nível aceitável de incerteza [8]. No limite inferior da faixa de trabalho, o fator limitante é o valor do limite de quantificação (LQ) [7,8]. O limite superior da faixa de trabalho é delimitado por concentrações em que anomalias significativas na sensibilidade analítica são observadas. Muitas vezes o fator limitante do limite superior é o valor mais alto da concentração padrão do analito, que determinou a equação linear ou a curva de calibração. Dentro da faixa de trabalho pode-se definir a faixa linear de trabalho onde os resultados obtidos com o método são proporcionais à concentração do analito [7]. A Figura 7 mostra um exemplo típico de uma curva analítica com a identificação dos parâmetros de desempenho.

Após definir no mínimo cinco pontos de calibração do analito calculam-se os coeficientes do modelo de regressão linear simples, os resíduos (resíduo é a diferença entre o valor observado e o valor calculado pela equação da reta de regressão para cada valor de X) e o coeficiente de correlação linear (r) ou R^2 . O coeficiente r ou R^2 é um bom indicativo do quanto a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático, porém não é

conclusivo. Desse modo, devem ser avaliados os resíduos para verificar essa adequação. Os resíduos devem ser representados graficamente e observado se há comportamento aleatório. Caso se observe alguma tendência no gráfico de resíduos, pode haver indício de que o modelo linear seja inadequado [7].

Figura 7 – Exemplo típico de uma curva analítica com a identificação dos parâmetros de desempenho



Fonte: INMETRO (2016, p. 10) [7] e Magnusson e Örnemark (2014, p. 28) [8].

3.3.4 Veracidade de Medição (Tendência, Erro Normalizado, Z-score e Comparação com Método de Referência)

O INMETRO [7] e Magnusson e Örnemark [8] descrevem que os processos normalmente utilizados para avaliar a veracidade de medição (até o VIM 2012 era exatidão) ou tendência de um método são, entre outros: uso de materiais de referência certificados, participação em comparações interlaboratoriais, comparação com método de referência (ou método validado) e realização de ensaios de recuperação. O ensaio de recuperação é o único que não é viável de ser aplicado ao método EDXRF, pois não é possível adicionar pequenas quantidades de analito nas amostras de aço.

A tendência pode ser expressa, em termos absolutos, pela Equação 6 e em termos relativos pela Equação 7 [8].

$$b = \bar{x} - \bar{x}_{ref} \quad \text{Equação 6}$$

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{ref}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo b a tendência de medição, \bar{x} a média das medições e \bar{x}_{ref} o valor médio de referência do MRC.

A tendência deve ser corrigida ou demonstrada ser desprezível, mas em ambos os casos, a incerteza associada à determinação da tendência permanece como um componente

essencial da incerteza global. A veracidade de medição é expressa numericamente por meio da tendência. O cálculo de tendência deve ser feito com no mínimo 10 replicatas.

Um modo de avaliar a veracidade de medição do método é por meio do cálculo do erro normalizado (E_n), com o uso de MRCs, conforme a Equação 8. Se $|E_n| \leq 1$, considera-se que o resultado do laboratório é adequado [7].

$$E_n = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \text{ ou } E_n = \frac{b}{\sqrt{U_{lab}^2 + (2 \times s_{ref})^2}} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo U_{lab} a incerteza de medição expandida obtida pelo laboratório, U_{ref} a incerteza de medição expandida do MRC e s_{ref} o desvio padrão do certificado de calibração ou do ensaio de proficiência do material. No caso de não ter o valor de U_{ref} utiliza-se o valor de s_{ref} multiplicado por dois.

Já a participação em comparações interlaboratoriais pode ser analisada pelo cálculo de *Z-score* ou índice Z (Equação 9) [7].

$$Z = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{s_{ref}} \quad \text{Equação 9}$$

A avaliação é feita com o seguinte critério de decisão, de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17043 [35]:

$|Z| \leq 2 \Rightarrow$ resultado satisfatório;

$2 < |Z| < 3 \Rightarrow$ resultado questionável;

$|Z| \geq 3 \Rightarrow$ resultado insatisfatório.

A análise da veracidade de medição usando a comparação com método de referência consiste na comparação dos resultados obtidos utilizando um método a ser validado com os resultados conseguidos por meio de um método de referência validado. O objetivo é estudar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos, ou seja, avaliar a veracidade do método em processo de validação com o de referência. As análises são efetuadas em replicatas, utilizando os dois métodos, em separado, sobre as mesmas amostras, em toda faixa de concentração em que se pretende validar o método. Existem várias técnicas para comparar os resultados obtidos por dois métodos de ensaio, entre as quais: testes de hipótese e planejamento de experimentos [7].

3.3.5 Precisão (Repetibilidade, Precisão Intermediária e Reprodutibilidade)

A precisão, normalmente, é determinada por meio da repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão e/ou coeficiente de variação. O coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado pela Equação 10 [7].

$$CV \text{ ou } DPR = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Sendo s o desvio padrão e \bar{x} a média das medições.

O VIM [22] descreve a repetibilidade como a precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo. A repetibilidade pode ser expressa, quantitativamente, em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito ao branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho [7,36].

As repetições devem ser independentes, ou seja, incluir todas as etapas de preparo do processo de medição. Para avaliar a repetibilidade do método, o número mínimo de replicatas para cada nível de concentração varia de acordo com diferentes documentos de validação, mas tipicamente são entre 6 e 15 por material usado no estudo. Considerando-se a dificuldade de estimar um desvio padrão confiável a partir de poucas repetições, é admissível que os valores calculados a partir de vários pequenos grupos de repetições possam ser agrupados para se obter estimativas com números suficientes de graus de liberdade. É importante testar as concentrações: baixa, média e alta da faixa de trabalho [7,36].

Os critérios de aceitação da repetibilidade são descritos por AOAC [37] e especificados na Tabela 5, onde DPR_r é o desvio padrão relativo de repetibilidade.

Tabela 5 – Critérios de aceitação para repetibilidade

Analito (% m/m)	Fração Mássica (C)	Unidade	DPR_r (%)
100	1	100 % m/m ¹	1,3
10	10 ⁻¹	10 % m/m	1,9
1	10 ⁻²	1 % m/m	2,7
0,1	10 ⁻³	0,1 % m/m	3,7
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	5,3
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	11

Fonte: AOAC (2012, p. 9) [37].

A precisão intermediária de medição é calculada com um conjunto de condições: mesmo procedimento de medição, mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, com outros fatores variáveis [22]. Segundo ISO [38], os quatro fatores que mais comumente influenciam as medições e são os fatores variáveis:

- tempo (T) – se o intervalo de tempo entre as medições sucessivas é longo ou curto;
- calibração (C) – se o mesmo equipamento é ou não recalibrado entre os grupos sucessivos de medições;
- equipamento (E) – se o mesmo equipamento ou equipamentos diferentes (ou o mesmo ou diferentes lotes de reagentes) são usados nas medições;

- operador (O) – se os mesmos ou diferentes operadores realizam as medições.

Diferentes condições de precisão intermediária levam a diferentes desvios padrão de precisão intermediária simbolizado por $s_I(\)$, onde as condições específicas são listadas entre parênteses. Por exemplo, $s_I(TO)$ é o desvio padrão de precisão intermediária com diferentes tempos (T) e diferentes operadores (O). As condições diferentes (M fatores diferentes) podem ser: $M = 1$, $M = 2$, $M = 3$ ou $M = 4$ [38]. A estimativa do desvio padrão de precisão intermediária com M fatores diferentes, $s_I(\)$, é dada pela Equação 11.

$$s_I(\) = \sqrt{\frac{1}{t(m-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^m (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad \text{Equação 11}$$

Sendo t o total de amostras ensaiadas (não confundir com o t de Student), m o total de ensaios efetuados por amostra, j o número da amostra, k o número do ensaio da amostra, y_{jk} o valor do resultado k para a amostra j e \bar{y}_j representa a média aritmética dos resultados da amostra j [7,38].

O desvio padrão da precisão intermediária é a dispersão mais realista do método, podendo ser usado para cálculo de incerteza de medição [7]. É recomendado que o valor da expressão “ $t(m-1)$ ”, seja, pelo menos, igual a 15.

A reprodutibilidade é a precisão de medição sob um conjunto de condições de reprodutibilidade, que inclui: diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares. Os diferentes sistemas de medição podem utilizar procedimentos de medição diferentes [22]. A reprodutibilidade somente pode ser obtida através de uma comparação interlaboratorial [7,39].

Os critérios de aceitação da reprodutibilidade estão descritos por AOAC [37] e especificados na Tabela 6, onde DPR_R é o desvio padrão relativo de reprodutibilidade.

Tabela 6 – Critérios de aceitação para reprodutibilidade

Analito (% m/m)	Fração Mássica (C)	Unidade	DPR_R (%)
100	1	100 % m/m	2
10	10^{-1}	10 % m/m	3
1	10^{-2}	1 % m/m	4
0,1	10^{-3}	0,1 % m/m	6
0,01	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	8
0,001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	11
0,0001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	16

Fonte: AOAC (2012, p. 9) [37].

3.4 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

A declaração do resultado de uma medição somente é completa se ela contiver tanto o valor atribuído ao mensurando quanto a incerteza de medição associada a esse valor, declara a norma NIT-DICLA-021 [40].

Considerando que o objetivo da medição é obter uma expressão do resultado de medição (RM) do mensurando Y , normalmente utiliza-se a média (\bar{x}) e a incerteza de medição expandida (U) para expressar o RM (Equação 12). [5,6,30,31,36,40,41]

$$RM = \bar{x} \pm U \quad \text{Equação 12}$$

Dessa forma, reconhece-se que uma declaração do resultado de medição não está completa sem incluir uma informação da “exatidão” ou “incerteza” do resultado [5,6,30,31,36,40,41]. Vale ressaltar que a expressão da incerteza de medição deve ser feita com um ou dois algarismos significativos e que a estimativa do mensurando (\bar{x}) deve ser compatibilizada e arredondada com a incerteza de medição expandida (U) já arredondada [6].

3.4.1 Componentes da Incerteza de Medição

O cálculo da incerteza de medição começa pela análise das componentes da incerteza de medição: Tipo A e Tipo B [5,6,30,31,36,40,41]. A finalidade de classificação em Tipo A e Tipo B é indicar duas diferentes maneiras de avaliação das componentes de incerteza; isso não significa indicar que há qualquer diferença na natureza das componentes resultantes dos dois tipos de avaliação. Os dois tipos de avaliação são baseados na distribuição de probabilidade das componentes de incerteza e são quantificados pelo desvio padrão [5,6,30,31,36,40,41].

A fonte de incerteza Tipo A é uma componente avaliada de métodos estatísticos, aplicados para uma série de repetições, fundamentados em distribuições de frequência. Assim, para uma grandeza de entrada x_i determinada por n observações repetidas e independentes, a incerteza-padrão Tipo A é $u(x_i) = s(\bar{x}_i)$, com o desvio padrão experimental da média $s(\bar{x}_i)$ calculado de acordo com a Equação 13 e o desvio padrão amostral calculado pela Equação 14. Neste caso onde $u(x_i) = s(\bar{x}_i)$, os graus de liberdade são $\nu_i = n - 1$ [5,6,30,31,36,40,41].

$$u(x_i) = s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 13}$$

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 14}$$

As fontes de incerteza Tipo B são componentes que são avaliadas por outros métodos. O conjunto de informações pode incluir [5,6,30,31,36,40,41]:

- dados de medições anteriores;
- experiência ou conhecimento do comportamento e propriedades dos instrumentos e materiais relevantes;

- especificações do fabricante;
- dados provenientes de calibrações e outros certificados;
- e incertezas atribuídas a dados de referência de manuais ou publicações.

Se a estimativa x_i é retirada de uma especificação do fabricante, certificado de calibração, manual, ou outras fontes e sua incerteza é dada como um múltiplo de um desvio padrão (distribuição normal), o desvio padrão estimado $u(x_i)$ deve ser considerado igual ao valor mencionado dividido pelo multiplicador.

Em outros casos, pode somente ser possível estimar os limites (abaixo e acima) para x_i , declarando que a probabilidade de um valor de x_i estar dentro da faixa a_- até a_+ para todas as finalidades práticas é igual a 1 e a probabilidade que X_i esteja fora dessa faixa é essencialmente 0. Se não há conhecimento específico sobre os possíveis valores de x_i , dentro da faixa, pode somente ser assumido que é igualmente provável para x_i estar em qualquer lugar dentro dele (uma distribuição uniforme dos possíveis valores). Para estas componentes Tipo B os graus de liberdade podem ser tomados como sendo $\nu_i = \infty$ [5,6,30,31,36,40,41].

Conforme o conhecimento da distribuição dos valores possíveis, em termos de probabilidade, pode-se utilizar as distribuições uniformes: retangular, triangular, em forma de U, entre outras.

Como o objetivo da incerteza de medição é combinar componentes Tipo A e Tipo B, toda incerteza padrão $u(x_i)$ de cada grandeza de entrada do modelo matemático da medição deve ser uma medida de dispersão equivalente a um desvio padrão [30,31]. Desta forma usa-se um divisor para transformar uma componente de incerteza em um desvio padrão (Tabela 7).

3.4.2 Cálculo da Incerteza Padrão Combinada

Após ter todas as componentes de incerteza (Tipo A e Tipo B) transformadas em incertezas padrão $u(x_i)$ podemos combiná-las através da Equação 15 e obter $u_c(y)$, a incerteza padrão combinada. A Equação 15 refere-se ao caso de grandezas de entrada não correlacionadas ou independentes [5,40].

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i)} \quad \text{Equação 15}$$

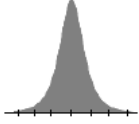
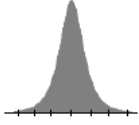
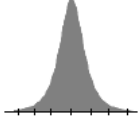




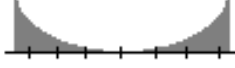
Sendo f a função do modelo matemático da medição.

3.4.3 Cálculo da Incerteza de Medição

A incerteza de medição ou incerteza expandida (U) é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada $u_c(y)$ por um fator de abrangência (k), conforme Equação 16 [5,40].

$$U = k \cdot u_c(y) \quad \text{Equação 16}$$

Tabela 7 – Transformação de componentes Tipo A e Tipo B em um desvio padrão

Componente de Incerteza	Estimativa	Divisor	Distribuição de Probabilidade
Desvio padrão das medições	$s(x_i)$	\sqrt{n}	 Distribuição-t
Incerteza herdada do certificado de calibração	U (incerteza declarada no certificado)	k (fator de abrangência) *Especificado no certificado de calibração	 Normal ou Distribuição-t
Precisão intermediária (calculada com a ISO 5725-3)	$s_l(\)$	\sqrt{t} (t é o número de amostras ensaiadas)	 Distribuição-t
Resolução digital do instrumento	Resolução	$\sqrt{12}$	 Uniforme Retangular
Erro de histerese do instrumento	Erro de histerese	$\sqrt{12}$	 Uniforme Retangular
Dilatação térmica	$\Delta L = L \cdot \alpha \cdot \Delta T$	$\sqrt{12}$	 Uniforme Retangular
Ajuste de sensibilidade do instrumento (<i>setpoint</i> feito numa escala analógica)	Sensibilidade do instrumento	$\sqrt{6}$	 Uniforme Triangular
Variação de temperatura na sala de medição	Exemplo: ± 2 °C Use o valor 2	$\sqrt{2}$	 Uniforme em Forma de U

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de $k = 2$ pode ser na maioria das vezes assumido, onde os graus de liberdade são grandes, para produzir um intervalo com um nível de confiança de aproximadamente 95 % [5].

Mas o valor de k pode ser calculado com precisão usando a Equação 17, através da distribuição-t bilateral e dos graus de liberdade efetivos (ν_{eff}), para obter um intervalo com um nível de confiança p [5,40].

$$k = t_p(\nu_{eff})$$

Equação 17

Os graus de liberdade efetivos v_{eff} são obtidos através da fórmula de Welch-Satterthwaite (Equação 18) [5,40].

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \text{ com } v_{eff} \leq \sum_{i=1}^N v_i \quad \text{Equação 18}$$

Pode-se obter através do valor de v_{eff} calculado, o fator de abrangência k , usando a Tabela 8, que é baseada na distribuição- t bilateral e avaliada para uma probabilidade de abrangência de 95,45 %. Se v_{eff} não for inteiro, o que é usualmente o caso, truncar v_{eff} para o próximo menor inteiro [40].

Tabela 8 – Valores de k para uma probabilidade de abrangência de 95,45 % segundo a distribuição- t bilateral

v_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

Fonte: INMETRO (2013, p. 23) [40].

3.5 RELAÇÃO ENTRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E O OBJETIVO PRINCIPAL DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é fazer a validação do método analítico não normalizado, método EDXRF, aplicado para análise de aços, usando os documentos orientativos: DOQ-CGCRE-08 – Orientação sobre validação de métodos analíticos [7] e *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* [6] e, por isso, a inter-relação e aplicação dos conceitos: fluorescência de raios X; aços; validação de métodos; e incerteza de medição; são a base para a elaboração deste trabalho. Há também uma forte relação entre os cálculos da incerteza de medição, do método EDXRF, e os parâmetros de validação deste método não normalizado, porque os parâmetros seletividade e erro normalizado usam, em seus cálculos, esta incerteza de medição calculada pelo laboratório.

Cabe ressaltar que o WDXRF é o método validado comumente usado na avaliação de composição química de aços, pois é reconhecido internacionalmente, inclusive, é o método padrão descrito nas normas internacionais ASTM E572-13 [3] e ASTM E1085-16 [4], estas normas descrevem a análise de composição química de ligas de aço. Mas, o método EDXRF é um método mais barato, mais rápido, requer menor infraestrutura e tem a grande vantagem de ser portátil, podendo fazer as medições diretamente no objeto desejado em campo, diferentemente do método WDXRF, porém não é um método validado. Portanto estas razões justificam o desenvolvimento deste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, incluindo as ferramentas estatísticas e softwares utilizados nas análises dos dados obtidos.

