

#### 4. Avaliação metrológica dos métodos espectrométricos utilizados quanto à sua adequação para determinação de razões Ca/P em amostra de hidroxiapatita

O conhecimento da incerteza implica no aumento da confiabilidade de um resultado de medição. Na prática, a incerteza associada ao resultado é a combinação das incertezas de diversas fontes de variabilidade, incluindo por ex, efeitos de matriz, incertezas das massas e do volume dos equipamentos volumétricos, entre outros.

A forma mais adequada de visualizar as fontes de incerteza associadas aos procedimentos de medição utilizados é através da elaboração de um diagrama de causa e efeito, também conhecido como diagrama de Ishikawa ou de espinha de peixe [60]. No caso do presente trabalho, a figura 18 apresenta o diagrama de causa e efeito referente aos métodos utilizados para a determinação das concentrações de cálcio e fósforo na amostra de hidroxiapatita. Nos quatro ramos principais, estão colocadas as grandezas de entrada que foram consideradas as mais relevantes para estes métodos: a concentração dos padrões de calibração, o ajuste da curva de calibração, a repetitividade e o fator de diluição da amostra.

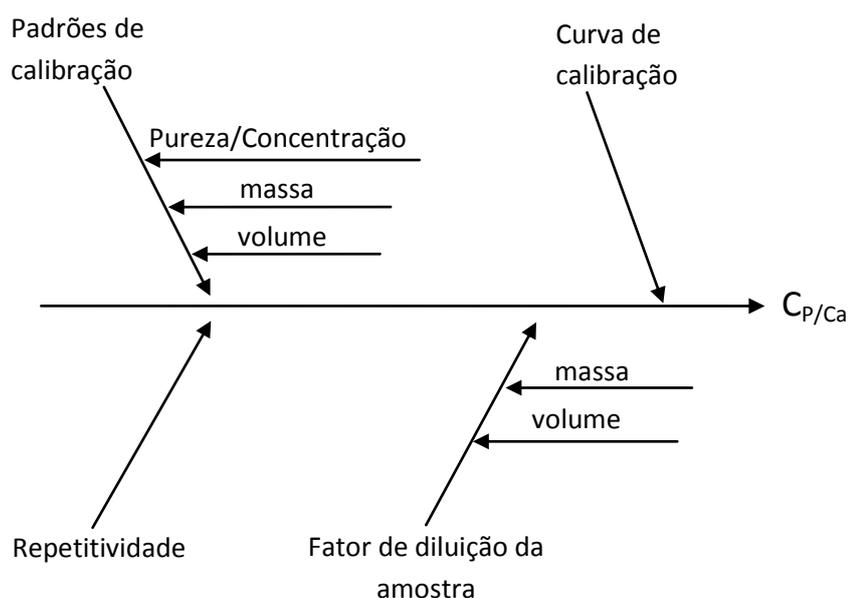


Figura 18 – Diagrama de causa e efeito

Os padrões de calibração são parte integrante da cadeia de rastreabilidade metrológica e, apesar de neste caso específico não termos padrões rastreáveis, a consideração da incerteza destes padrões na estimativa de incerteza é mandatória. A incerteza destes padrões inclui os materiais de partida e todos os procedimentos realizados para a sua obtenção. Para o cálcio, as incertezas consideradas foram aquelas inerentes à concentração da solução de calibração e ao volume dos aparatos volumétricos utilizados para a diluição de cada padrão de calibração. No caso do fósforo, as incertezas consideradas foram aquelas associadas à pureza do  $\beta$ -fosfato tricálcio utilizado para preparação da solução, à pesagem do sal e ao volume dos aparatos volumétricos utilizados para a diluição de cada padrão de calibração. Estas incertezas foram combinadas de acordo com o GUM [61].

A curva de calibração é o modelo matemático utilizado para correlacionar a concentração dos padrões de calibração à da amostra desconhecida; logo, a incerteza associada à curva de calibração se refere à adequação do modelo matemático aos resultados experimentais. A abordagem utilizada neste trabalho considera a incerteza da curva como o intervalo de confiança da mesma para a faixa de concentração da amostra desconhecida. Este modelo se baseia no GUM e está descrito no guia Eurachem [61].