4.1 EQUIPAMENTOS

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o espectrômetro EDXRF para análise por fluorescência de Raios X por energia dispersiva, fabricante Thermo Fisher Scientific, modelo NITON XL3t GOLDD+ (Figura 8a). Ele é um instrumento que consegue analisar elementos leves desde o magnésio (número atômico 12) até o urânio (número atômico 92). Este NITON pode fazer medições desde 10 ppm (0,001 % m/m) até 100 % m/m do analito. Foi usado também o dispositivo “*Mobile Test Stand*” (Figura 8b), que serve para evitar que a radiação saia de dentro do receptáculo e onde são colocadas as amostras e materiais de referência para análise.

Figura 8 – Espectrômetro Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+ e dispositivo “*Mobile Test Stand*”



Fonte: Thermo Fisher Scientific (2010, p. 39 e 417) [14].

4.2 MATERIAL DE REFERÊNCIA E MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

O material de referência (MR) é um material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas (VIM 5.13). Já o material de referência certificado (MRC) é um material de referência acompanhado duma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos (VIM 5.14) [22].

Segundo o NIT-DICLA-030 [42], apenas materiais de referência com valores atribuídos e incerteza associada podem ser utilizados para a calibração ou para o controle da veracidade, e, portanto, podem prover rastreabilidade metrológica. Porém, a nota 2 do VIM 5.13 [22] descreve que os materiais de referência com ou sem valores atribuídos podem ser utilizados para controlar a precisão de medição, enquanto que apenas os materiais de referência com valores atribuídos podem ser utilizados para a calibração ou para o controle da veracidade de medição. Portanto, é possível utilizar MRs com valores atribuídos para obter as curvas de calibração.

Na elaboração das curvas de calibração foram utilizados MRs com valores médios e desvios padrão atribuídos, oriundos das comparações interlaboratoriais da ASTM International, e MRCs (Figura 9), com matriz base ferro, para poder fazer a calibração do espectrômetro NITON, na medição de aço. Separaram-se 15 MRCs/MRs disponíveis no LACOR, de aço inoxidável ou ligas de aço, para determinar uma curva de calibração de cada elemento químico, com no mínimo cinco pontos de calibração, visando garantir a rastreabilidade metrológica dos resultados. A Tabela 9 lista os MRCs/MRs, suas rastreabilidades e quais MRCs/MRs foram usados especificamente na curva de calibração de cada elemento químico. Cabe ressaltar que para este tipo de MRC a validade do certificado de calibração é indefinida, como declarado pelos fabricantes, isso porque os discos metálicos dos MRCs são extremamente estáveis e de composição homogênea.

Figura 9 – Fotografia de um MRC utilizado na calibração do NITON



Fonte: Registrado pelo autor.

4.3 MÉTODO DE MEDIÇÃO

As medições realizadas com espectrômetro NITON foram feitas pelo método quantitativo de análise química. Os procedimentos de medição utilizados foram baseados inicialmente no procedimento técnico de ensaio, do sistema da qualidade do LACOR, “Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X conforme Normas ASTM E572 e

ASTM E1085”¹ antes de sofrer alterações. Após o desenvolvimento deste trabalho o procedimento sofreu profundas modificações e foi renomeado como “Análise de Ligas de Aço por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF)”². Também foi consultado o manual do espectrômetro NITON [14] durante as medições. Os resultados das análises feitas com o NITON são influenciados pela preparação dos MRCs/MRs e do próprio espectrômetro, descritos abaixo.

Tabela 9 – Lista de MRCs/MRs, suas rastreabilidades e suas aplicações

Número de Identificação	Número do Certificado	Data do Certificado	Organismo de Avaliação da Conformidade (entre parênteses é indicada a quantidade de laboratórios no ILAP ¹)	Elemento Químico Calibrado	Material
IARM 35KN (MRC)	35KN-10112011-IARM-P	10/11/2011	NIST ² e outros laboratórios (12)	Mo, Nb, Cu, Cr	Aço liga
C1153a (MRC)	C1153a	12/09/1990	NIST (5)	Co, Cr, V	Aço Inoxidável
SS 474 (MRC)	CRM No. 474	Setembro/2010	BAS (9)	Ni, Cr, V	
421 (MRC)	CRM No. 421	Julho/2016	BAS ³ (8)	W	Aço baixo tungstênio
422 (MRC)	CRM No. 422	Julho/2016	BAS (8)	W	
423 (MRC)	CRM No. 423	Julho/2016	BAS (8)	W	
424 (MRC)	CRM No. 424	Julho/2016	BAS (8)	W	
483/1 (MRC)	CRM No. 483/1	Novembro/2013	BAS (11)	Mo, Co	Aço Ferramenta
485/1 (MRC)	CRM No. 485/1	Novembro/2013	BAS (13)	Co, V	
486/1 (MRC)	CRM No. 486/1	Novembro/2013	BAS (13)	Co, Mn, V	
487/1 (MRC)	CRM No. 487/1	Novembro/2013	BAS (13)	Co, Mn, V	
2Q15S1 (MR)	2Q15S1	02/07/2015	ASTM ⁴ International – 2nd Qtr 2015 (61)	Mo, Nb, Cu, Ni, Mn, Cr	Aço Inoxidável
2Q15S2 (MR)	2Q15S2	02/07/2015	ASTM International – 2nd Qtr 2015 (61)	Mo, Nb, Cu, Ni, Mn, Cr, V	
4Q15S1 (MR)	4Q15S1	31/12/2015	ASTM International – 4th Qtr 2015 (63)	Mo, Nb, W, Cu, Ni, Mn, Cr, V	
4Q15S2 (MR)	4Q15S2	31/12/2015	ASTM International – 4th Qtr 2015 (63)	Mo, Nb, W, Cu, Ni, Mn, Cr	

¹ILAP: Programa de Análise Interlaboratorial

³BAS: Bureau of Analysed Samples Ltd.

²NIST: National Institute of Standards and Technology

⁴ASTM: American Society for Testing & Materials

Fonte: Elaborado pelo autor.

¹ GROCHAU, Inês H.; LACERDA, Vitor. **Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X Conforme Normas ASTM E572 e ASTM E1085**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2015. Procedimento de ensaio.

² KRUMMENAUER, Alex. **Análise de Ligas de Aço por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Procedimento de ensaio.

4.3.1 Preparação dos MRCs/MRs para Medição

Uma preparação boa do MRC/MR é fundamental para obter exatidão nos resultados. Inicialmente, limpar uma área de 13 cm² ou $\varnothing = 2$ cm (20 mm) na superfície a ser medida. Os MRCs/MRs devem ser preparados com um disco abrasivo específico para aço ou lixa abrasiva específica para aço. A superfície preparada deve ficar limpa, plana e uniforme para ser exposta ao feixe primário de raios X. Esta superfície não pode ter oxidação visível, pintura, óleo, graxa ou ser uma superfície recoberta (galvanizada, cromada, etc.).

Após a preparação usar luvas de látex e limpar a amostra com álcool isopropílico e papel que não solta fiapos. Isso evita a contaminação da amostra com sais e gorduras que existem nas mãos.

4.3.2 Preparação do Espectrômetro NITON para Medição

Colocar a bateria, ligar o instrumento e esperar 10 minutos para estabilizar o circuito eletrônico. Verificar se a data está correta. Afastar o equipamento de qualquer fonte de campo eletromagnético (celular, tablet, laptop, monitor de vídeo, caixa de som, etc.) numa distância superior a 0,7 m. Seguir as recomendações do fabricante para preparação/operação do instrumento, observando as condições de segurança, quando mencionadas, de acordo com o manual do fabricante.

A cada dia, no início dos trabalhos, selecionar na tela principal o ícone “Checa Sistema”. Se não aparecer “Sistema OK” após o equipamento completar a verificação do sistema, fazer uma segunda tentativa.

4.3.3 Parametrização do Método Analítico de Medição EDXRF

Para realizar a parametrização das configurações do NITON, na tela principal deve-se selecionar o ícone “Tipo Amostra”, depois selecionar o ícone “Metais”, em seguida o ícone “Metais em Geral”. Clicar na tela em “Herramientas”, depois clicar na tela em “Filter Configuration” e na tela “Filter Configuration” colocar no Modo “Ligas Analise” e marcar os filtros “Faixa Principal”, “Faixa Baixa”, “Faixa Leve” e “Somente Auto-Liga na Hora”. Colocar o tempo de cada filtro em 20 s. Ainda na tela “Herramientas” veja se a função “Desabilita Al” está ativa, pois a função “Habilita Al” somente deve ser usada para matriz base alumínio. A Figura 10 mostra a sequência de acesso de como configurar a medição de aços no software do NITON.

Observação: “Faixa Principal” é o filtro ideal em “Ligas Analise” para: Sb, Sn, Cd, Pd, Ag, Ru, Mo, Nb, Zr, Bi, Pb, Se, Au, W, Zn, Cu, Re, Ta, Hf, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti e Al. “Faixa Baixa” para: Cr, V e Ti e “Faixa Leve” para: Al, S, P, Si e Mg.

4.3.4 Procedimento de Obtenção das Curvas de Calibração do EDXRF

A obtenção das curvas de calibração do NITON foi feita, neste trabalho, usando os 15 MRCs/MRs listados na Tabela 9. Cada MRC/MR foi medido com o NITON e o dispositivo “*Mobile Test Stand*” usando as instruções descritas no item 4.3.3.

Após preparar os MRCs/MRs e o NITON para medição, colocar cada MRC/MR no equipamento, de forma a cobrir toda a janela de medição do espectrômetro. Realizar 10 replicatas (n), sob condições de repetibilidade, em cada MRC/MR, para calcular o valor médio (\bar{x}) de cada elemento químico certificado no MRC/MR. Os valores médios de referência (\bar{x}_{ref}), ou valores atribuídos, dos MRCs/MRs foram obtidos nos certificados citados na Tabela 9.

Com os resultados obtidos plotar o valor médio das medições no eixo X e os valores atribuídos (declarados nos certificados de cada MRC/MR) no eixo Y, conforme instrução do manual do NITON [14]. Utilizar o software Excel para isto. Neste gráfico de dispersão adicionar uma linha de tendência linear que determina os valores de interceptação do eixo (a) e o coeficiente angular (b) da curva de calibração (Equação 5), como também o valor do R^2 [14,30,31].

Figura 10 – Sequência das telas do NITON para medir aço



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS E SOFTWARES

O uso de ferramentas estatísticas será fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. As ferramentas estatísticas a serem usadas são: Projeto de Experimentos (DOE) [48]; Controle Estatístico da Qualidade (CEQ) [47]; Análise de Variância (ANOVA) [47,48]; Regressão e Correlação Lineares [47,48]; diagrama de cause e efeito (diagrama de Ishikawa); entre outras; usando softwares estatísticos como Minitab ou Excel.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A validação do método EDXRF foi feita em um desenvolvimento seqüencial, constituído das seguintes etapas, detalhadas abaixo:

- elaboração e cálculos de curvas de calibração para cada elemento químico, usando o método de regressão linear;
- desenvolvimento de uma metodologia de cálculo de incerteza de medição, para o ensaio por EDXRF;
- cálculos dos parâmetros de validação de método analítico: seletividade; linearidade e faixa de trabalho; LD e LQ; veracidade de medição (tendência, erro normalizado, *Z-score* e estudo comparativo entre os métodos EDXRF e outros métodos normalizados) e precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade).

A partir dos resultados obtidos, nestas etapas da validação do método, efetuou-se uma revisão do procedimento técnico de ensaio de determinação de metais.

5.1 ELABORAÇÃO E CÁLCULOS DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O ESPECTRÔMETRO NITON

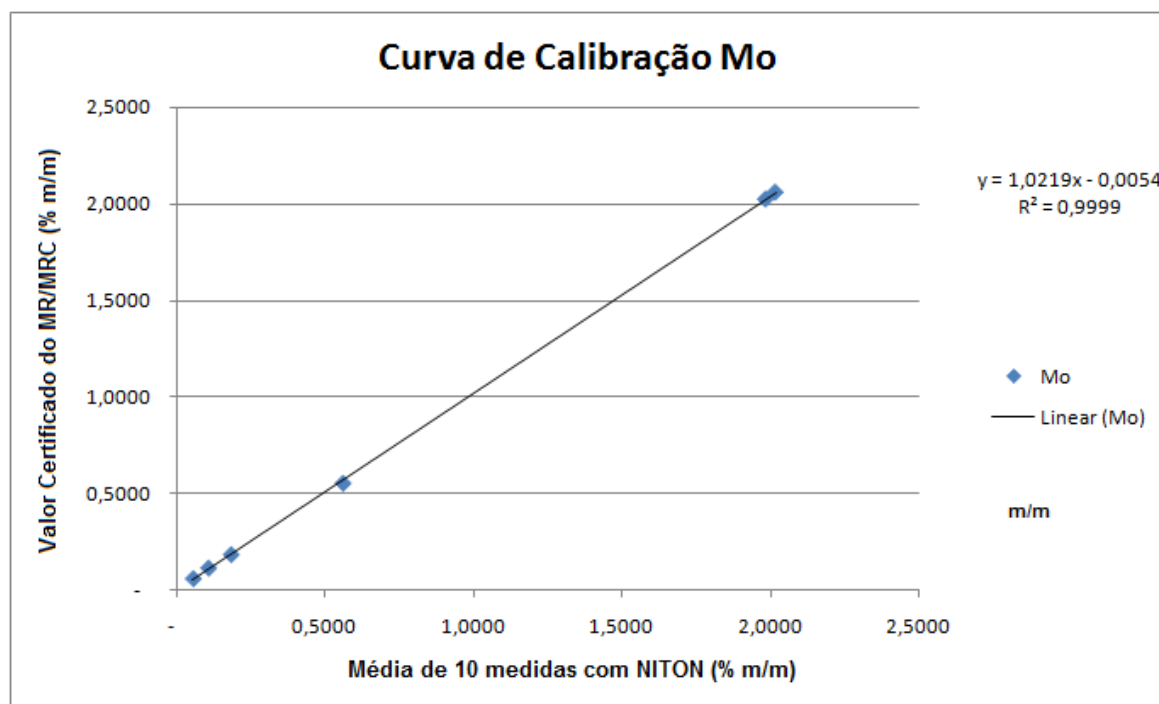
Utilizando o procedimento de obtenção das curvas de calibração do EDXRF (item 4.3.4) e realizando as medições com o NITON em cada MRC/MR disponível obtiveram-se os resultados para determinar as curvas de calibração do Mo, Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V.

Os dados da Tabela 10 mostram os resultados obtidos para o Mo. Já a Figura 11 demonstra a geração da curva de calibração do Mo usando os dados (X) e (Y) apresentados na Tabela 10. Para os demais elementos químicos, que normalmente também são encontrados nos aços e aços-liga, como: antimônio, estanho, chumbo, zinco, titânio, alumínio, enxofre, fósforo, silício e magnésio, entre outros, não se obteve no mínimo cinco MRCs/MRs para elaborar as suas curvas de calibração. Elementos mais leves que o magnésio, especialmente o carbono, o espectrômetro do tipo EDXRF não identifica ou quantifica.

Tabela 10 – Dados da curva de calibração do Mo

MRC/MR	Média de Dez medidas obtidas no NITON (X)	Valor Atribuído ao MRC/MR (Y)
2Q15S2	0,0543 % m/m	0,0552 % m/m
2Q15S1	0,1057 % m/m	0,1102 % m/m
483/1	0,1819 % m/m	0,1800 % m/m
IARM 35KN	0,5589 % m/m	0,5497 % m/m
4Q15S1	1,9828 % m/m	2,0218 % m/m
4Q15S2	2,0157 % m/m	2,0576 % m/m

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 – Curva de calibração e R² do Mo

Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de calibração e os resultados obtidos para os demais elementos químicos – Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V – seguiram a mesma metodologia usada para Mo, como descrito na Tabela 10 e apresentado na Figura 11. Os dados de medição estão declarados no certificado de calibração do espectrômetro EDXRF, número de série 89512, datado de 31/03/2017 e elaborado por Krumpfenauer³.

A Tabela 11 apresenta o resumo com os valores da interceptação do eixo (*a*) e do coeficiente angular (*b*) de cada curva de calibração e o valor do R² de cada elemento químico. Geralmente, para dados espectrométricos, um valor de R² maior que 0,98 indica uma boa linearidade [34], e isso foi obtido para todos os elementos químicos citados.

Esses parâmetros, interceptação do eixo e coeficiente angular, listados na Tabela 11, foram introduzidos no software do instrumento para analisar qualquer aço ou aço-liga.

A Figura 12 mostra a sequência de acesso, no software do NITON, dos parâmetros das curvas de calibração de cada elemento químico. As curvas de calibração de fábrica estão configuradas em “Factory” e as curvas da Tabela 11 foram configuradas em “Set 1”.

A partir deste momento todas as medições para determinar os parâmetros de validação e a incerteza de medição foram feitas com as configurações das curvas de calibração da Tabela 11.

³ KRUMMENAUER, Alex. **Certificado de Calibração do Espectrômetro NITON XL3t GOLDD+, número de série 89512**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Certificado de calibração.

Tabela 11 – Parâmetros da curva de calibração e R² de cada elemento químico

Elemento Químico	Interceptação do Eixo (a)	Coefficiente Angular (b)	R ²
Mo	-0,0054	1,0219	0,9999
Nb	0,0033	0,8916	0,9999
W	0,0108	0,9989	1,0000
Cu	-0,0148	1,1157	0,9993
Ni	0,0021	1,0096	1,0000
Co	-0,0026	1,0013	0,9997
Mn	-0,0258	0,9803	0,9997
Cr	-0,0932	0,9758	0,9995
V	0,0019	0,9116	0,9996

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Sequência das telas do NITON para introduzir fatores de calibração

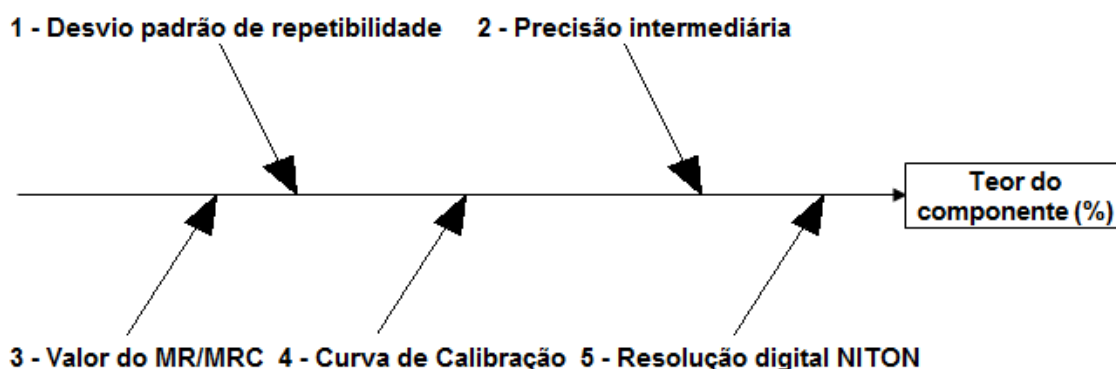


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CÁLCULOS DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA ANÁLISE DE AÇOS POR EDXRF

O cálculo da incerteza de medição, para análise de aços por EDXRF, começa pela análise das fontes de incerteza conforme diagrama de causa e efeito (Figura 13) [6,31,41,43].

Figura 13 – Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza para EDXRF



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a incerteza de medição não é um valor único que pode ser aplicado em todo o intervalo de indicações de um instrumento de medição, neste trabalho calculou-se a incerteza de medição mínima $U(min)$ e a incerteza de medição máxima $U(max)$, para cada elemento químico medido com o EDXRF. Em função disso, foi necessário calcular as fontes de incerteza para os dois cálculos de U . Os cálculos apresentados a seguir são para o elemento Mo, os cálculos dos outros elementos químicos Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V seguiram a mesma metodologia e um resumo dos mesmos será apresentado no item 5.2.7.

5.2.1 Fontes de Incerteza para $U(min)$ do EDXRF

5.2.1.1 Desvio Padrão de Repetibilidade

O desvio padrão de repetibilidade para $U(min)$, $s_r[U(min)]$, é o desvio padrão s_r no nível mais baixo de concentração do analito (nível 1) de cada elemento químico. Os MRCs/MRs foram medidos novamente com 10 replicatas, sob condições de repetibilidade, em valores em % m/m, só que agora utilizando as curvas de calibração configuradas em “Set 1”. Os dados para Mo são apresentados na Tabela 12. Mas, tanto os dados de Mo, quanto os dados dos outros elementos químicos estão informados no registro da qualidade LACOR, “Confirmação de Desempenho de Método: Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X”, datado de 24/07/2017, elaborado por Krummenauer⁴. Na Tabela 12 também são apresentados os valores médios de referência (\bar{x}_{ref}) e os desvios padrão de referência (s_{ref}) dos MRCs/MRs, que foram obtidos nos certificados citados na Tabela 9.

⁴ KRUMMENAUER, Alex. **Confirmação De Desempenho De Método:** análise de ligas de aço por fluorescência de raios X. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

Tabela 12 – Medições de Mo por EDXRF

Mo	Nível 1 2Q15S2	Nível 2 2Q15S1	Nível 3 483/1	Nível 4 IARM 35KN	Nível 5 4Q15S1	Nível 6 4Q15S2
$n = 1$	0,049	0,102	0,182	0,564	2,020	2,044
$n = 2$	0,052	0,104	0,181	0,556	2,003	2,043
$n = 3$	0,050	0,101	0,180	0,567	2,002	2,052
$n = 4$	0,050	0,101	0,182	0,563	2,008	2,011
$n = 5$	0,051	0,104	0,182	0,555	2,004	2,035
$n = 6$	0,049	0,105	0,183	0,561	1,994	2,031
$n = 7$	0,051	0,102	0,179	0,565	1,998	2,029
$n = 8$	0,051	0,101	0,182	0,564	1,979	2,046
$n = 9$	0,050	0,102	0,182	0,565	2,011	2,052
$n = 10$	0,052	0,101	0,182	0,562	2,008	2,030
\bar{x}	0,0505	0,1023	0,1815	0,5622	2,0027	2,0373
\bar{x}_{ref}	0,0552	0,1102	0,1783	0,5498	2,0218	2,0576
s ou s_r	0,0011	0,0015	0,0012	0,0039	0,0110	0,0127
s_{ref}	0,0037	0,0049	0,0133	0,0105	0,0200	0,0233

Resultados expressos em % m/m.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A estimativa de incerteza padrão para Mo, neste caso, é calculada pela Equação 19 com base na Equação 13 [5,6,30,31,40,41].

$$u(s_r) = \frac{s_r[U(min)]}{\sqrt{n}} = \frac{0,0011}{\sqrt{10}} = 0,000348 \% m/m \quad \text{Equação 19}$$

Os graus de liberdade para $u(s_r)$ são obtidos pela Equação 20 [5,6,30,31,40,41].

$$\nu_i = n - 1 = 10 - 1 = 9 \quad \text{Equação 20}$$

5.2.1.2 Precisão Intermediária

Os desvios padrão da precisão intermediária denotados por $s_I(TO)$ foram calculados para cada elemento químico de acordo com a norma ISO 5725-3 [38], onde os fatores tempo (T) e operador (O) foram alterados nas condições de precisão intermediária. O número de amostras ensaiadas (t) para cada elemento químico variou de oito a dezesseis, sempre com oito replicatas por amostra (m). Para Mo o número total de amostras ensaiadas foi $t = 13$ e as replicatas $m = 8$. O valor para $s_I(TO)$ do Mo foi de 0,001617 % m/m, obtido do registro da qualidade LACOR, “Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls”, datado de 19/07/2017, elaborado por Krummenauer⁵. Neste documento também estão registrados os valores de $s_I(TO)$ para os outros elementos. A Figura 14 mostra uma parte da planilha referente ao

⁵ KRUMMENAUER, Alex. **Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

cálculo de $s_I(TO)$ do Mo, segundo a aplicação da Equação 11. A Tabela 13 tem um resumo dos valores de precisão intermediária para cada elemento químico.

Figura 14 – Planilha de cálculo de precisão intermediária do Mo

Estudo de Precisão Intermediária do EDXRF do LACOR segundo ISO 5725-3

Amostra Ensaída (j) j = 1 a t	Molibdênio								Média YBARRA(j)	(Yjk - YBARRA) ²								Soma (Yjk - YBARRA) ²
	Número de ensaios da amostra (k) k = 1 a n																	
2Q15S1_10012015_HC	0,106	0,106	0,106	0,104	0,105	0,106	0,107	0,107	0,106	2E-08	2E-08	2E-08	4E-06	8E-07	2E-08	1E-06	1E-06	6,88E-06
2Q15S1_19012016_HV	0,105	0,106	0,106	0,106	0,106	0,107	0,106	0,107	0,106	1E-06	2E-08	2E-08	2E-08	2E-08	8E-07	2E-08	8E-07	2,88E-06
2Q15S1_05102016_AK	0,106	0,107	0,105	0,105	0,106	0,106	0,105	0,105	0,106	1E-07	2E-06	4E-07	4E-07	1E-07	1E-07	4E-07	4E-07	3,88E-06
2Q15S1_19102016_AK	0,106	0,106	0,106	0,108	0,104	0,105	0,106	0,105	0,106	6E-08	6E-08	6E-08	5E-06	3E-06	6E-07	6E-08	6E-07	9,50E-06
2Q15S2_10012015_HC	0,055	0,056	0,054	0,054	0,054	0,055	0,055	0,053	0,055	3E-07	2E-06	3E-07	3E-07	3E-07	3E-07	3E-07	2E-06	6,00E-06
2Q15S2_19012016_HV	0,054	0,052	0,054	0,055	0,054	0,055	0,054	0,055	0,054	2E-08	5E-06	2E-08	8E-07	2E-08	8E-07	2E-08	8E-07	6,88E-06
2Q15S2_05102016_AK	0,053	0,053	0,053	0,053	0,054	0,055	0,054	0,054	0,054	4E-07	4E-07	4E-07	4E-07	1E-07	2E-06	1E-07	1E-07	3,88E-06
2Q15S2_19102016_AK	0,055	0,054	0,054	0,055	0,055	0,053	0,052	0,055	0,054	8E-07	2E-08	2E-08	8E-07	8E-07	1E-06	5E-06	8E-07	8,88E-06
C1153a_11032016_HV	0,224	0,226	0,221	0,224	0,223	0,223	0,226	0,224	0,224	2E-08	5E-06	8E-06	2E-08	8E-07	8E-07	5E-06	2E-08	1,89E-05
C1153a_21092016_AK	0,221	0,221	0,223	0,225	0,224	0,227	0,223	0,228	0,224	9E-06	9E-06	1E-06	1E-06	8E-34	9E-06	1E-06	2E-05	4,60E-05
35KN_21092016_AK	0,553	0,551	0,553	0,553	0,554	0,549	0,545	0,548	0,551	5E-06	6E-08	5E-06	5E-06	1E-05	3E-06	3E-05	8E-06	6,95E-05
35KN_28092016_AK	0,552	0,551	0,551	0,553	0,553	0,558	0,551	0,556	0,553	1E-06	5E-06	5E-06	2E-08	2E-08	2E-05	5E-06	8E-06	4,69E-05
SS424_24102016_AK	0,034	0,035	0,034	0,034	0,034	0,034	0,035	0,037	0,035	4E-07	1E-07	4E-07	4E-07	4E-07	1E-07	6E-06	7,87E-06	

Todas medidas feitas com Factory Cal 3 filtros com tempo superior a 20s cada, Autoswitch ON e Habilita AI

HC = Henrique Cardoso HV = Hugo Veit AK = Alex Kruppenauer

Desvio-padrão da precisão intermediária com dois fatores (tempo e operador)

t =	13	Soma j=1 a t	0,00238	
n =	8	Mo	S _I (TO)	0,001617

Resultados expressos em % m/m.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A estimativa de incerteza padrão para Mo, neste caso, é calculada pela Equação 21.

$$u(s_I) = \frac{s_I(TO)}{\sqrt{t}} = \frac{0,001617}{\sqrt{13}} = 0,000448 \% \text{ m/m} \quad \text{Equação 21}$$

Os graus de liberdade para $u(s_I)$ são

$$v_i = t - 1 = 13 - 1 = 12 \quad \text{Equação 22}$$

Tabela 13 – Desvios padrão da precisão intermediária do método EDXRF

Elemento Químico	Desvio padrão da precisão intermediária – $s_I(TO)$	Número de amostras ensaiadas (t)
Mo	0,001617 %	13
Nb	0,000728 %	12
W	0,006339 %	10
Cu	0,005843 %	15
Ni	0,025286 %	12
Co	0,027006 %	8
Mn	0,015968 %	18
Cr	0,025386 %	16
V	0,004531 %	15

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.1.3 Valor do MRC/MR

A incerteza padrão referente ao valor do MRC/MR, normalmente, é calculada a partir da incerteza de medição expandida declarada no certificado do padrão. Porém neste caso, foi usado um MR como padrão, amostra 2Q15S2, para a faixa baixa de concentração de Mo, o qual tem um relatório do programa de comparação interlaboratorial da ASTM International [44]. Neste relatório temos o valor de 0,0037 % m/m declarado como desvio padrão robusto para o Mo, segundo o método E572, e com 17 laboratórios participantes neste método [44]. Cabe ressaltar que o LACOR participou do ensaio de proficiência mencionado para este método.

A estimativa de incerteza padrão do valor do MRC para Mo, neste caso, é calculada pela Equação 23 e os graus de liberdade para $u(MRC)$ pela Equação 24.

$$u(MRC) = \frac{0,0037}{\sqrt{17}} = 0,000897 \% m/m \quad \text{Equação 23}$$

$$\nu_i = 17 - 1 = 16 \quad \text{Equação 24}$$

5.2.1.4 Curva de Calibração

A incerteza padrão referente à curva de calibração, $u(x_{prev})$, considera a correlação entre a interceptação do eixo (a) e o coeficiente angular (b) da equação linear (Equação 5), e é estimada segundo INMETRO [5] e RMRS [31] por

$$u(x_{prev}) = \sqrt{c_a^2 u^2(a) + c_b^2 u^2(b) + 2c_a c_b u(a)u(b)r(a,b)} \quad \text{Equação 25}$$

Sendo c_a (Equação 26) o coeficiente de sensibilidade (c_i) de a e c_b o coeficiente de sensibilidade de b (Equação 27).

$$c_a = \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{\partial[(y-a)/b]}{\partial a} = \frac{-1}{b} \quad \text{Equação 26}$$

$$c_b = \frac{\partial f}{\partial b} = \frac{\partial[(y-a)/b]}{\partial b} = \frac{a-y}{b^2} \quad \text{Equação 27}$$

Com a incerteza padrão $u(a)$ obtida pela Equação 28 e a incerteza padrão $u(b)$ pela Equação 29.

$$u(a) = \sqrt{\frac{S^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad \text{Equação 28}$$

$$u(b) = \sqrt{n \frac{S^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad \text{Equação 29}$$

Sendo o coeficiente de correlação $r(a,b)$ calculado pela Equação 30 e a variância dos resíduos (S^2) calculada pela Equação 31.

$$r(a, b) = - \sum x_i / \sqrt{n \sum x_i^2} \quad \text{Equação 30}$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^w (y_{calc_i} - y_{real_i})^2}{w - 2} \quad \text{Equação 31}$$

O valor de $u(x_{prev})$ para o caso da menor incerteza de medição do Mo, calculada pela Equação 25, resultou em 0,005006 % m/m, conforme Figura 15. A Figura 15 mostra uma parte da planilha referente ao cálculo de curva de calibração do Mo⁶.

Figura 15 – Planilha de cálculo de curva de calibração do Mo

Mo	Média (x)*	VR (Y)	y _{calc}	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	(xi-xbarra)x (yi-ybarra)	(xi-xbarra) ²	(yi-ybarra) ²
35KN	0,5589	0,5497	0,566	0,0160	- 0,2577	- 0,2794	0,071983116	0,0664	0,0781
2Q15S1	0,1057	0,1102	0,103	- 0,0076	- 0,7109	- 0,7189	0,511018218	0,5053	0,5168
2Q15S2	0,0543	0,0552	0,050	- 0,0051	- 0,7623	- 0,7739	0,589892571	0,5810	0,5989
4Q15S1	1,9828	2,0218	2,021	- 0,0010	1,1663	1,1927	1,391005813	1,3601	1,4226
4Q15S2	2,0157	2,0576	2,054	- 0,0032	1,1992	1,2285	1,473175761	1,4380	1,5093
SS 483/1	0,1819	0,1800	0,180	0,0005	- 0,6347	- 0,6491	0,411940738	0,4028	0,4213
Média geral	0,8166	0,8291				Soma	4,449016215	4,3535967	4,54687913
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)			Interceptação (a)	
0,0094	- 0,6897	0,0053	0,0044	6	1,0219			- 0,0054	

* Média obtida da planilha Curva Calibração, para FRX.xls

Incerteza curva de calibração para U(min) 0,0050058

Incerteza curva de calibração para U(max) 0,006205554

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como w observações independentes são usadas para determinar tanto a inclinação como a interseção de uma linha reta pelo método da regressão linear, o número de graus de liberdade de suas respectivas incertezas padrão é dado pela Equação 32 [5,31]. A curva de calibração do molibdênio foi feita com seis MRCs/MRs (Tabela 10), portanto, neste caso, $w = 6$.

$$v_i = w - 2 = 6 - 2 = 4 \quad \text{Equação 32}$$

5.2.1.5 Resolução Digital do NITON

A incerteza padrão da resolução digital do NITON, $u(res)$, conforme Tabela 7, é uma distribuição uniforme retangular calculada pela Equação 33 [5,31,40].

$$u(res) = \frac{0,001}{\sqrt{12}} = 0,000289 \% \text{ m/m} \quad \text{Equação 33}$$

Assume-se que $v_i \rightarrow \infty$ para uma distribuição retangular uniforme [5,31,40].