A repetitividade representa a variabilidade aleatória do método quando repetido em curtos espaços de tempo. No caso da espectrometria atômica, em geral, tem-se análises que duram alguns segundos, e é prática corrente a realização de várias leituras de uma mesma amostra, a fim de avaliar a variabilidade dos resultados obtidos. Esta variabilidade é devida a oscilações na eletrônica dos equipamentos empregados, na intensidade da fonte de excitação, entre outros e é uma fonte de incerteza relevante, que deve sempre ser considerada para estes métodos. O número de replicatas utilizado deve representar uma relação de compromisso entre a melhor caracterização da variabilidade e custo de análise. Neste trabalho, utilizaram-se 5 replicatas para cada amostra.

O fator de diluição *da amostra* mostrou-se muito relevante neste trabalho, uma vez que a amostra sólida foi diluída milhares de vezes para a maior parte das determinações. Logo, esta fonte foi considerada e se mostrou de fato representativa na incerteza padrão combinada para os dois elementos. A incerteza do fator de diluição inclui aquela associada à massa da amostra e as advindas dos aparatos volumétricos utilizados nas diluições.

A tabela 18 e a figura 19 apresentam as fontes de incerteza e seus valores na determinação da concentração de cálcio por HR-CS AAS. Estas fontes de incerteza foram as consideradas por serem as mais significativas nas determinações em questão. Observa-se que os valores das incertezas são adimensionais, relativos ao valor da grandeza a qual estão associadas [61].

Tabela 18 – Fontes de incerteza estimadas consideradas para a determinação da concentração de cálcio por HR-CS AAS

Fonte	Valor
Fator de diluição	1,16E-04
Repetitividade	7,90E-03
Curva de calibração	8,48E-03
Padrão de calibração	1,04E-02

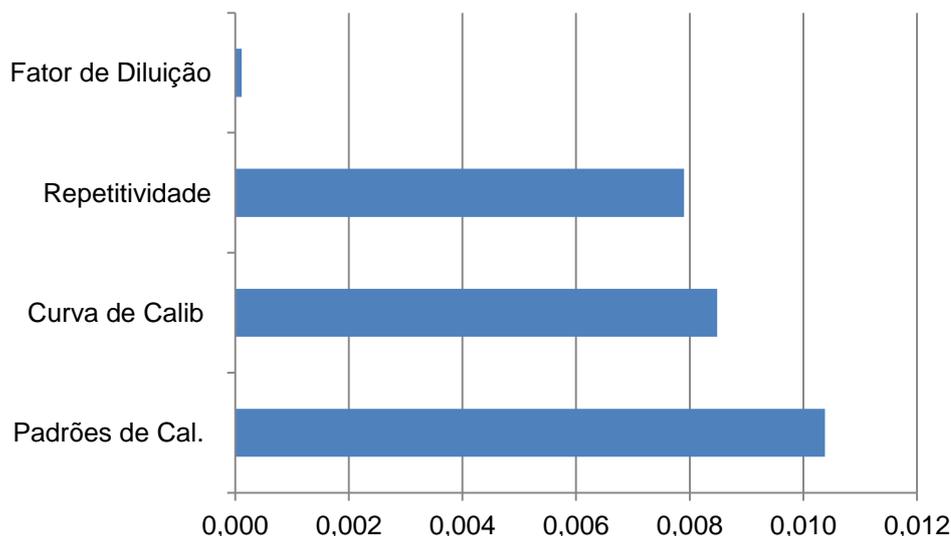


Figura 19 – Fontes de incerteza na determinação de cálcio em hidroxiapatita por HR-CS AAS

A figura 19 mostra que as soluções de calibração são as que mais contribuem como fonte de incerteza na determinação de cálcio em hidroxiapatita por HR-CS AAS. O resultado obtido para concentração de cálcio foi de  $9,104 \text{ mol L}^{-1}$  e a incerteza associada foi de  $0,283 \text{ mol L}^{-1}$  para um nível de confiança de 95% e um fator de abrangência igual a 2.

A tabela 19 e a figura 20 apresentam as fontes de incerteza estimadas consideradas e seus valores na determinação da concentração de fósforo por HR-CS AAS, usando a banda molecular (PO) de 324,62 nm.