⁶ KRUMMENAUER, Alex. **Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

5.2.2 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para $U(\min)$ do EDXRF

Após ter todas as componentes de incerteza (Tipo A e Tipo B) transformadas em incertezas padrão $u(x_i)$ podemos combiná-las através da Equação 15 e obter $u_c(y)$, a incerteza padrão combinada. Como todos os coeficientes de sensibilidade dos termos $u(x_i)$ são iguais a 1, pois todas as contribuintes já estão na unidade de medição (% m/m), pode-se simplificar a Equação 15, transformando-a na Equação 34.

$$u_c(y) = \sqrt{u(s_r)^2 + u(s_l)^2 + u(MRC)^2 + u(x_{prev})^2 + u(res)^2}$$

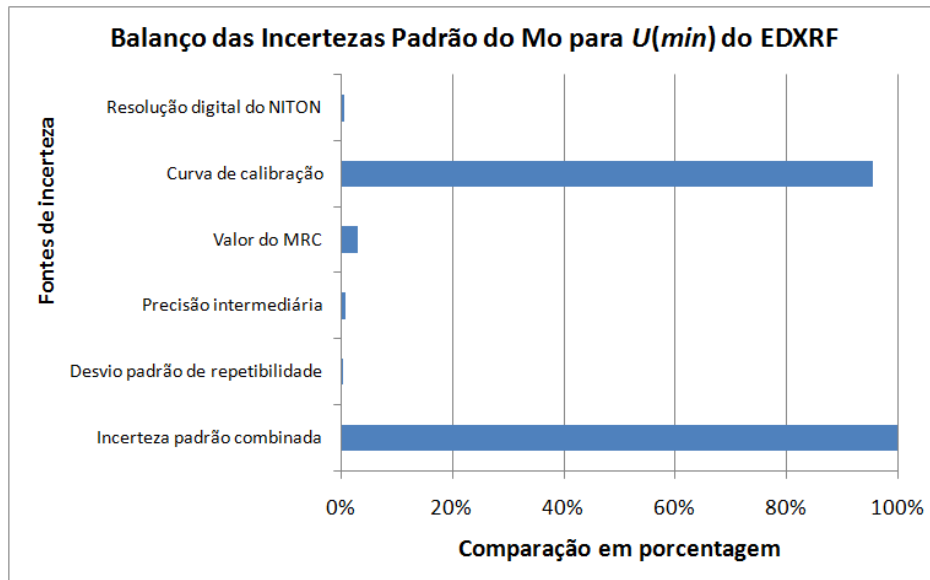
$$u_c(y) = \sqrt{(0,000348)^2 + (0,000448)^2 + (0,000897)^2 + (0,005006)^2 + (0,000289)^2}$$

$$u_c(y) = 0,005125 \% m/m$$

Equação 34

Segundo o INMETRO [41] e Ellison e Williams [6], durante qualquer cálculo de estimativa da incerteza de medição deve-se controlar os valores das fontes de incertezas de cada grandeza de entrada, com a elaboração do gráfico de balanço das incertezas padrão. Neste tipo de gráfico podem ser observadas, de maneira rápida, clara e objetiva, as fontes que predominam na incerteza de medição de um mensurando em estudo. A Figura 16 apresenta o balanço das incertezas padrão do Mo para $U(\min)$ do EDXRF. Nessa figura podemos ver que a maior fonte de incerteza é a curva de calibração, que chega a contribuir com mais de 95 % do valor final da incerteza padrão combinada.

Figura 16 – Balanço das incertezas padrão do Mo para $U(\min)$ do EDXRF



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Cálculos da Incerteza de Medição para $U(\min)$ do EDXRF

Primeiramente, calculam-se os graus de liberdade efetivos ν_{eff} , através da fórmula de Welch-Satterthwaite (Equação 18), arredondando o valor inteiro para baixo.

A incerteza expandida de medição mínima para Mo, $U(min)$, é declarada como a incerteza padrão de medição, $u_c(y) = 0,0051 \% m/m$, multiplicada pelo fator de abrangência $k = 2,87$, o qual para uma distribuição- t com $\nu_{eff} = 4$ graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.

5.2.4 Fontes de Incerteza para $U(max)$ do EDXRF

5.2.4.1 Desvio Padrão de Repetibilidade

O desvio padrão de repetibilidade para $U(max)$, $s_r[U(max)]$, é o desvio padrão s_r no nível mais alto de analito (nível 5 ou nível 6, se houver) de cada elemento químico. Os valores são obtidos da Tabela 12. A estimativa de incerteza padrão para Mo, para $U(max)$ do Mo, é calculada pela Equação 19 com base na Equação 13.

$$u(s_r) = \frac{s_r[U(max)]}{\sqrt{n}} = \frac{0,0127}{\sqrt{10}} = 0,004016 \% m/m \quad \text{Equação 38}$$

Os graus de liberdade para $u(s_r)$ são $\nu_i = 9$.

5.2.4.2 Precisão Intermediária

A incerteza padrão da precisão intermediária é a mesma de $U(min)$, $u(s_I) = 0,000448 \% m/m$, com graus de liberdade $\nu_i = 12$.

5.2.4.3 Valor do MRC/MR

Neste caso, foi usado um MR como padrão, amostra 4Q15S2, para a faixa alta de concentração de Mo, o qual tem um relatório do programa de comparação interlaboratorial da ASTM International [45]. Neste relatório temos o valor de 0,0233 % m/m declarado como desvio padrão robusto para o Mo, segundo o método E572, e com 21 laboratórios participantes neste método [45]. Cabe ressaltar que o LACOR também participou deste ensaio de proficiência.

A estimativa de incerteza padrão do valor do MRC para Mo, neste caso, é calculada pela Equação 39 e os graus de liberdade para $u(MRC)$ pela Equação 40.

$$u(MRC) = \frac{0,0233}{\sqrt{21}} = 0,005084 \% m/m \quad \text{Equação 39}$$

$$\nu_i = 21 - 1 = 20 \quad \text{Equação 40}$$

5.2.4.4 Curva de Calibração

A incerteza padrão referente à curva de calibração, $u(x_{prev})$, para o caso da maior incerteza de medição do Mo, calculada pela Equação 25, resultou em 0,006206 % m/m, conforme Figura 15. Os graus de liberdade são os mesmos usados pra $U(min)$, $\nu_i = 4$.

5.2.4.5 Resolução Digital do NITON

A incerteza padrão da resolução digital do NITON é a mesma de $U(\min)$, ou seja, $u(\text{res}) = 0,000289 \% m/m$ e graus de liberdade $\nu_i = \infty$.

5.2.5 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para $U(\max)$ do EDXRF

A incerteza padrão combinada $u_c(y)$ do Mo para $U(\max)$ do EDXRF, usando a Equação 15, é escrita como

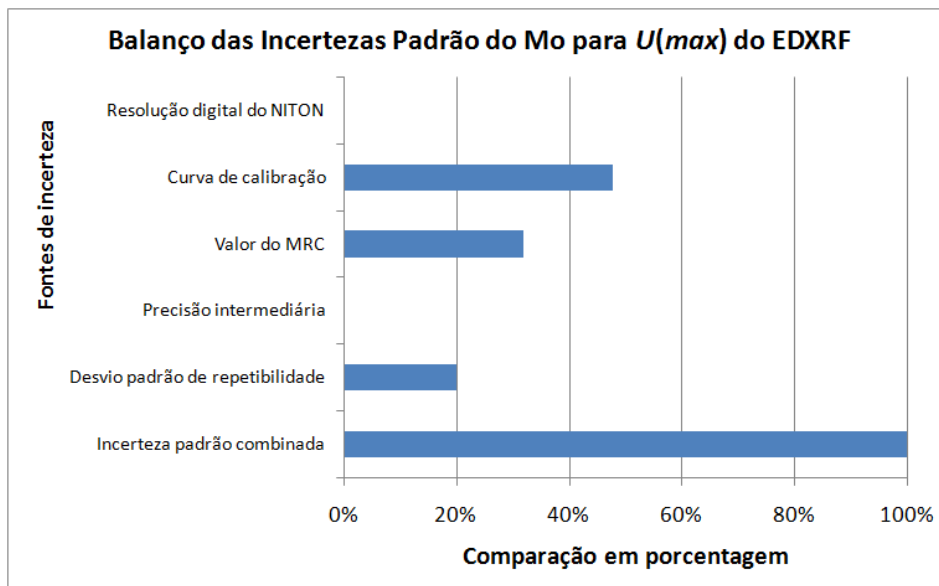
$$u_c(y) = \sqrt{u(s_r)^2 + u(s_l)^2 + u(\text{MRC})^2 + u(x_{\text{prev}})^2 + u(\text{res})^2}$$

$$u_c(y) = \sqrt{(0,004016)^2 + (0,000448)^2 + (0,005084)^2 + (0,006206)^2 + (0,000289)^2} \quad \text{Equação 41}$$

$$u_c(y) = 0,008987 \% m/m$$

A Figura 18 apresenta o balanço das incertezas padrão do Mo para $U(\max)$ do EDXRF. Nessa figura pode-se ver que há duas fontes de incerteza (curva de calibração e valor MRC), que somadas, contribuem com cerca de 80 % do valor final da incerteza padrão combinada.

Figura 18 – Balanço das incertezas padrão do Mo para $U(\max)$ do EDXRF



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.6 Cálculos da Incerteza de Medição para $U(\max)$ do EDXRF

Os graus de liberdade efetivos ν_{eff} , para $U(\max)$ do EDXRF, são calculados conforme Equação 42.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \text{ com } v_{eff} \leq \sum_{i=1}^N v_i$$

$$v_{eff} = \frac{0,008987^4}{\frac{0,004016^4}{9} + \frac{0,000448^4}{12} + \frac{0,005084^4}{20} + \frac{0,006206^4}{4} + \frac{0,000289^4}{\infty}}$$

$$v_{eff} = 15$$

Equação 42

O valor de k é 2,18, para um intervalo com um nível de confiança de aproximadamente 95,45 %, consultando a Tabela G2 em INMETRO [5].


E a incerteza de medição ou incerteza expandida (U), conforme Equação 16, para o maior percentual de Mo é

$$U(max) = 2,18 \times 0,008987 = 0,020 \% m/m$$


Equação 43

A Figura 19 apresenta uma parte da planilha de cálculo de incerteza do Mo para $U(max)$ do EDXRF, elaborada por Krummenauer⁸.

Figura 19 – Planilha de cálculo de incerteza de medição do Mo, $U(max)$ do EDXRF



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Doc. nº 02.06.03.04/02

PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coeficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	v_i ou v_{ef}
Incerteza de repetibilidade	0,0127	normal	3,16	0,004016	1,0	0,00402	9
Incerteza da precisão intermediária	0,001617	normal	3,61	0,000448	1,0	0,00045	12
Incerteza do valor do MRC	0,0233	normal	4,58	0,005084	1,0	0,00508	20
Incerteza da curva de calibração	---	normal	---	0,006206	1,0	0,0062	4
Incerteza da resolução digital do NITON	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					u_c	0,008987 % m/m	15
Incerteza expandida			$k=$	2,18	U	0,020 % m/m	

Atualizada em 19/07/17 por Alex Krummenauer

Página 19 de 27

Fonte: Elaborado pelo autor.

A declaração da incerteza de medição fica da seguinte maneira: a incerteza expandida de medição máxima para Mo, $U(max)$, é declarada como a incerteza padrão de medição, $u_c(y) = 0,0090 \% m/m$, multiplicada pelo fator de abrangência $k = 2,18$, o qual para uma distribuição- t com $v_{eff} = 15$ graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.

⁸ KRUMMENAUER, Alex. **Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

5.2.7 Cálculos $U(min)$ e $U(max)$ do EDXRF para Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V

As incertezas de medição dos elementos químicos (Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V) seguiram a mesma metodologia usada para o Mo e os cálculos são apresentados no registro da qualidade LACOR, “Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls”, datado de 19/07/2017, elaborado por Krummenauer⁹. A Tabela 14 apresenta um resumo dos parâmetros principais obtidos para o cálculo da incerteza de medição mínima $U(min)$ para cada elemento e a Tabela 15 para a incerteza de medição máxima $U(max)$. No relatório de ensaio deve-se declarar a maior incerteza de medição calculada, no caso, $U(max)$.

Tabela 14 – Parâmetros de incerteza de medição $U(min)$ para Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V

Elemento Químico	Intervalo da Curva de Calibração (% m/m)	v_{eff}	k	$u_c(y)$ (% m/m)	$U(min)$ (% m/m)
Mo	0,051 – 2,037	4	2,87	0,0051	0,015
Nb	0,003 – 0,104	5	2,65	0,0010	0,003
W	0,058 – 3,006	24	2,11	0,0039	0,008
Cu	0,0817 – 0,470	8	2,37	0,0039	0,009
Ni	0,303 – 14,86	6	2,52	0,018	0,046
Co	0,15 – 8,02	5	2,65	0,052	0,14
Mn	0,199 – 1,733	10	2,28	0,0090	0,020
Cr	1,15– 19,14	5	2,65	0,083	0,22
V	0,004 – 0,032	5	2,65	0,0088	0,023

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15 – Parâmetros de incerteza de medição $U(max)$ para Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V

Elemento Químico	Intervalo da Curva de Calibração (% m/m)	v_{eff}	k	$u_c(y)$ (% m/m)	$U(max)$ (% m/m)
Mo	0,051 – 2,037	15	2,18	0,0090	0,020
Nb	0,003 – 0,104	8	2,37	0,0046	0,011
W	0,058 – 3,006	17	2,16	0,012	0,025
Cu	0,0817 – 0,470	24	2,11	0,0053	0,011
Ni	0,303 – 14,86	12	2,23	0,041	0,091
Co	0,15 – 8,02	7	2,43	0,081	0,20
Mn	0,199 – 1,733	18	2,15	0,015	0,033
Cr	1,15– 19,14	5	2,65	0,16	0,42
V	0,004 – 0,032	8	2,37	0,019	0,045

Fonte: Elaborado pelo autor.

⁹ KRUMMENAUER, Alex. **Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

5.3 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO EDXRF

Foi feito neste trabalho os cálculos dos parâmetros:

- seletividade, através da análise por EDXRF dos MRCs/MRs, que foram medidos por outros métodos já consagrados como WDXRF, fotométricos e AAS, e uso da técnica de cálculo de *Z-score*;
- LD e LQ, através da análise por EDXRF de MRCs/MRs com concentrações baixas do analito de interesse, com cálculos estatísticos usando o teorema do limite central;
- linearidade e faixa de trabalho, com o uso das curvas de calibração e valores de LQ;
- veracidade de medição, através do uso de MRCs/MRs para cálculo de tendência, erro normalizado, participação em comparações interlaboratoriais com cálculos de *Z-score* e comparação com método de referência usando a técnica ANOVA de projeto de experimentos;
- precisão, através do uso de MRCs/MRs para cálculos de repetibilidade e precisão intermediária, e participação em comparações interlaboratoriais para cálculo de reprodutibilidade.

5.3.1 Estudo de Seletividade do Método EDXRF

Segundo o INMETRO [7], um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo. Esta definição é bem apropriada para o método EDXRF, porque na análise de um aço, que tem como matriz o ferro, o NITON faz uma medição multielementar numa única medição.

Uma forma de verificar a seletividade do método EDXRF, do NITON, foi medir cada elemento químico – Mo, Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V – em cinco ou seis níveis diferentes de concentração usando diversos MRCs/MRs listados na Tabela 9. Foram realizadas 10 replicatas (n) na medição de cada MRC/MR. Então, calculou-se a incerteza de medição, conforme item 5.2 deste trabalho, e a média amostral de cada nível. A incerteza relativa (U_{rel}) foi calculada pela Equação 44 [14].

$$U_{rel} = \frac{U}{\bar{x}} \quad \text{Equação 44}$$

Sendo U a incerteza de medição ou incerteza expandida e \bar{x} a média das medições.

Segundo o manual do NITON [14], se o resultado da incerteza relativa for superior a 20 %, o resultado é considerado qualitativo (QUALI) ou semiquantitativo, e se for inferior a 20 % o resultado é quantitativo (QUANTI).

Já o cálculo de *Z-score* foi feito pela Equação 9, usando os valores declarados nos certificados, citados na Tabela 9, onde \bar{x}_{ref} é o valor admitido como verdadeiro pelo ensaio

de proficiência e s_{ref} é o desvio padrão do ensaio de proficiência. Z -score foi calculado para ver se as medidas obtidas pelo NITON estavam próximas dos valores médios declarados para os MRCs/MRs. Pode-se observar nos cálculos que para todos os elementos químicos onde o resultado foi qualificado como “QUANTI” o valor do Z -score ficou dentro de ± 2 . Isso indica que o método é seletivo para estes elementos químicos analisados. A Tabela 16 apresenta os cálculos de seletividade do método EDXRF, onde o nível 1 é concentração mais baixa do elemento químico contido em um certo MR/MRC e o nível 6 é a concentração mais alta.