Tabela 19 – Fontes de incerteza estimadas consideradas para a determinação da concentração de fósforo em hidroxiapatita por HR-CS AAS

Fonte	Valor
Fator de diluição	3,75E-04
Repetitividade	7,45E-03
Curva de calibração	9,99E-03
Padrão de calibração	1,02E-02

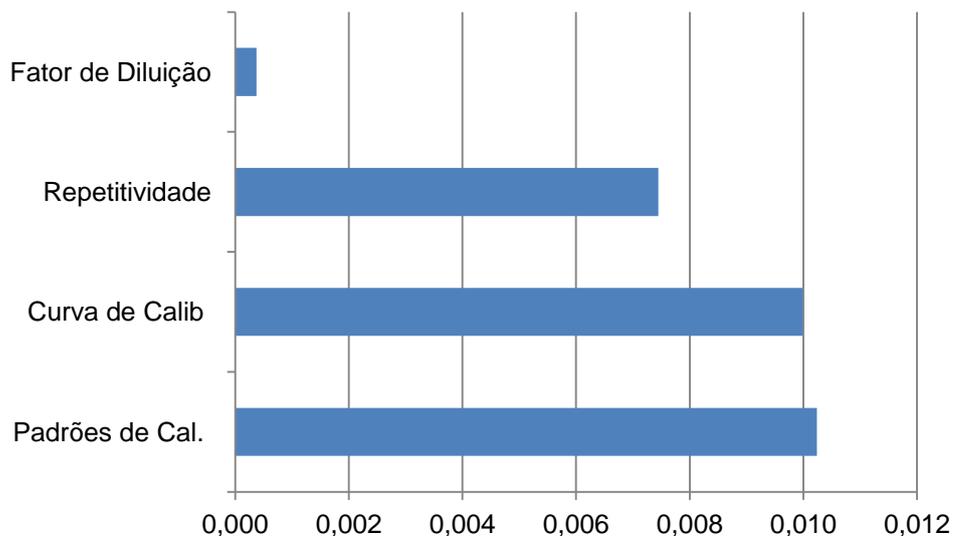


Figura 20 – Fontes de incerteza na determinação de fósforo em hidroxiapatita por HR-CS AAS usando a banda de PO

As maiores fontes de incerteza na determinação de fósforo (PO) por HR-CS AAS são a curva de calibração e as soluções de calibração. Observa-se que o fator de diluição apresenta incerteza padrão combinada quase desprezível. O resultado obtido para concentração de fósforo (PO) foi de  $5,469 \text{ mol L}^{-1}$  e a incerteza associada foi de  $0,176 \text{ mol L}^{-1}$ , para um nível de confiança de 95% e um fator de abrangência igual a 2.

O valor da razão molar Ca/P, utilizando-se a banda molecular de PO ( $\lambda = 324,62 \text{ nm}$ ) por HR-CS AAS foi de 1,665, e a incerteza associada a essa razão foi de 0,075. Esse valor de incerteza, referente à razão, foi calculado levando-se em consideração as incertezas associadas às concentrações de cálcio e de fósforo.

Em relação à avaliação da incerteza da razão Ca/P associada à sua determinação por ICP OES, foram utilizadas as mesmas soluções de cálcio e fósforo que para as medidas utilizando o HR-CS AAS. Logo, as fontes de incerteza associada à pureza do padrão, massa do elemento e volume do

material volumétrico são as mesmas para as duas técnicas. As tabelas 20 e 21 apresentam as fontes de incerteza consideradas no processo de calibração e também no preparo da amostra a ser usada para determinar a concentração de cálcio e fósforo por ICP-OES, utilizando a vista axial do plasma.

Tabela 20 – Fontes de incerteza estimadas consideradas para a determinação da concentração de cálcio em hidroxiapatita por ICP OES

Fonte	Valor
Fator de diluição	3,26E-03
Repetitividade	3,55E-03
Curva de calibração	1,08E-02
Padrão de calibração	7,20E-03

Tabela 21 – Fontes de incerteza estimadas consideradas para a determinação da concentração de fósforo em hidroxiapatita por ICP OES

Fonte	Valor
Fator de diluição	2,80E-03
Repetitividade	2,63E-03
Curva de calibração	6,50E-03
Padrão de calibração	1,38E-02

A figura 21 apresenta as incertezas associadas às suas respectivas fontes, já descritas na tabela 20, consideradas no processo de calibração e também no preparo da amostra, na determinação de cálcio por ICP OES, utilizando a vista axial do plasma.

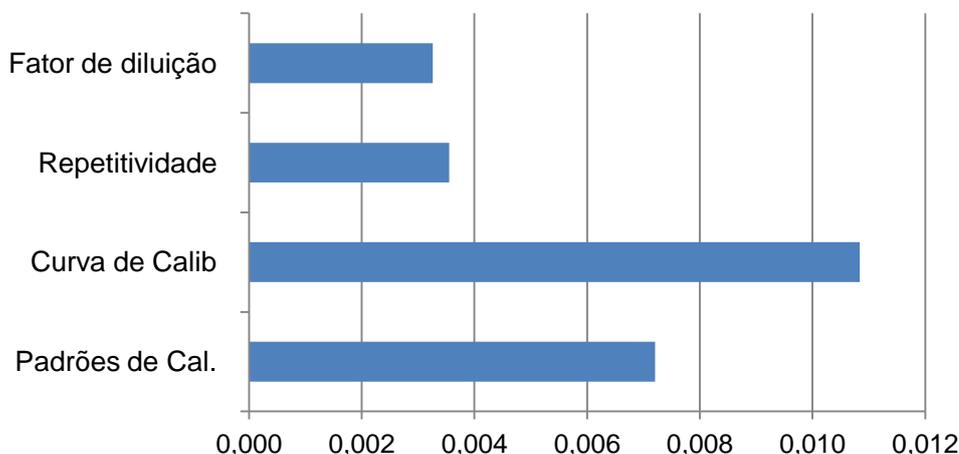


Figura 21 – Fontes de incerteza na determinação de cálcio em hidroxiapatita por ICP OES

Observa-se, na figura 21, que a curva de calibração e as soluções de calibração são as fontes de incerteza que mais afetam a incerteza padrão combinada em relação às demais. O resultado obtido para concentração de cálcio foi de  $0,0870 \text{ mol L}^{-1}$  e a incerteza associada foi de  $2,4\text{E-}03 \text{ mol L}^{-1}$ , para um nível de confiança de 95% e um fator de abrangência igual a 2.

A figura 22 representa, através do gráfico de barras, as incertezas referentes às suas respectivas fontes, descritas na tabela 21, consideradas no processo de calibração e também no preparo da amostra a ser usada na determinação de fósforo por ICP OES, utilizando a vista axial do plasma. Esta figura mostra que o padrão de calibração é a maior fonte de incerteza na determinação de fósforo utilizando o ICP OES.

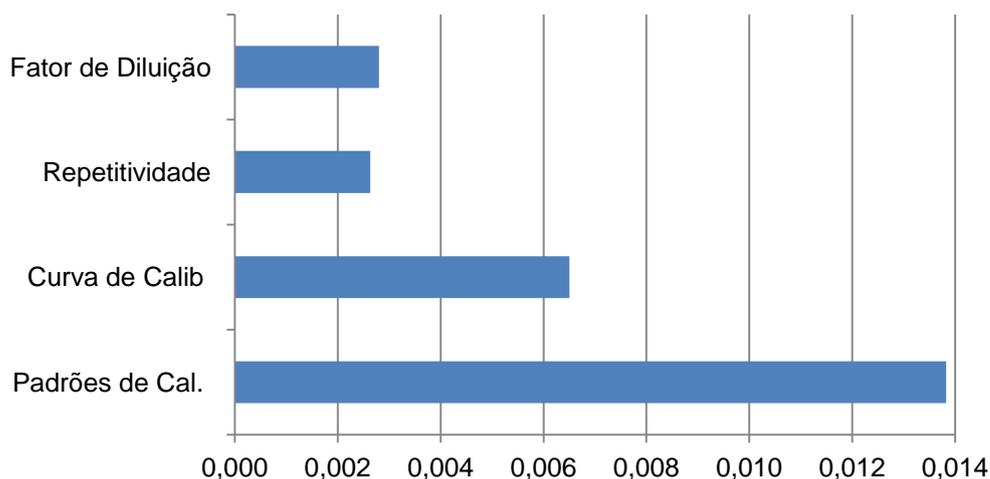


Figura 22 – Fontes de incerteza na determinação de fósforo em hidroxiapatita por ICP OES

O resultado obtido para concentração de fósforo foi de  $0,0553 \text{ mol L}^{-1}$  e a incerteza associada foi de  $1,7 \text{ E-}03 \text{ mol L}^{-1}$ , para um nível de confiança de 95% e um fator de abrangência igual a 2.

O valor da razão molar Ca/P, utilizando-se a configuração axial do plasma por ICP OES foi de 1,574, e a incerteza associada a essa razão foi de 0,066. Esse valor de incerteza foi calculado levando-se em consideração as incertezas associadas às concentrações de cálcio e fósforo, da mesma forma que calculado utilizando-se a HR-CS AAS.