Tabela 16 – Cálculos de seletividade do método EDXRF

(continua)

Mo	Nível 1 2Q15S2	Nível 2 2Q15S1	Nível 3 483/1	Nível 4 35KN	Nível 5 4Q15S1	Nível 6 4Q15S2
U (% m/m)	0,015	0,015	0,017	0,012	0,019	0,020
\bar{x} (% m/m)	0,0505	0,1023	0,1815	0,5622	2,0027	2,0373
s ou s_r (% m/m)	0,0011	0,0015	0,0012	0,0039	0,0110	0,0127
$U_{rel} = U/\bar{x}$	29,7 %	14,7 %	9,4 %	2,1 %	0,9 %	1,0 %
Resultado	QUALI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0552	0,1102	0,1783	0,5498	2,0218	2,0576
s_{ref} (% m/m)	0,0037	0,0049	0,0133	0,0105	0,0200	0,0233
Z-Score	-1,27	-1,61	0,24	1,18	-0,95	-0,87

Nb	Nível 1 35KN	Nível 2 2Q15S1	Nível 3 4Q15S1	Nível 4 4Q15S2	Nível 5 2Q15S2	Nível 6 C1153a
U (% m/m)	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,011
\bar{x} (% m/m)	0,0030	0,0074	0,0059	0,0097	0,0253	0,4742
s ou s_r (% m/m)	0,0000	0,0005	0,0003	0,0007	0,0008	0,0037
$U_{rel} = U/\bar{x}$	100,0 %	40,5 %	50,8 %	30,9 %	11,9 %	2,3 %
Resultado	QUALI	QUALI	QUALI	QUALI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0027	0,0054	0,0084	0,0117	0,0247	0,4800
s_{ref} (% m/m)	0,0005	0,0024	0,0027	0,0023	0,0029	0,0079
Z-Score	0,60	0,83	-0,93	-0,87	0,21	-0,73

W	Nível 1 4Q15S2	Nível 2 MRC 421	Nível 3 MRC 422	Nível 4 MRC 423	Nível 5 MRC 424	Nível 6
U (% m/m)	0,008	0,012	0,019	0,025	0,025	---
\bar{x} (% m/m)	0,0575	0,5314	1,2679	2,0300	3,0061	---
s ou s_r (% m/m)	0,0063	0,0075	0,0201	0,0256	0,0260	---
$U_{rel} = U/\bar{x}$	13,9 %	2,3 %	1,5 %	1,2 %	0,8 %	---
Resultado	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	---
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0505	0,5250	1,2750	2,0613	3,0213	---
s_{ref} (% m/m)	0,0056	0,0120	0,0151	0,0217	0,0223	---
Z-Score	1,25	0,53	-0,47	-1,44	-0,68	---

(continuação)

Cu	Nível 1 2Q15S1	Nível 2 35KN	Nível 3 2Q15S2	Nível 4 4Q15S1	Nível 5 4Q15S2	Nível 6
U (% m/m)	0,009	0,009	0,009	0,011	0,011	---
\bar{x} (% m/m)	0,0817	0,1298	0,2173	0,4405	0,4702	---
s ou s_r (% m/m)	0,0048	0,0079	0,0071	0,0104	0,0105	---
$U_{rel} = U/\bar{x}$	11,0 %	6,9 %	4,1 %	2,5 %	2,3 %	---
Resultado	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	---
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0829	0,1322	0,2028	0,4169	0,4522	---
s_{ref} (% m/m)	0,0052	0,0044	0,0107	0,0133	0,0129	---
Z-Score	-0,23	-0,55	1,36	1,77	1,40	---

Ni	Nível 1 2Q15S1	Nível 2 2Q15S2	Nível 3 C1153a	Nível 4 4Q15S1	Nível 5 4Q15S2	Nível 6 SS474
U (% m/m)	0,046	0,046	0,068	0,043	0,047	0,091
\bar{x} (% m/m)	0,3034	0,4419	8,7240	10,1113	10,0589	14,8584
s ou s_r (% m/m)	0,0109	0,0136	0,0854	0,0292	0,0448	0,0609
$U_{rel} = U/\bar{x}$	15,2 %	10,4 %	0,8 %	0,4 %	0,5 %	0,6 %
Resultado	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,3033	0,4406	8,7600	10,0704	10,0169	14,7450
s_{ref} (% m/m)	0,0103	0,0086	0,0200	0,0622	0,0553	0,0766
Z-Score	0,01	0,15	-1,80	0,66	0,76	1,48

Co	Nível 1 486/1	Nível 2 C1153a	Nível 3 4Q15S1	Nível 4 483/1	Nível 5 485/1	Nível 6 487/1
U (% m/m)	---	---	0,14	0,11	0,12	0,20
\bar{x} (% m/m)	< LD	< LD	0,1470	2,0972	4,9246	8,0242
s ou s_r (% m/m)	---	---	0,0778	0,0308	0,0317	0,0651
$U_{rel} = U/\bar{x}$	---	---	95,2 %	5,2 %	2,4 %	2,5 %
Resultado	---	---	QUALI	QUANTI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0820	0,1270	0,1479	2,0617	4,9683	7,9467
s_{ref} (% m/m)	0,0122	0,0035	0,0037	0,0417	0,0349	0,1171
Z-Score	---	---	-0,24	0,85	-1,25	0,66

(conclusão)

Mn	Nível 1 486/1	Nível 2 487/1	Nível 3 2Q15S1	Nível 4 2Q15S2	Nível 5 4Q15S2	Nível 6 4Q15S1
U (% m/m)	0,020	0,023	0,020	0,019	0,030	0,033
\bar{x} (% m/m)	0,1985	0,2576	0,4825	0,6693	1,6933	1,7329
s ou s_r (% m/m)	0,0114	0,0185	0,0177	0,0157	0,0259	0,0255
$U_{rel} = U/\bar{x}$	10,1 %	8,9 %	4,1 %	2,8 %	1,8 %	1,9 %
Resultado	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,2088	0,2650	0,4660	0,6532	1,6830	1,7234
s_{ref} (% m/m)	0,0064	0,0120	0,0124	0,0141	0,0218	0,0364
Z-Score	-1,61	-0,62	1,33	1,14	0,47	0,26

Cr	Nível 1 35KN	Nível 2 2Q15S2	Nível 3 2Q15S1	Nível 4 4Q15S1	Nível 5 4Q15S2	Nível 6 SS474
U (% m/m)	0,41	0,17	0,17	0,17	0,18	0,22
\bar{x} (% m/m)	1,1472	16,0619	16,6520	16,9500	17,0478	19,1397
s ou s_r (% m/m)	0,0051	0,0343	0,0351	0,0303	0,0432	0,0577
$U_{rel} = U/\bar{x}$	35,7 %	1,1 %	1,0 %	1,0 %	1,1 %	1,1 %
Resultado	QUALI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	1,1654	16,2535	16,8732	16,8889	16,9981	19,0550
s_{ref} (% m/m)	0,0122	0,1405	0,1446	0,0763	0,0875	0,0893
Z-Score	-1,49	-1,36	-1,53	0,80	0,57	0,95

V	Nível 1 4Q15S1	Nível 2 C1153a	Nível 3 SS474	Nível 4 485/1	Nível 5 487/1	Nível 6 486/1
U (% m/m)	0,023	0,021	0,030	0,022	0,026	0,045
\bar{x} (% m/m)	0,0402	0,1733	0,3069	1,0263	1,1200	1,8500
s ou s_r (% m/m)	0,0024	0,0037	0,0037	0,0105	0,0081	0,0207
$U_{rel} = U/\bar{x}$	57,2 %	12,1 %	9,8 %	2,1 %	2,3 %	2,4 %
Resultado	QUALI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI	QUANTI
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0497	0,1760	0,2967	1,0186	1,1414	1,8157
s_{ref} (% m/m)	0,0044	0,0020	0,0258	0,0121	0,0204	0,0190
Z-Score	-2,16	-1,35	0,40	0,64	-1,05	1,81

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação do Método EDXRF

Como citado anteriormente, LD é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser detectada e LQ é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com exatidão [7,8,29]. Neste estudo, usou-se o espectrômetro NITON para analisar os MRCs/MRs, de aços, com baixa concentração de analito. A Tabela 17 lista os MRCs/MRs, suas rastreabilidades e para quais elementos foram usados.

Tabela 17 – Lista de MRCs/MRs, suas rastreabilidades e suas aplicações para LD e LQ

Identificação	Número do Certificado	Data do Certificado	Organismo de Avaliação da Conformidade	Elemento Químico
IARM 35KN	35KN-10112011-IARM-P	10/11/2011	NIST	Cr
483/1	CRM No. 483/1	Nov./2013	BAS	Co
486/1	CRM No. 486/1	Nov./2013	BAS (13)	Mn
2Q15S1	2Q15S1	02/07/2015	ASTM	Nb, Cu e Ni
2Q15S2	2Q15S2	02/07/2015	ASTM	Mo
4Q15S1	4Q15S1	31/12/2015	ASTM	V
4Q15S2	4Q15S2	31/12/2015	ASTM	W

Fonte: Elaborado pelo autor.

As seguintes questões foram consideradas na determinação de LD e LQ do método EDXRF.

- As amostras de teste são com concentrações de analito próximas do LD esperado, para isto foram usados os MRCs/MRs com menores concentrações para cada elemento químico (Tabela 17).
- A cobertura do escopo do método foi feita apenas para a matriz base ferro. Portanto o LD e LQ calculados são válidos somente para esta matriz.
- As medições foram feitas com a garantia de uma replicação representativa, ou seja, as medições foram feitas usando o procedimento de medição documentado, incluindo qualquer etapa de preparação da amostra e do instrumento.
- As medições foram realizadas sob condições de repetibilidade.
- Foram feitas 10 replicatas (n) para cada MRC/MR listado na Tabela 17.

O cálculo do desvio padrão das médias (s'_0) é baseado em um desvio padrão para resultados próximos a zero de analito (s_0) com 10 replicatas ($n = 10$), calculado pela aplicação do teorema do limite central (Equação 2). Já o LD foi calculado pela Equação 3 e o LQ pela Equação 4, com um fator de multiplicação (k_Q) igual a 10. A Tabela 18 apresenta o estudo de LD e LQ, do método EDXRF, para a matriz base ferro.

A Tabela 19 apresenta uma comparação entre os valores calculados de LD e LQ neste trabalho e os valores apresentados nas especificações técnicas do fabricante Thermo Fisher Scientific [46].

Analisando os dados na Tabela 19, conclui-se que, sem o uso do teorema do limite central, os valores de LD e LQ seriam pelo menos três vezes maiores. Porque, em vez de usar s'_0 nos cálculos, seria usado s_0 . Também pode ser observado que, para os elementos Mo, Nb, W, Cu, Ni e V, os valores de LD medidos são iguais ou inferiores aos especificados pelo fabricante. Enquanto que para Co, Mn e Cr, são maiores. A Figura 20 mostra a comparação entre LD calculado e LD do fabricante para cada elemento químico.

Tabela 18 – Estudo de LD e LQ do método EDXRF para a matriz base ferro

	Mo	Nb	W	Cu	Ni	Co	Mn	Cr	V
$n = 1$	0,055	0,006	0,037	0,089	0,312	1,788	0,256	1,321	0,055
$n = 2$	0,055	0,005	0,051	0,088	0,299	2,124	0,215	1,319	0,054
$n = 3$	0,052	0,005	0,037	0,089	0,331	1,982	0,267	1,322	0,057
$n = 4$	0,055	0,005	0,035	0,086	0,306	2,020	0,239	1,311	0,053
$n = 5$	0,055	0,005	0,038	0,084	0,312	2,002	0,218	1,307	0,053
$n = 6$	0,054	0,005	0,037	0,085	0,295	1,970	0,239	1,317	0,053
$n = 7$	0,055	0,005	0,043	0,091	0,320	1,974	0,220	1,324	0,055
$n = 8$	0,053	0,006	0,045	0,078	0,312	2,026	0,218	1,321	0,056
$n = 9$	0,054	0,005	0,042	0,079	0,297	1,992	0,225	1,315	0,049
$n = 10$	0,055	0,006	0,037	0,082	0,307	1,987	0,195	1,316	0,056
s_0	0,0011	0,0005	0,0050	0,0044	0,0110	0,0828	0,0212	0,0053	0,0023
$s'_0 = s_0/\sqrt{n}$	0,0003	0,0002	0,0016	0,0014	0,0035	0,0262	0,0067	0,0017	0,0007
$LD = 3 \times s'_0$	0,001	0,001	0,005	0,004	0,010	0,079	0,020	0,005	0,002
$LQ = 10 \times s'_0$	0,003	0,002	0,016	0,014	0,035	0,262	0,067	0,017	0,007

¹Todos os valores da tabela são expressos em % m/m e arredondados para a resolução do NITON.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19 – Comparativo entre os LDs e LQs calculados e os das especificações do fabricante

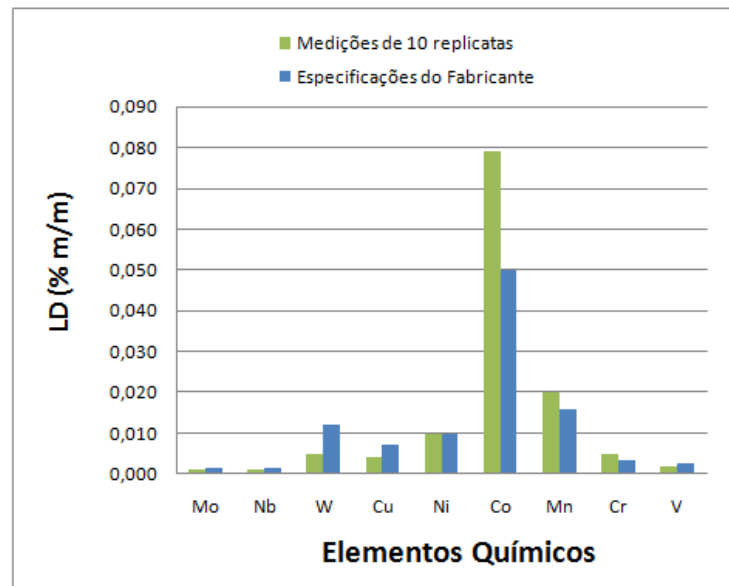
Elemento Químico	Medições de 10 replicatas (% m/m)		Especificações do Fabricante (% m/m)	
	LD	LQ	LD	LQ*
Mo	0,001	0,003	0,0015	0,0050
Nb	0,001	0,002	0,0015	0,0050
W	0,005	0,016	0,012	0,040
Cu	0,004	0,014	0,007	0,023
Ni	0,010	0,035	0,01	0,033
Co	0,079	0,26	0,05	0,17
Mn	0,020	0,067	0,016	0,054
Cr	0,005	0,017	0,0035	0,012
V	0,002	0,007	0,0025	0,008

*LQ não foi informado pelo fabricante. LQ foi calculado com $3,33 \times LD$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como os LDs do W, Cu e Co aparentam ter diferença significativa entre os valores calculados e os valores especificados pelo fabricante (Figura 20), realizou-se um projeto fatorial de dois fatores “*Two-Way ANOVA*” para analisar se esta diferença é estatisticamente significativa [33,47,48,49].

Figura 20 – Comparação entre LD calculado e LD do fabricante para cada elemento



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Ribeiro e ten Caten [33], o projeto fatorial de dois fatores “*Two-Way ANOVA*” tem como modelo estatístico a Equação 45, onde, μ : é a média geral, τ_i : é o efeito do i -ésimo nível de “concentração”, β_j : é o efeito do j -ésimo nível de “método”, $\tau\beta_{ij}$: é o efeito da interação concentração*método, ε_{ijk} : é o erro aleatório, com $i = 1,a$; $j = 1,b$; $k = 1,n$.

Suposição: $\varepsilon_{ijk} \rightarrow N(\mu=0,\sigma)$.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \text{Equação 45}$$

Temos três testes de hipóteses a serem feitos [33]:

Para o fator concentração: $H_0: \tau_i = 0$ e $H_1: \tau_i \neq 0$ para algum $i, i = 1,a$.

Para o fator método: $H_0: \beta_j = 0$ e $H_1: \beta_j \neq 0$ para algum $j, j = 1,b$.

Para a interação concentração*método: $H_0: \tau\beta_{ij} = 0$ e $H_1: \tau\beta_{ij} \neq 0$ para algum ij .

Para cada um dos testes de hipótese calcula-se F tabelado da distribuição F de Fisher e compara-se com o F_{calc} . Se $F_{calc} > F_{tab}$ então a hipótese nula é rejeitada e, portanto, a mudança de níveis do fator analisado tem efeito significativo sobre a resposta da média [33,47,48,49]. O valor de F_{calc} obtém-se da Equação 46 e F_{tab} é calculado pela Equação 47.

$$F_{calc} = \frac{\text{Variância entre grupos}}{\text{Variância dentro do grupo}} = \frac{MQ(\text{fator})}{MQR} \quad \text{Equação 46}$$

$$F_{tab} = F_{\alpha;GL_{numerador};GL_{denominador}} \quad \text{Equação 47}$$

Se $F_{calc} > F_{tab}$, ou valor $p < 0,05$ ($\alpha = 5\%$), o efeito estudado é significativo para um nível de confiança de 95% [33,47,48,49].

Conforme Ribeiro e ten Caten [33], as fórmulas para os cálculos são descritas a seguir.

$$TC = \frac{(T \dots)^2}{abn} \quad \text{Equação 48}$$

$$SQA = \sum_{i=1}^a \frac{(T_{i \cdot \cdot})^2}{bn} - TC \quad \text{Equação 49}$$

$$SQB = \sum_{j=1}^b \frac{(T_{\cdot j \cdot})^2}{an} - TC \quad \text{Equação 50}$$

$$SQAB = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{(T_{ij \cdot})^2}{n} - TC - SQA - SQB \quad \text{Equação 51}$$

$$SQR = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{(T_{ij \cdot})^2}{n} \quad \text{Equação 52}$$

$$SQT = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - TC \quad \text{Equação 53}$$

A verificação da Equação 53 pode ser feita pela Equação 54.

$$SQT = SQA + SQB + SQAB + SQR \quad \text{Equação 54}$$

Sendo TC o termo de correção, $SQ(\text{fator})$ a soma quadrática de cada fator, $MQ(\text{fator})$ o cálculo das médias quadradas ou variâncias (Equação 55) e GDL são os graus de liberdade de cada fator. A Tabela 20 apresenta de forma estruturada estes cálculos.

$$MQ(\text{fator}) = SQ(\text{fator})/GDL \quad \text{Equação 55}$$

Tabela 20 – Forma estruturada de cálculo de “Two-Way ANOVA”

Fator	Soma de Quadrados	GDL	Médias Quadradas	F _{calc}	F _{tab}
A	SQA	(a-1)	MQA	MQA/MQB	F _{α;GLA;GLT}
B	SQB	(b-1)	MQB	MQB/MQR	F _{α;GLB;GLT}
Interação AB	SQAB	(a-1)*(b-1)	MQAB	MQAB/MQR	F _{α;GLAB;GLT}
Erro	SQR	ab(n-1)	MQR		
Total	SQT	abn-1			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste estudo apresentado na Tabela 19, o fator A são os nove elementos químicos ($a = 9$) e o fator B os dois LDs ($b = 2$), sendo que temos apenas um LD para cada elemento

químico ($n = 1$). A Tabela 21 apresenta esses cálculos de forma estruturada. Como $n = 1$, o fator "interação" foi usado no fator "erro", caso contrário os graus de liberdade do erro seriam zero, pois $n = 1$. Para mais detalhes, ver item 3.6 da publicação de Ribeiro e ten Caten [33].

Tabela 21 – Cálculos de “Two-Way ANOVA” para LDs

Fator	Soma de Quadrados	GDL	Médias Quadradas	F _{calc}	F _{tab}
Elemento	0,006462	8	0,000808	15,0	3,4
LDs	0,000029	1	0,000029	0,5	5,3
Erro	0,000430	8	0,000054		
Total	0,006921	17			

Fonte: Elaborado pelo autor.

O fator estudado é significativo se $F_{calc} > F_{tab}$. Analisando a Tabela 21 pode-se verificar que o fator "Elemento" foi significativo e o fator "LD" não foi significativo. Portanto, os LDs calculados não tem diferença significativa dos LDs especificados pelo fabricante, inclusive para W, Cu e Co.

Cabe salientar que os valores obtidos de LD e LQ são suscetíveis a variações, tais como: número de observações, imperfeições em amostras, erros instrumentais, curva de calibração, condições de medição, configuração do instrumento, diferença entre procedimentos de teste e tipo de matriz de amostra, entre outros. Portanto, a estimativa de LD e LQ, obtida durante a validação de método, deve ser tomada como um valor indicativo.

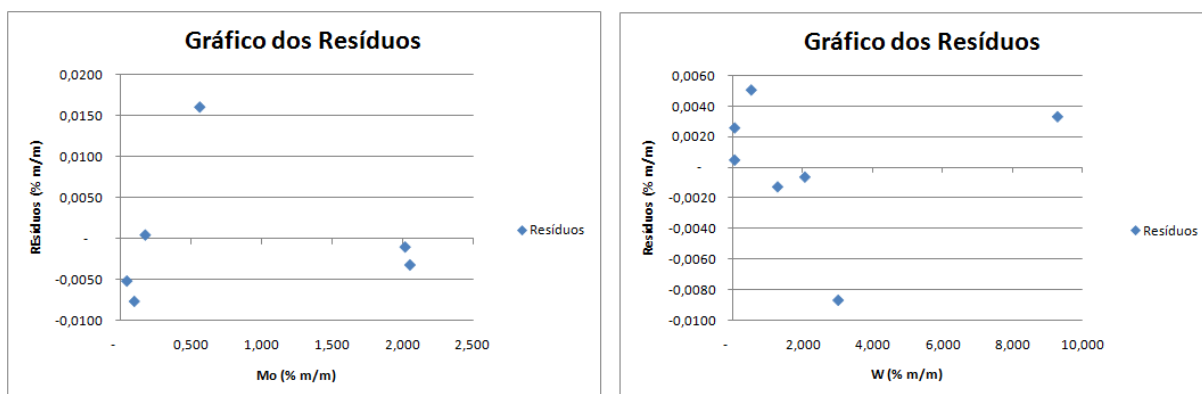
Ressaltando que os valores calculados de LD e LQ são válidos apenas para o método EDXRF, para o procedimento de medição descrito neste trabalho e para a matriz base Fe.

5.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho do Método EDXRF

A linearidade do método EDXRF é a sua capacidade de demonstrar que os resultados obtidos são proporcionais à concentração do analito na amostra, no intervalo de calibração, usando a regressão linear simples na curva de calibração de cada elemento químico.

Sendo que o R^2 maior que 0,98 indica uma boa linearidade. Na Tabela 11 foram apresentadas as linearidades e todas ficaram com o $R^2 > 0,98$. Foram elaborados gráficos dos resíduos de cada elemento químico analisado. Observou-se que havia um comportamento aleatório em suas distribuições espaciais. Na Figura 21 são apresentados apenas os gráficos dos resíduos do Mo e W e pode-se observar que não há uma tendência nestes gráficos, portanto os modelos lineares são adequados.

Figura 21 – Gráficos dos resíduos do Mo e W



Fonte: Elaborado pelo autor.

A faixa de trabalho de cada elemento químico, do método EDXRF, é delimitada pelo limite inferior, que é o LQ descrito na Tabela 19, e o limite superior, que é o último ponto da curva de calibração declarado no certificado de calibração do espectrômetro EDXRF, número de série 89512, datado de 31/03/2017 e elaborado por Krummenauer¹⁰.

A Tabela 22 apresenta os parâmetros de linearidade e faixa de trabalho para cada elemento químico determinado pelo método EDXRF.

Tabela 22 – Linearidade e faixa de trabalho do método EDXRF

Elemento Químico	Interceptação do Eixo (a)	Coefficiente Angular (b)	R ²	Faixa de Trabalho (% m/m)
Mo	-0,0054	1,0219	0,9999	0,003 – 2,058
Nb	0,0033	0,8916	0,9999	0,002 – 0,480
W	0,0108	0,9989	1,0000	0,016 – 9,28
Cu	-0,0148	1,1157	0,9993	0,014 – 0,452
Ni	0,0021	1,0096	1,0000	0,035 – 14,74
Co	-0,0026	1,0013	0,9997	0,26 – 7,95
Mn	-0,0258	0,9803	0,9997	0,067 – 1,723
Cr	-0,0932	0,9758	0,9995	0,017 – 19,06
V	0,0019	0,9116	0,9996	0,007 – 1,82

Fonte: Elaborado pelo autor.

¹⁰ KRUMMENAUER, Alex. **Certificado de Calibração do Espectrômetro NITON XL3t GOLDD+, número de série 89512**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Certificado de calibração.

5.3.4 Veracidade de Medição do Método EDXRF

A veracidade neste estudo foi determinada por meio dos cálculos de tendência de medição, erros normalizados, de Z -score na participação em comparações interlaboratoriais e estudo comparativo entre métodos.

5.3.4.1 Cálculos de Tendências de Medição e Erros Normalizados

O INMETRO [7] e Magnusson e Örnemark [8] descrevem que a tendência de medição pode ser expressa, em termos absolutos, pela Equação 6, e, em termos relativos, pela Equação 7, onde os cálculos devem ser feitos com no mínimo 10 replicatas. Os valores de \bar{x}_{ref} , o valor médio de referência do MRC, e U_{ref} , a incerteza de medição do valor médio de referência do MRC, usados nos cálculos de tendência, foram obtidos dos certificados dos MRCs. Nestes cálculos de tendência somente foram medidos MRs/MRCs que não foram utilizados na elaboração das curvas de calibração, listados na Tabela 9.

Como citado anteriormente, na revisão bibliográfica, uma forma de avaliar a veracidade de medição do método é através do cálculo do E_n com o uso de MRCs/MRs. Calcula-se o E_n pela Equação 8, sendo b a tendência de medição absoluta apresentada na Tabela 23, U_{lab} a incerteza de medição expandida obtida pelo laboratório e s_{ref} o desvio padrão do ensaio de proficiência, ambos obtidos na Tabela 16. Se $|E_n| \leq 1$, considera-se que o resultado do laboratório é adequado. A Tabela 23 apresenta os cálculos de E_n para cada elemento químico. Como todos $|E_n|$ são inferiores a 1, para as medições quantitativas, o método EDXRF está aprovado para este requisito.

Tabela 23 – Cálculos de tendência absoluta e relativa e E_n do método EDXRF

				(continua)	
Mo	C1153a	485/1	487/1	Nb	C1153a
U (% m/m)	0,020	0,020	0,020	U (% m/m)	0,011
\bar{x} (% m/m)	0,2307	0,6310	9,3520	\bar{x} (% m/m)	0,003
U_{ref} (% m/m)	0,01	0,04	0,34	U_{ref} (% m/m)	0,0014
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,2400	0,66	9,41	\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0027
b (% m/m)	-0,0093	-0,029	-0,058	b (% m/m)	0,0003
b (percentual)	-3,88 %	-4,39 %	-0,62 %	b (percentual)	11,11 %
E_n	-0,416	-0,648	-0,170	E_n	0,027
Mn	35KN	C1153a	474	Cu	C1153a
U (% m/m)	0,033	0,033	0,033	U (% m/m)	0,011
\bar{x} (% m/m)	0,4473	0,5678	1,6697	\bar{x} (% m/m)	0,2270
U_{ref} (% m/m)	0,01	0,003	0,02	U_{ref} (% m/m)	0,004
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,47	0,544	1,70	\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,226
b (% m/m)	-0,0227	0,0238	-0,0303	b (% m/m)	0,001
b (percentual)	-4,83 %	4,37 %	-1,78 %	b (percentual)	0,44 %
E_n	-0,658	0,718	-0,785	E_n	0,085

				(conclusão)	
W	483/1	487/1	---	Ni	C1153a
U (% m/m)	0,025	0,025	---	U (% m/m)	0,091
\bar{x} (% m/m)	9,2827	1,8062	---	\bar{x} (% m/m)	8,7435
U_{ref} (% m/m)	0,12	0,14	---	U_{ref} (% m/m)	0,04
\bar{x}_{ref} (% m/m)	9,28	1,80	---	\bar{x}_{ref} (% m/m)	8,76
b (% m/m)	0,0027	0,0062	---	b (% m/m)	-0,0165
b (percentual)	0,03 %	0,34 %	---	b (percentual)	-0,19 %
E_n	0,022	0,044	---	E_n	-0,166
Cr	485/1	486/1	487/1	Co	4Q15S2
U (% m/m)	0,42	0,42	0,42	U (% m/m)	0,20
\bar{x} (% m/m)	4,2775	4,6975	3,9758	\bar{x} (% m/m)	0,1353
U_{ref} (% m/m)	0,06	0,06	0,06	U_{ref} (% m/m)	0,0086
\bar{x}_{ref} (% m/m)	4,02	4,54	3,91	\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,1655
b (% m/m)	0,2575	0,1575	0,0658	b (% m/m)	-0,0302
b (percentual)	6,41 %	3,47 %	1,68 %	b (percentual)	-18,25 %
E_n	0,607	0,371	0,155	E_n	-0,151
V	2Q15S1	4Q15S2	---	---	---
U (% m/m)	0,045	0,045	---	U (% m/m)	---
\bar{x} (% m/m)	0,0942	0,0525	---	\bar{x} (% m/m)	---
U_{ref} (% m/m)	0,0092	0,0078	---	U_{ref} (% m/m)	---
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0725	0,0666	---	\bar{x}_{ref} (% m/m)	---
b (% m/m)	0,0217	-0,0141	---	b (% m/m)	---
b (percentual)	29,93 %	-21,17 %	---	b (percentual)	---
E_n	0,472	-0,309	---	E_n	---

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.4.2 Cálculos de *Z-score* na Participação em Comparações Interlaboratoriais

A participação em comparações interlaboratoriais pode ser analisada pelo cálculo de *Z-score* ou índice *Z* (Equação 9). Porém, como o LACOR não participou de nenhuma rodada de comparação interlaboratorial de FRX desde 2015 [44,45], optou-se por configurar o NITON com os parâmetros de curva de calibração, obtidos na Tabela 11, e medir os MRCs/MRs listados na Tabela 9. Os cálculos mostraram que para todos os resultados quantitativos (QUANTI), apresentados na Tabela 16, os valores de *Z-score* ficaram dentro da faixa de ± 2 (resultado satisfatório). Salienta-se que os resultados para Mo, Nb, Co, Mn e Cr melhoraram em relação aos resultados obtidos nas comparações interlaboratoriais da ASTM de 2015 [44,45], onde os resultados de *Z-score*, desses elementos, foram classificados como questionáveis ($2 < |Z| < 3$) ou insatisfatórios ($|Z| \geq 3$).

5.3.4.3 Estudo Comparativo entre os Métodos EDXRF e Outros Métodos Normalizados

O objetivo desta comparação é avaliar a veracidade de medição (antigamente exatidão) do método em validação, através da análise de amostras com concentrações em todo o intervalo de indicações em que se pretende validar o método. As amostras são analisadas em replicatas usando os dois métodos, em separado [7].

Existem várias técnicas que podem ser usadas para comparar os resultados obtidos por dois métodos de ensaio, o INMETRO [7] sugere: testes de hipótese e planejamento de experimentos. Nesta comparação, optou-se por usar o projeto fatorial de dois fatores “*Two-Way ANOVA*” descrito na técnica de planejamento de experimentos [33].

Para obter os resultados do método a ser validado foi utilizado o espectrômetro NITON para analisar as amostras 2Q15S1 [44], 2Q15S2 [44], 4Q15S1 [45] e 4Q15S2 [45]. Estas amostras foram medidas pelo método de referência ASTM E572-13 [3], técnica espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda (WDXRF), nas comparações interlaboratoriais (ILAP), realizadas por ASTM International [44,45], nas quais o LACOR participou. Os elementos químicos: Mo, Nb, Cu, Ni, Mn, Cr e V foram medidos e comparados com os resultados certificados pelo método WDXRF. Também se obteve a comparação de resultados do W usando o MR 4Q15S2 e os MRCs, 421, 422 e 423 da BAS (Tabela 9) que foram certificados com métodos fotométricos. Para o Co utilizou-se o MR 4Q15S1 e os MRCs 483/1, 485/1 e 487/1 da BAS (Tabela 9) que foram certificados com métodos fotométricos e de AAS.

Os MRCs/MRs foram medidos com seis replicatas, sob condições de repetibilidade, com as configurações e parametrizações descritas anteriormente para o NITON e o uso das curvas de calibração que estão na Tabela 11.

Os resultados obtidos das seis replicatas ($n = 6$), de cada um dos MRCs/MRs, foram comparados com seis resultados, selecionados aleatoriamente, de outros laboratórios que participaram das comparações interlaboratoriais ou dos resultados dos certificados de calibração. Com esses dados, montou-se um projeto fatorial de dois fatores “*Two-Way ANOVA*” para cada elemento químico: fator A – concentração – com quatro níveis ($a = 4$) e fator B – método – com dois níveis ($b = 2$), conforme Tabela 24.

Tabela 24 – Dados obtidos com NITON (método EDXRF) e dos certificados (métodos normalizados)

(continua)

Concentração (Fator A) do Mo	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	0,051 % m/m (MR 2Q15S2)	0,049	0,050	0,0576
	0,052	0,051	0,052	0,0544
	0,050	0,049	0,055	0,051
	0,102	0,101	0,110	0,110
0,102 % m/m (MR 2Q15S1)	0,104	0,104	0,1081	0,109
	0,101	0,105	0,106	0,107

(continuação)

Concentração (Fator A) do Mo	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	2,003 % m/m (MR 4Q15S1)	2,020	2,008	2,020
2,003		2,011	2,008	2,001
2,002		2,008	2,003	2,007
2,058 % m/m (MR 4Q15S2)	2,044	2,011	2,046	2,033
	2,043	2,035	2,056	2,024
	2,052	2,046	2,076	2,0347

Concentração (Fator A) do Nb	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	0,006 % m/m (MR 4Q15S1)	0,006	0,005	0,0087
0,006		0,006	0,0079	0,008
0,006		0,006	0,011	0,0064
0,007 % m/m (MR 2Q15S1)	0,008	0,007	0,0083	0,010
	0,007	0,007	0,0041	0,0056
	0,007	0,008	0,007	0,006
0,010 % m/m (MR 4Q15S2)	0,010	0,009	0,007	0,012
	0,010	0,010	0,0116	0,0094
	0,009	0,009	0,0117	0,011
0,025 % m/m (MR 2Q15S2)	0,025	0,024	0,0258	0,0256
	0,025	0,026	0,026	0,026
	0,025	0,026	0,0241	0,024

Concentração (Fator A) do W	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Métodos WDXRF e fotométricos – Fator B (% m/m)	
	0,058 % m/m (MR 4Q15S2)	0,059	0,050	0,0487
0,056		0,047	0,050	0,0418
0,062		0,055	0,051	0,0466
0,531 % m/m (MRC 421)	0,526	0,518	0,520	0,520
	0,532	0,528	0,510	0,530
	0,542	0,526	0,550	0,530
1,268 % m/m (MRC 422)	1,261	1,268	1,280	1,280
	1,224	1,293	1,260	1,260
	1,257	1,293	1,300	1,270
2,030 % m/m (MRC 423)	2,049	2,091	2,060	2,040
	2,050	2,017	2,040	2,070
	2,022	2,024	2,080	2,100

Concentração (Fator A) do Cu	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	0,082 % m/m (MR 2Q15S1)	0,082	0,082	0,086
0,091		0,082	0,086	0,083
0,079		0,084	0,079	0,087
0,217 % m/m (MR 2Q15S2)	0,212	0,222	0,2098	0,203
	0,212	0,216	0,201	0,196
	0,217	0,216	0,1961	0,233
0,441 % m/m (MR 4Q15S1)	0,433	0,440	0,4267	0,419
	0,434	0,425	0,4207	0,418
	0,435	0,445	0,435	0,448
0,470 % m/m (MR 4Q15S2)	0,469	0,473	0,4641	0,453
	0,453	0,455	0,459	0,452
	0,461	0,472	0,475	0,457

(continuação)

Concentração (Fator A) do Ni	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	0,303 % m/m (MR 2Q15S1)	0,288	0,289	0,2900
0,298		0,303	0,2890	0,2990
0,296		0,305	0,2929	0,3020
0,442 % m/m (MR 2Q15S2)	0,446	0,441	0,4428	0,4360
	0,442	0,430	0,4540	0,4480
	0,445	0,447	0,4360	0,4600
10,059 % m/m (MR 4Q15S2)	10,071	9,968	10,0790	9,9987
	10,032	10,085	9,9150	10,0272
	10,063	10,086	10,0790	10,0540
10,111 % m/m (MR 4Q15S1)	10,069	10,107	10,1920	10,1300
	10,128	10,125	10,0418	10,0400
	10,123	10,113	10,1191	10,0200

Concentração (Fator A) do Co	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias do certificado – Métodos WDXRF, fotométricos e AAS – Fator B (% m/m)	
	0,148 % m/m (MR 4Q15S1)	0,143	0,190	0,1489
0,151		0,126	0,152	0,140
0,139		0,133	0,146	0,1454
2,097 % m/m (MRC 483/1)	2,105	2,156	2,120	2,030
	2,093	2,086	2,090	2,040
	2,122	2,078	2,080	2,010
4,925 % m/m (MRC 485/1)	4,932	4,895	5,000	4,970
	4,870	4,945	5,020	4,940
	4,963	4,950	4,940	4,940
8,024 % m/m (MRC 487/1)	8,046	8,110	8,030	7,950
	7,985	8,099	8,100	7,760
	8,081	7,934	7,950	7,890

Concentração (Fator A) do Mn	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias do certificado – Métodos WDXRF, fotométricos e AAS – Fator B (% m/m)	
	0,483 % m/m (MR 2Q15S1)	0,517	0,487	0,4536
0,476		0,468	0,456	0,488
0,485		0,501	0,463	0,472
0,669 % m/m (MR 2Q15S2)	0,662	0,685	0,6444	0,6594
	0,675	0,660	0,670	0,682
	0,639	0,670	0,650	0,665
1,693 % m/m (MR 4Q15S2)	1,675	1,680	1,646	1,7055
	1,715	1,731	1,692	1,6655
	1,714	1,682	1,701	1,693
1,733 % m/m (MR 4Q15S1)	1,707	1,754	1,686	1,812
	1,754	1,748	1,732	1,743
	1,712	1,731	1,783	1,7333

Concentração (Fator A) do Cr	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	16,062 % m/m (MR 2Q15S2)	16,089	16,071	16,1607
16,091		16,034	16,1660	16,2100
16,110		16,099	15,9640	16,0800
16,873 % m/m (MR 2Q15S1)	16,701	16,680	16,8430	16,8430
	16,673	16,671	16,7620	16,5910
	16,645	16,665	16,8810	16,7000
16,950 % m/m (MR 4Q15S1)	16,968	16,950	16,9130	16,9319
	16,965	16,972	16,9330	16,9200
	16,965	16,996	16,8900	16,8596

(conclusão)

Concentração (Fator A) do Cr	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	17,048 % m/m (MR 4Q15S2)	17,137 17,020 17,042	17,062 16,999 17,002	17,0000 17,0240 16,9900

Concentração (Fator A) do V	Valores medidos com o NITON – Método EDXRF – Fator B (% m/m)		Médias obtidas do certificado – Método WDXRF – Fator B (% m/m)	
	0,004 % m/m (MR 2Q15S2)	0,055 0,051 0,059	0,056 0,058 0,060	0,0550 0,0610 0,0550
0,005 % m/m (MR 2Q15S1)	0,096 0,099 0,101	0,080 0,095 0,096	0,0700 0,0770 0,0720	0,0810 0,0720 0,0710
0,050 % m/m (MR 4Q15S2)	0,044 0,041 0,043	0,041 0,040 0,041	0,0470 0,0540 0,0470	0,0490 0,0480 0,0500
0,066 % m/m (MR 4Q15S1)	0,055 0,054 0,054	0,054 0,052 0,052	0,0630 0,0690 0,0660	0,0680 0,0660 0,0670

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 25 apresenta os valores dos cálculos “Two-Way ANOVA” para o Mo.

Tabela 25 – Cálculos de “Two-Way ANOVA” para o Mo

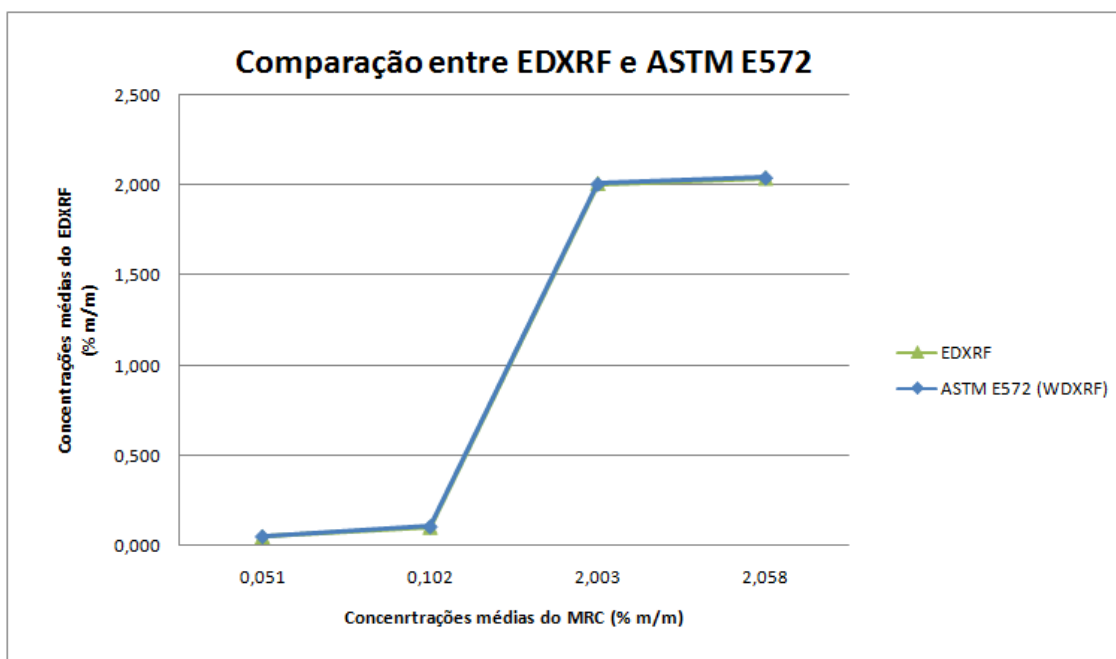
Fator	Soma de Quadrados	GDL	Médias Quadradas	F_{calc}	F_{tab}
Concentrações (Fator A)	45,504863	3	15,168288	175298	2,8
Métodos (Fator B)	0,000199	1	0,000199	2,3	4,1
Interação AB	0,000051	3	0,000017	0,2	2,8
Erro	0,003461	40	0,000087		
Total	45,508574	47			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como citado anteriormente, se $F_{calc} > F_{tab}$ o efeito estudado é significativo. Analisando a Tabela 25 pode-se verificar que a concentração foi significativa e o método e a interação não foram significativos. Isto mostra que as concentrações tiveram grande variação entre as amostras, mas isso era esperado, pois cada amostra realmente tinha um valor bem diferente de concentração de Mo em relação às outras. Porém, o mais importante, os métodos não têm diferenças significativas e, portanto, para o Mo o método EDXRF está aprovado no requisito 8.2.6.3.4 do documento INMETRO [7], para um nível de confiança de 95 %.

A Figura 22 mostra a comparação entre as médias das medições feitas, para o Mo, com o método EDXRF e as médias obtidas com o método ASTM E572 (WDXRF) e pode-se observar que não há diferença entre os valores.

Figura 22 – Comparação entre EDXRF e ASTM E572 (WDXRF) para o Mo



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os demais elementos seguiram a mesma metodologia, a Tabela 26 apresenta um resumo dos cálculos de “*Two-Way ANOVA*” de cada um dos elementos químicos.

Tabela 26 – Resumo dos cálculos “*Two-Way ANOVA*” para o fator “métodos”

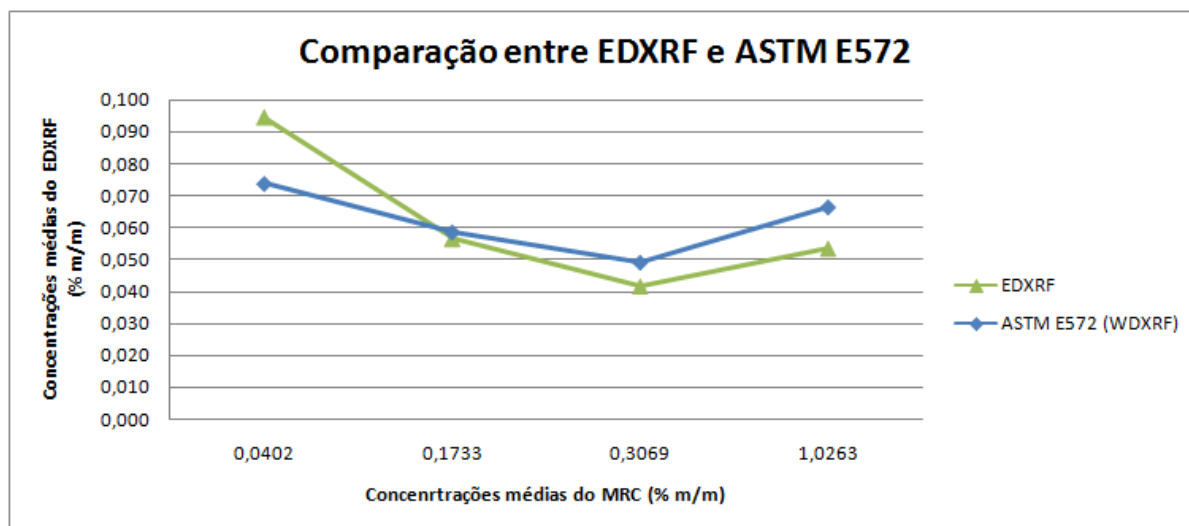
Elemento Químico	Soma de Quadrados	GDL	Médias Quadradas	F_{calc}	F_{tab}
Mo	0,000199	1	0,000199	2,3	4,1
Nb	0,000006		0,000006	4,0	
W	0,000425		0,000425	1,4	
Cu	0,000284		0,000284	4,0	
Ni	0,001349		0,001349	1,0	
Co	0,007341		0,007341	2,4	
Mn	0,000524		0,000524	1,0	
Cr	0,003485		0,003485	1,0	
V	0,000003		0,000003	0,2	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dados da Tabela 26 chega-se à conclusão de que todos os elementos químicos estão aprovados para o requisito 8.2.6.3.4 do documento DOQ-CGCRE-08 [7]. Isto porque nenhum F_{calc} foi maior que o F_{tab} (Tabela 26), e, portanto, não há diferença significativa entre os métodos.

A Figura 23 faz a comparação entre as médias das medições feitas para o V, com o método EDXRF, e as médias obtidas com o método ASTM E572 (WDXRF). Nesta figura pode-se observar que mesmo havendo algumas diferenças entre os valores médios dos dois métodos, ainda assim, estas diferenças não são estatisticamente significativas (Tabela 26).

Figura 23 – Comparação entre EDXRF e ASTM E572 (WDXRF) para o V



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.5 Precisão de Medição do Método EDXRF

A precisão neste estudo foi determinada por meio da repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo expressa pelo desvio padrão e/ou DPR.

5.3.5.1 Repetibilidade

A repetibilidade, do método EDXRF, foi obtida com o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições climáticas, o mesmo local, o mesmo objeto durante um curto período de tempo. Os valores dos desvios padrão de repetibilidade (s_r), com 10 replicatas, foram retirados do certificado de calibração do espectrômetro EDXRF, número de série 89512, datado de 31/03/2017 e elaborado por Krummenauer¹¹. Os valores calculados dos desvios padrão relativos de repetibilidade (DPR_r) foram obtidos de acordo com a Equação 10 e são apresentados na Tabela 27 para concentrações: baixa, média e alta da faixa de trabalho. Os critérios de aceitação da repetibilidade (desvios aceitos) são descritos por AOAC [37] e especificados na Tabela 5.

Todo os DPR_r estão dentro dos desvios aceitos, como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 27, portanto o método EDXRF está aprovado quanto à repetibilidade.

¹¹ KRUMMENAUER, Alex. **Certificado de Calibração do Espectrômetro NITON XL3t GOLDD+, número de série 89512**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Certificado de calibração.

Tabela 27 – Cálculos de repetibilidade do método EDXRF

(continua)

	Concentração Baixa	Concentração Média	Concentração Alta
\bar{x} (% m/m)	0,0316	5,3471	9,8648
s_r (% m/m)	0,0005	0,0102	0,0180
DPR _r (%)	1,6	0,2	0,2
Desvio Aceito (%)	5,3	2,7	2,7
Mo	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x} (% m/m)	0,0126	0,0243	0,5346
s_r (% m/m)	0,0005	0,0007	0,0022
DPR _r (%)	4,0	2,9	0,4
Desvio Aceito (%)	5,3	5,3	3,7
Nb	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x} (% m/m)	0,5148	9,2827	17,0043
s_r (% m/m)	0,0093	0,0407	0,0471
DPR _r (%)	1,8	0,4	0,3
Desvio Aceito (%)	3,7	2,7	1,9
W	Aprovado	Aprovado	Aprovado
	Concentração Baixa	Concentração Média	Concentração Alta
\bar{x} (% m/m)	0,2316	0,3841	0,4191
s_r (% m/m)	0,0060	0,0101	0,0068
DPR _r (%)	2,6	2,6	1,6
Desvio Aceito (%)	3,7	3,7	3,7
Cu	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x} (% m/m)	0,3091	8,6652	14,6303
s_r (% m/m)	0,0110	0,0355	0,0434
DPR _r (%)	3,6	0,4	0,3
Desvio Aceito (%)	3,7	2,7	1,9
Ni	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x} (% m/m)	2,0972	4,9073	7,9951
s_r (% m/m)	0,0308	0,0358	0,0663
DPR _r (%)	1,5	0,7	0,8
Desvio Aceito (%)	2,7	2,7	2,7
Co	Aprovado	Aprovado	Aprovado

(conclusão)

	Concentração Baixa	Concentração Média	Concentração Alta
\bar{x} (% m/m)	0,0987	0,6889	1,7645
s_r (% m/m)	0,0049	0,0227	0,0181
DPR _r (%)	5,0	3,3	1,0
Desvio Aceito (%)	5,3	3,7	2,7
Mn	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x} (% m/m)	0,2115	4,8299	19,7141
s_r (% m/m)	0,0022	0,0325	0,0574
DPR _r (%)	1,0	0,7	0,3
Desvio Aceito (%)	3,7	2,7	1,9
Cr	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x} (% m/m)	0,0716	0,3403	1,9875
s_r (% m/m)	0,0025	0,0060	0,0079
DPR _r (%)	3,5	1,8	0,4
Desvio Aceito (%)	5,3	3,7	2,7
V	Aprovado	Aprovado	Aprovado

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.5.2 Precisão Intermediária

A precisão intermediária de medição, do método EDXRF, foi calculada com um conjunto de condições: mesmo procedimento de medição, mesmo local, medições repetidas no mesmo objeto, mesma calibração, mesmo equipamento, sendo variável o intervalo entre medições (T) e os operadores (O). Os desvios padrão da precisão intermediária, denotados por $s_I(TO)$, foram calculados, para cada elemento químico, pela Equação 11, de acordo com a norma ISO 5725-3 [38], e são apresentados na Tabela 13 – Desvios padrão da precisão intermediária do método EDXRF. O documento “Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls”, datado de 19/07/2017, elaborado por Krummenauer¹² apresenta os cálculos de todos os elementos químicos listados na Tabela 13. Mais detalhes já foram citados no item 5.2.1.2 deste trabalho. Cabe ressaltar que a literatura não estabelece desvios aceitos para os valores de precisão intermediária.

5.3.5.3 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade, do método EDXRF, foi calculada com os dados obtidos nas comparações interlaboratoriais de FRX da ASTM [44,45], nas quais o LACOR participou. Ela foi obtida com medições em diferentes laboratórios, com diferentes operadores, em diferentes sistemas de medição, com procedimentos de medição diferentes e medições repetidas em

¹² KRUMMENAUER, Alex. **Planilha_incerteza_RAIOS_X_190717.xls**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

amostras similares. Os desvios padrão de reprodutibilidade (s_R), ou desvio padrão de referência (s_{ref}), foram obtidos nos relatórios de comparação interlaboratorial da ASTM [44,45], no método E572, no qual o LACOR foi enquadrado, e transcritos para a Tabela 28. Os valores calculados dos desvios padrão relativos de reprodutibilidade (DPR_R) foram feitos de acordo com a Equação 10 e são apresentados na Tabela 28. Os critérios de aceitação da reprodutibilidade (desvios aceitos) são descritos por AOAC [37] e especificados na Tabela 6.

Tabela 28 – Cálculos de reprodutibilidade do método EDXRF

(continua)

	2Q15S1	2Q15S2	4Q15S1	4Q15S2
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,1102	0,0552	2,0218	2,0576
s_{ref} (% m/m)	0,0049	0,0037	0,0200	0,0233
DPR_R (%)	4,4	6,7	1,0	1,1
Desvio Aceito (%)	6	8	4	4
Mo	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0054	0,0247	0,0084	0,0117
s_{ref} (% m/m)	0,0024	0,0029	0,0027	0,0023
DPR_R (%)	44,4	11,7	32,1	19,7
Desvio Aceito (%)	11	8	11	8
Nb	Reprovado	Reprovado	Reprovado	Reprovado
W	O LACOR não enviou resultados deste elemento para a ASTM.			
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0829	0,2028	0,4169	0,4522
s_{ref} (% m/m)	0,0052	0,0107	0,0133	0,0129
DPR_R (%)	6,3	5,3	3,2	2,9
Desvio Aceito (%)	8	6	6	6
Cu	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,3033	0,4406	10,0704	10,0169
s_{ref} (% m/m)	0,0103	0,0086	0,0622	0,0553
DPR_R (%)	3,4	2,0	0,6	0,6
Desvio Aceito (%)	6	6	3	3
Ni	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,0277	0,0223	0,1479	0,1655
s_{ref} (% m/m)	0,0029	0,0031	0,0037	0,0043
DPR_R (%)	10,5	13,9	2,5	2,6
Desvio Aceito (%)	8	8	6	6
Co	Reprovado	Reprovado	Aprovado	Aprovado

(conclusão)

	2Q15S1	2Q15S2	4Q15S1	4Q15S2
\bar{x}_{ref} (% m/m)	0,4660	0,6532	1,7234	1,6830
s_{ref} (% m/m)	0,0124	0,0141	0,0364	0,0218
DPR _R (%)	2,7	2,2	2,1	1,3
Desvio Aceito (%)	6	6	4	4
Mn	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
\bar{x}_{ref} (% m/m)	16,8732	16,2535	16,8889	16,9981
s_{ref} (% m/m)	0,1446	0,1405	0,0763	0,0875
DPR _R (%)	0,9	0,9	0,5	0,5
Desvio Aceito (%)	3	3	3	3
Cr	Aprovado	Aprovado	Aprovado	Aprovado
V	O LACOR não enviou resultados deste elemento para a ASTM.			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Tabela 28, observa-se que todos os DPR_R do Nb estão reprovados, mas isso pode ser explicado pelos \bar{x}_{ref} baixos nas amostras. Outra explicação é que os valores de s_R do Nb estão muito próximos da própria resolução do NITON, por exemplo, se o s_R fosse de uma resolução do NITON (0,001 % m/m) isso resultaria em um DPR_R de 18,5 % o que também resultaria em reprovação. Dois dos DPR_R do Co também ficaram reprovados, mas os valores médios dos analitos estão abaixo do LQ do método EDXRF citado na Tabela 19 e, portanto, podem ser desconsiderados. Como as outras reprodutibilidades (DPR_R) estão dentro dos desvios aceitos, como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 28, pode-se afirmar que a reprodutibilidade do método EDXRF está aprovada.

5.4 REVISÃO DO PROCEDIMENTO TÉCNICO DE ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DE METAIS POR FRX

A revisão do procedimento do ensaio de determinação de metais por FRX foi feita para contemplar todas as mudanças introduzidas a partir da observação que o método do espectrômetro NITON não era o WDXRF (ASTM E572 [3] e ASTM E1085[4]), mas é o método não normalizado EDXRF.

Inicialmente, alterou-se o título do procedimento de ensaio de “Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X conforme Normas ASTM E572 e E1085”¹³ para “Análise de Ligas de Aço por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

¹³ GROCHAU, Inês Hexsel; LACERDA, Vitor. **Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X Conforme Normas ASTM E572 e ASTM E1085**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2015. Procedimento técnico de ensaio.

(EDXRF)”¹⁴. Em seguida, no item “Objetivo e Campo de Aplicação” retiraram-se as referências às normas ASTM E572 [3] e E1085 [4] e introduziu-se uma tabela com os valores de LD e LQ, do método EDXRF. Os valores de LD e LQ foram baseados no que está descrito no item 5.4.2 deste trabalho e nas especificações do fabricante Thermo Fischer Scientific [46]. Já no item “Aparelhagem” introduziu-se as definições de “*Mobile Test Stand*” e de material de referência e material de referência certificado. Enquanto que no item “Procedimento” foram introduzidas as informações descritas no item 4.3.3 Parametrização do Método Analítico de Medição EDXRF, relatadas neste trabalho. E por último, no item “Resultados” o subitem “Precisão e Exatidão” foi substituído pelo item “Parâmetros de Desempenho”, que cita o uso do registro da qualidade LACOR, “Confirmação de Desempenho de Método: Análise de Ligas de Aço por Fluorescência de Raios X”, datado de 24/07/2017, elaborado por Krummenauer¹⁵.

¹⁴ KRUMMENAUER, Alex. **Análise de Ligas de Aço por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Procedimento técnico de ensaio.

¹⁵ KRUMMENAUER, Alex. **Confirmação De Desempenho De Método: análise de ligas de aço por fluorescência de raios X**. Porto Alegre: LACOR/UFRGS, 2017. Registro da qualidade.

6 CONCLUSÕES

O estudo da tecnologia do espectrômetro NITON, que utiliza o método EDXRF para determinar os elementos químicos contidos em uma amostra, possibilitou desenvolver a técnica de preparação dos MRCs/MRs e amostras, a técnica de preparação do espectrômetro NITON para medição e a parametrização das configurações do NITON. Isso serviu de base tanto para obter as curvas de calibração, quanto para determinar os parâmetros de validação do método.

Após a parametrização do NITON foi possível determinar as curvas de calibração de nove elementos químicos: Mo, Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V. Pois para estes nove elementos havia no mínimo cinco MRCs/MRs, com concentrações diferentes de cada analito, para calcular as respectivas curvas de calibração. O uso dos padrões (MRCs/MRs), para elaborar as curvas de calibração, tem fundamental importância no aumento da confiabilidade metrológica no ensaio por EDXRF e na melhoria dos resultados obtidos. Uma das melhorias foi a diminuição dos valores de tendência para diversos elementos químicos e consequente redução dos valores de *Z-score*. Mas isto não elimina a necessidade de fazer a verificação da exatidão do instrumento antes de iniciar as medições diárias com MRs/MRCs diferentes dos usados na elaboração das curvas de calibração. O uso das curvas de calibração, feitas com os padrões, mostrou que os resultados das medições possuem erros de medição menores do que os resultados obtidos com as curvas de calibração de fábrica, e, portanto, sempre que possível, deve-se elaborar as curvas de calibração destes instrumentos analíticos (espectrômetros, cromatógrafos, etc.) com o uso de no mínimo cinco padrões de referência.

Concluída a elaboração das curvas de calibração, desenvolveu-se a metodologia de cálculo de incerteza de medição do ensaio por EDXRF. E concluiu-se que a incerteza não é um valor único, que pode ser aplicado a todo o intervalo de indicações do espectrômetro, resultando assim na incerteza de medição mínima e na incerteza de medição máxima, que são aplicáveis somente ao intervalo da faixa de trabalho. A fonte de incerteza oriunda do uso das curvas de calibração é uma das maiores fontes de incerteza e sua determinação foi fundamental para que a incerteza final não fosse subdimensionada.

Já a validação do método EDXRF, usado na determinação de elementos em aços, foi considerada aprovada, conforme as razões enumeradas a seguir.

Primeiro, porque o estudo de seletividade do método EDXRF, usando a técnica de cálculo de *Z-score*, mostrou que para os nove elementos, em que a medição foi considerada quantitativa, i.e., acima do valor de LQ, os valores de *Z-score* ficaram dentro da faixa de ± 2 (sendo que valores de *Z-score* dentro da faixa de ± 2 são considerados satisfatórios). Isso indica que o método é seletivo para estes elementos químicos analisados.

Segundo, que os LDs e LQs calculados com dez replicatas, para cada MRC, resultaram em valores similares aos especificados pelo fabricante, em matriz base Fe. Isso foi confirmado estatisticamente com a realização de um projeto fatorial de dois fatores “*Two-Way ANOVA*”. Os resultados da ANOVA revelaram não haver diferença estatisticamente significativa entre os LDs calculados e os LDs especificados pelo fabricante. Outra conclusão, sobre LD e LQ, é que os valores obtidos de LD e LQ são suscetíveis a variações, tais como:

número de observações, imperfeições em amostras, erros instrumentais, curva de calibração, condições de medição, configuração do instrumento, diferença entre procedimentos de teste e tipo de matriz de amostra, entre outros. Portanto, a estimativa de LD e LQ, obtida durante a validação de método, deve ser tomada como um valor indicativo. Os valores calculados de LD e LQ são válidos apenas para o método EDXRF, para o procedimento de medição descrito neste trabalho e para a matriz base Fe.

Terceiro, que a linearidade obtida, através de R^2 , para cada curva, foi superior a 0,99, isso indica que mais de 99 % das medidas, feitas com o NITON, usando as curvas de calibração calculadas, estão ajustadas à equação linear destas curvas.

Quarto, que a faixa de trabalho do método tem o limite inferior determinado pelo valor de LQ e o limite superior pelo último ponto da curva de calibração, para cada elemento químico.

Quinto, que o uso de MRCs/MRs para cálculo de E_n , de cada um dos nove elementos, em até seis níveis diferentes de concentração do analito sob estudo, resultou em valores de $|E_n| < 1$. Como todos $|E_n|$ são inferiores a 1, para as medições quantitativas, o método EDXRF foi aprovado neste requisito.

Sexto, os cálculos de *Z-score*, na participação em comparações interlaboratoriais, resultaram em valores satisfatórios para medições quantitativas ($|Z| \leq 2$), para os nove elementos químicos analisados. Isto somente ocorreu após a utilização das curvas de calibração, porque anteriormente os resultados de *Z-score* do Mo, Nb, Co, Mn e Cr haviam sido caracterizados como questionáveis ($2 < |Z| < 3$) ou insatisfatórios ($|Z| \geq 3$) nas comparações interlaboratoriais da ASTM de 2015.

Sétimo, que a comparação do método EDXRF com outros métodos normalizados, utilizando a técnica de “*Two-Way ANOVA*”, resultou na aprovação do método para os nove elementos químicos, para análise de aços. Pois, fazendo-se a análise dos resultados dos testes de hipóteses pode-se observar que, para nenhum elemento analisado, o teste *F* de Fisher indicou que os métodos possuem diferenças significativas, pois todo F_{calc} foi menor ou igual ao F_{tab} respectivo.

Oitavo, que o estudo de precisão, com cálculos de repetibilidade, foi feito para os nove elementos, nas concentrações: baixa, média e alta da faixa de trabalho. E que todos os DPR_r calculados estão dentro dos desvios aceitos, portanto a repetibilidade do método EDXRF está aprovada.

Nono, que o estudo de precisão, com cálculos de reprodutibilidade, foi feito para o Mo, Nb, Cu, Ni, Co, Mn e Cr, pois o LACOR não enviou resultados de análise para a ASTM do W e V. E que todos os DPR_R calculados, exceto do Nb e do Co, estão dentro dos desvios aceitos, portanto a reprodutibilidade do método EDXRF, como um todo, está aprovada. Vale ressaltar que todos os DPR_R do Nb estão reprovados, mas isso ocorre porque os valores médios do Nb nas amostras são muito baixos. Pois se o s_R fosse 0,001 % m/m (a resolução do NITON) isso já resultaria em um DPR_R de 18,5 % o que também resultaria em reprovação e portanto é tecnicamente impossível do NITON atender a este requisito para médias tão baixas deste analito. Outra situação, é que dois dos DPR_R do Co também ficaram reprovados, mas os

valores médios dos analitos estão abaixo do LQ do Co para o método EDXRF e, portanto, estes dois DPR_R do Co não podem ser avaliados.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o método EDXRF, usado na determinação de metais em aços, é um método não normalizado validado e compatível com os resultados obtidos com os métodos de referência: WDXRF, fotométricos e AAS.

Pode-se concluir que o resultado final destas ações foi conseguir validar o método EDXRF. Estas ações também contribuíram para a manutenção da acreditação, do LACOR, do ensaio de determinação de metais por fluorescência de raios X, na avaliação do CGCRE/INMETRO realizada no ano de 2017.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal sugestão para trabalhos futuros, baseada no desenvolvimento deste trabalho, é utilizar novos MRCs/MRs que tenham outros elementos químicos em sua composição, com matriz base Fe. Desta forma, este trabalho pode ser ampliado, fazendo com que o método possa ser validado para a determinação de novos elementos, como: P, S, Si, Pb, B, Al, Ti e Zr. Também sugere-se que estes novos MRCs/MRs tenham valores de analito maiores, para que os limites superiores da faixa de trabalho sejam aumentados.

Este trabalho também pode ser usado por outros pesquisadores para desenvolver estudos em outras matrizes metálicas, como cobre, alumínio, titânio ou níquel. Porém para isso, será necessário uma grande quantidade de MRCs/MRs com a matriz desejada.

Outra linha de pesquisa seria o uso do método EDXRF na determinação de metais em jóias (estudo de impurezas ou metais nocivos ao ser humano), reciclagem de materiais metálicos ou até mesmo para análise elementar de resíduos retidos em membranas de troca iônica.

O desenvolvimento e validação da metodologia analítica do EDXRF também pode ser usado como referência para o estudo de outros métodos não normalizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *AMERICAN SOCIETY FOR METALS* (ASM). **ASM Handbook**: properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. v. 1, 10. ed. Novelty – Ohio: ASM International, 1990.
- [2] TELLES, P. C. da S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- [3] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM E572-13**: standard test method for analysis of stainless and alloy steels by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken – Pennsylvania: ASTM International, 2013.
- [4] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM E1085-16**: standard test method for analysis of low-alloy steels by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken – Pennsylvania: ASTM International, 2016.
- [5] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Avaliação de Dados de Medição**: guia para a expressão de incerteza de medição (GUM 2008). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012.
- [6] ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. (Eds.) **Eurachem / CITAC Guide CG 4**: quantifying uncertainty in analytical measurement (QUAM:2012.P1). 3. ed., 2012. Disponível em: <<http://www.eurachem.org>>. Acesso em: 17 nov. 2016.
- [7] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-08 – Rev. 05**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2016.
- [8] MAGNUSSON, Bertil; ÖRNEMARK, Ulf (Eds.) **Eurachem Guide**: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics. 2. ed., 2014. Disponível em: <<http://www.eurachem.org>>. Acesso em: 17 nov. 2016.
- [9] NASCIMENTO FILHO, Virgílio. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. 1999. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf>. Acesso em: 11 set. 2017.

- [10] BECKHOFF, Burkhard; KANNGIEFER, Birgit; LANGHOFF, Norbert; WEDELL, Reiner; WOLFF Helmut (Eds.). **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. Berlin: Springer, 2006. Livro eletrônico.
- [11] INSTITUTO DE FÍSICA DA UFRGS. **Física Moderna**: capítulo 5 – raios-X. Disponível em: <<https://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m.html>>. Acesso em: 08 set. 2017.
- [12] TAKIMI, Antonio Shigueaki. **Análise de Materiais por Raios X**: difração de raios X - DRX: fluorescência de raios X - FRX. PPGE3M/UFRGS, [2016]. Apostila eletrônica, não paginada.
- [13] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- [14] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Thermo Fisher Scientific Niton Analyzer: XL3 analyser: version 7.0.1: user's guide: revision C**. 2010.
- [15] SILVA, Carlos Eduardo da. **Validação de métodos para as técnicas de WDXRF e OES-SPARK para análise de ligas de aço**: cálculo de incerteza de medição para amostras de processo, aço classe API. 2009. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2009.
- [16] POTTS, Philip J.; WEST, Margaret. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: capabilities for in situ analysis**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. Livro eletrônico.
- [17] SANTOS, Elenir Souza. **Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em matrizes etanólicas por espectrometria de fluorescência de raios-x com energia dispersiva após pré-concentração em papel cromatográfico**. 2012. 122 f. Tese (Doutor em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2012.
- [18] OLIVEIRA, Edgar Adrian de. **Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) - Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2011.
- [19] NAGATA, Noemi; BUENO, Maria Izabel M. S.. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos para análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v.24, n. 4, 531-539, 2001.
- [20] SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais**. 6. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.

- [22] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Vocabulário Internacional de Metrologia**: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012.
- [23] BRASIL. Ministério da Indústria, do Comércio e do Turismo. **Portaria INMETRO nº 029, de 10 de março de 1995**. Vocabulário Internacional de Metrologia (1995). Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC000182.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2017.
- [24] CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). **Metrologia**: conhecendo e aplicando na sua empresa. Brasília: CNI/COMPI, 2000.
- [25] JURAN, J. M.; GRZYNA, Frank M.. **Controle da Qualidade**: ciclos dos produtos – inspeção e teste. São Paulo: Makron Books, 1992.
- [26] ENZWEILER, Jacinta; VENDEMIATTO, Maria A.. Estimativa da incerteza de medição na determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios X com resultados de controle de qualidade. **Geochimica Brasiliensis**, v.27, n. 2, 152-160, 2013. DOI: 10.5327/Z0102-9800201300020007
- [27] VESSMAN, Jörgen et al. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 8, p. 1381-1386, 2001. DOI:10.1351/pac200173081381
- [28] VALCÁRCEL, M.; A. GOÈMEZ-HENS, A.; RUBIO, S.. Selectivity in analytical chemistry revisited. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 386-393, 2001. DOI: 10.1016/S0165-9936(01)00092-9
- [29] JUNQUEIRA, Roberto G.. **Limites dos Sistemas Analíticos**. 2006. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/docs%5CLimites_Sistemas_analiticos.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2016.
- [30] ALBANO, Filipe de Medeiros; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa. **Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais**: guia prático. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009.
- [31] REDE METROLÓGICA RS (RMRS). **RM 68:Rev.05**: incerteza de medição: Guia prático do avaliador de laboratórios. Porto Alegre: RMRS, 2013.
- [32] JURAN, J. M.; GRZYNA, Frank M.. **Controle da Qualidade**: métodos estatísticos clássicos aplicados à qualidade. São Paulo: Makron Books, 1992.
- [33] RIBEIRO, José L. D.; TEN CATEN, Carla S. **Projeto de experimentos**. Porto Alegre: Ufrgs, 2014. Apostila.
- [34] DRGLIN, Tatjana. An estimation of the measurement uncertainty for an optical emission spectrometric method. **Accreditation and Quality Assurance**, v.8, n. 3-4, 130-133, 2003. DOI:10.1007/s00769-003-0583-2

- [35] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011**: avaliação da conformidade – requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, 2011.
- [36] *INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO)*. **ISO/DTS 21748**: guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. Genève: ISO, 2002.
- [37] *ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC)*. **AOAC Official Methods of Analysis**: guidelines for standard method performance requirements – appendix F. AOAC International, 2016.
- [38] *INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO)*. **ISO 5725-3:1994**: accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: intermediate measures of precision of a standard measurement method. Genève: ISO, 1994.
- [39] *INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO)*. **ISO 5725-2:1994**: accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: basic method for the determination of repeatability and reproductibility of a standard measurement method. Genève: ISO, 1994.
- [40] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **NIT-DICLA-021:Rev.09**: expressão da incerteza de medição por laboratórios de calibração. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2013.
- [41] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02**: expressão da incerteza de medição na calibração. Rio de Janeiro: INMETRO/ABNT/SBM, 1999. Disponível em: <<http://repositorios.inmetro.gov.br/handle/10926/778>>. Acesso em: 02 dez. 2016.
- [42] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **NIT-DICLA-030:Rev.09**: rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2015.
- [43] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-019 – Rev. 03**: exemplos de estimativa de incerteza de medição ensaios químicos. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2013. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-19_03.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2016.
- [44] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) International*. **Proficiency Test Program**: chemical analysis of stainless steel sample ID: 2Q15S1 and 2Q15S2 second quarter 2015. West Conshohocken – Pennsylvania: ASTM *International*, 2015.
- [45] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) International*. **Proficiency Test Program**: chemical analysis of stainless steel sample ID: 4Q15S1 and

4Q15S2 fourth quarter 2015. West Conshohocken – Pennsylvania: ASTM *International*, 2016.

[46] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ Alloy Analyzers**: elemental limits of detection in aluminum / copper / iron / titanium - based alloys. 2010.

[47] MONTGOMERY, D.C. **Introduction to Statistical Quality**. 6. Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.

[48] MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 4. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

[49] MENDENHALL, W. **Probabilidade e Estatística**. Traduzido Por José Fabiano Da Rocha. Rio de Janeiro: Campus, 1985. 2v.