

# Cálculo de incertezas associadas a medidas de condutividade em amostras de águas

Sergio DOVIDAUSKAS<sup>1</sup>, Isaura Akemi OKADA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas – Centro de Laboratório Regional – Instituto Adolfo Lutz de Ribeirão Preto VI

Na medição da condutividade em águas destinadas ao consumo humano no NQBRP (Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas de Ribeirão Preto), considerou-se que as fontes de incerteza seriam: a condutividade da solução padrão utilizada na calibração do condutivímetro, a resolução do equipamento (condutivímetro marca Metrohm, modelo 912) e a precisão da medição. As medidas foram realizadas em ambiente com controle de temperatura, e o efeito dessa sobre as medições de condutividade não foi considerado como fonte de incerteza uma vez que a cela de condutividade utilizada (marca Metrohm) possui um sensor acoplado que permite a correção automática dos valores de condutividade medidos na temperatura da análise para valores de condutividade a 25°C. Assim, utilizando a regra da adição/subtração<sup>1</sup>, a incerteza padrão combinada da condutividade de uma amostra ( $u_{cond\ am}$ ) pôde ser calculada pela equação 1:

$$u_{cond\ am} = \sqrt{u_{Ccal}^2 + u_{res}^2 + u_{pm}^2} \quad (eq. 1)$$

onde:

$u_{Ccal}$  = incerteza padrão associada à condutividade da solução padrão usada na calibração

$u_{res}$  = incerteza padrão associada à resolução do condutivímetro

$u_{pm}$  = incerteza padrão associada à precisão da medição

Existem fornecedores de soluções padrão de condutividade que informam a incerteza padrão associada ( $u_{Ccal}$ ), mas o NQBRP não dispõe de solução padrão similar com certificação do valor de condutividade. A alternativa adotada foi preparar uma solução 0,001 mol L<sup>-1</sup> de KCl que apresenta condutividade igual a 146,9  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (a 25°C)

segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*<sup>2</sup> – essa condutividade é particularmente adequada para a calibração do condutivímetro nas análises de águas destinadas ao consumo humano da região onde o NQBRP atua uma vez que, em estudo recente<sup>3</sup>, verificou-se que a mediana e o terceiro quartil de 4.347 amostras analisadas de águas de abastecimento da região apresentaram os valores de 123,1 e 179,8  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente. A estratégia utilizada para o preparo da solução de calibração envolveu uma diluição na razão 5:500 (pipeta 5,000  $\pm$  0,015 e balão volumétrico de 500,00  $\pm$  0,25 mL) de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl preparada, por sua vez, dissolvendo-se 0,7455 g do sal de alta pureza (100  $\pm$  0,5%, Sigma-Aldrich/Merck) em água ultrapurificada até 100 mL (balão volumétrico de 100,0  $\pm$  0,1 mL). Assim, para calcular  $u_{Ccal}$ , foi necessário inicialmente calcular a incerteza padrão combinada da concentração da solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ( $u_{MKCl}$ ) e a incerteza padrão combinada da concentração da solução de KCl 0,001 mol L<sup>-1</sup> ( $u_{Mcal}$ ) resultante da diluição da solução concentrada, transformando o resultado final em condutividade ( $u_{Ccal}$ ), como é descrito a seguir.

A concentração molar da solução inicial de KCl ( $M_{KCl}$ ) é calculada pela equação 2

$$M_{KCl} = \frac{m_{KCl} * p_{KCl}}{MM_{KCl} * V_{sol\ KCl}} \quad (eq. 2)$$

onde:

$m_{KCl}$  = massa de KCl, em g

$p_{KCl}$  = pureza do KCl

$MM_{KCl}$  = massa molar do KCl, em g mol<sup>-1</sup>

$V_{sol\ KCl}$  = volume da solução de KCl, em L

Pela regra da multiplicação/divisão, a incerteza padrão combinada da concentração ( $u_{MKCl}$ ) será:

$$u_{M_{KCl}} = M_{KCl} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{m_{KCl}}}{m_{KCl}}\right)^2 + \left(\frac{u_{p_{KCl}}}{p_{KCl}}\right)^2 + \left(\frac{u_{MM_{KCl}}}{MM_{KCl}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{sol\ KCl}}}{V_{sol\ KCl}}\right)^2} \quad (eq. 3)$$

onde:

$u_{m_{KCl}}$  = incerteza padrão associada à massa do KCl

$u_{p_{KCl}}$  = incerteza padrão associada à pureza do KCl

$u_{MM_{KCl}}$  = incerteza padrão associada à massa molar do KCl

$u_{V_{sol\ KCl}}$  = incerteza padrão associada ao volume da solução preparada

Considerando a incerteza padrão da medida de massa da balança utilizada (marca Mettler Toledo modelo AB204) igual a 0,1 mg, e que o recipiente vazio é inicialmente pesado (tara) originando uma incerteza ( $s_{mt}$ ) para depois ser adicionado KCl até a massa de 0,7455 g com a respectiva incerteza associada ( $s_{mp}$ ), temos:

$$u_{m_{KCl}} = \sqrt{(s_{mt})^2 + (s_{mp})^2} \quad (eq. 4)$$

$$u_{m_{KCl}} = \sqrt{(0,0001)^2 + (0,0001)^2} = 1,4142 \cdot 10^{-4} g$$

Com relação a  $u_{p_{KCl}}$  o fornecedor do KCl utilizado informa um teor de KCl entre 99,5% e 100,5% ( $100,0 \pm 0,5\%$ , ou  $1,000 \pm 0,005$ ), sem indicação sobre o fator de abrangência ( $k$ ) e o nível de confiança adotado. Então, considerando uma distribuição retangular:

$$u_{p_{KCl}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (eq. 5)$$

$$u_{p_{KCl}} = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 2,8867 \cdot 10^{-3}$$

Com relação a  $u_{MM_{KCl}}$  segundo dados da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)<sup>4</sup>, a massa atômica do potássio (K) é  $39,0983 \pm 0,0001$  Da, enquanto cloro (Cl) possui uma massa atômica contida no intervalo de 35,446 a 35,457 Da. Considerou-se a massa atômica do cloro como o ponto médio entre os dois limites (35,4515 Da) e assumiu-se a incerteza dessa massa como a diferença entre os limites e o ponto médio ( $\pm 0,0055$  Da). Portanto, a massa molar do KCl, envolvendo a soma

das massas molares do potássio e do cloro e igual a  $74,5498$  g mol<sup>-1</sup>, apresenta uma incerteza ( $u_{MM_{KCl}}$ ) que foi calculada pela equação 6, utilizando distribuições retangulares para as massas molares dos dois elementos (equação 5):

$$u_K = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 5,7735 \cdot 10^{-5} g mol^{-1}$$

$$u_{Cl} = \frac{0,0055}{\sqrt{3}} = 3,1754 \cdot 10^{-3} g mol^{-1}$$

$$u_{MM_{KCl}} = \sqrt{(u_K)^2 + (u_{Cl})^2} \quad (eq. 6)$$

$$u_{MM_{KCl}} = 3,1759 \cdot 10^{-3} g mol^{-1}$$

Com relação a  $u_{V_{sol\ KCl}}$  na incerteza declarada no balão volumétrico no qual a solução de KCl  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> foi preparada ( $100,0 \pm 0,1$  mL ou  $0,1000 \pm 0,0001$  L) não haviam informações sobre o fator de abrangência e sobre o nível de confiança adotado. Então, utilizando uma distribuição retangular (equação 5):

$$u_{V_{sol\ KCl}} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-5} L$$

Substituindo na equação 3 os valores e as incertezas calculadas, obteve-se a incerteza padrão combinada da concentração ( $u_{MKCl}$ ):

$$u_{MKCl} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{0,7455}\right)^2 + \left(\frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{1}\right)^2 + \left(\frac{3,2 \cdot 10^{-3}}{74,5498}\right)^2 + \left(\frac{5,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}\right)^2}$$

$$u_{MKCl} = 0,0003 mol L^{-1}$$

A diluição da solução de KCl  $0,1000 \pm 0,0006$  mol L<sup>-1</sup> ( $k = 2$ ; nível de confiança = 95,45%) pode ser expressa pela equação 7:

$$M_{cat} = \frac{M_{KCl\ conc} \cdot V_{KCl\ conc}}{V_{KCl\ dil}} \quad (eq. 7)$$

onde:

$M_{KCl\ conc}$  = concentração da solução concentrada ( $0,1000 \pm 0,0006$  mol L<sup>-1</sup>)

$V_{KCl\ conc}$  = volume da solução concentrada usada (pipeta de  $5,000 \pm 0,015$  mL)

$V_{KCl\ dil}$  = volume da solução (balão volumétrico de  $500,00 \pm 0,25$  mL)

Para  $M_{cal} = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , a incerteza padrão combinada ( $u_{M_{cal}}$ ) foi calculada através da equação 8:

$$u_{M_{cal}} = M_{cal} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{M_{KCl_{conc}}}}{M_{KCl_{conc}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{KCl_{conc}}}}{V_{KCl_{conc}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{KCl_{dil}}}}{V_{KCl_{dil}}}\right)^2} \quad (eq. 8)$$

onde:

$u_{M_{KCl_{conc}}}$  = incerteza padrão associada à concentração da solução de KCl 0,1000 mol L<sup>-1</sup>

$u_{V_{KCl_{conc}}}$  = incerteza padrão associada ao volume usado da solução de KCl 0,1000 mol L<sup>-1</sup>

$u_{V_{KCl_{dil}}}$  = incerteza padrão associada ao volume da solução preparada

Tanto  $u_{V_{KCl_{conc}}}$  como  $u_{V_{KCl_{dil}}}$  foram calculados assumindo-se distribuições retangulares (equação 5):

$$u_{V_{KCl_{conc}}} = \frac{0,015}{\sqrt{3}} = 8,6603 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$$

$$u_{V_{KCl_{dil}}} = \frac{0,25}{\sqrt{3}} = 0,1443 \text{ mL}$$

Substituindo os valores na equação 8:

$$u_{M_{cal}} = 0,001 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0003}{0,1000}\right)^2 + \left(\frac{8,66 \cdot 10^{-3}}{5,000}\right)^2 + \left(\frac{0,14}{500,00}\right)^2}$$

$$u_{M_{cal}} = 3,476 \cdot 10^{-6} \cong 0,0000035 \text{ mol L}^{-1}$$

Uma vez que uma solução de KCl 0,001 mol L<sup>-1</sup> apresenta a condutividade de 146,9 μS cm<sup>-1</sup>, considerou-se a transformação da representação da solução de KCl de concentração para condutividade como uma transformação linear, admitindo-se um fator  $b$  de multiplicação como indicado na equação 9, onde  $C_{cal}$  é a condutividade da solução de calibração:

$$M_{cal} \cdot b = C_{cal} \quad (eq. 9)$$

Substituindo os valores de  $M_{cal}$  e  $C_{cal}$ , é possível calcular  $b$ :

$$0,001 \cdot b = 146,9$$

$$b = 146.900 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

Multiplicando o valor de  $b$  pelo valor da incerteza da concentração da solução de calibração ( $u_{M_{cal}}$ ), é possível expressar a incerteza padrão combinada da condutividade da solução de calibração ( $u_{C_{cal}}$ ):

$$u_{C_{cal}} = u_{M_{cal}} \cdot b = 0,0000035 \cdot 146.900$$

$$u_{C_{cal}} \cong 0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$$

Para um fator de abrangência igual a 2 ( $k = 2$ ) e um nível de confiança igual a 95,45%, a condutividade  $C_{cal}$  da solução de calibração foi expressa como  $146,9 \pm 1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Uma vez calculado  $u_{C_{cal}}$ , o próximo passo, indicado pela equação 1, foi estimar a incerteza padrão associada à resolução do condutímetro ( $u_{res}$ ). O respectivo Manual do Usuário informa uma resolução de 4 algarismos significativos (a escala digital de leitura modifica automaticamente de acordo com a condutividade da solução sendo analisada). Uma vez que, na rotina do NQBRP, esperam-se medidas em torno do valor da condutividade do padrão utilizado ( $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), considerou-se a resolução igual a  $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ; assim, considerando novamente distribuição retangular (equação 5):

$$u_{res} = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,05773 \mu\text{S cm}^{-1}$$

O último termo da equação 1 está relacionado à incerteza padrão associada à precisão da medição ( $u_{pm}$ ). Para exemplificar, realizaram-se 3 medições independentes de condutividade em uma amostra de água de abastecimento coletada no NQBRP (“água de torneira”), resultando nas medidas 113,3 , 113,8 e 113,7 μS cm<sup>-1</sup>, resultando na média 113,6 μS cm<sup>-1</sup> e no desvio padrão 0,2646 μS cm<sup>-1</sup>. Nesse caso,  $u_{pm}$  será representado por esse desvio padrão e a aplicação da equação 1 resultará em:

$$u_{cond am} = \sqrt{(0,5141)^2 + (0,05773)^2 + (0,2646)^2}$$

$$u_{cond am} \cong 0,6 \mu\text{S cm}^{-1}$$

Portanto, o resultado das 3 medições de condutividade para a amostra foi expresso como  $113,6 \pm 1,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , considerando  $k = 2$  e nível de confiança 95,45%.

Para estimar a incerteza através da equação 1 de resultados com valores maiores de condutividade e que exigem a calibração com a solução padrão 0,1000 mol L<sup>-1</sup> (condutividade = 12.890 μS cm<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>, inicialmente precisamos calcular  $u_{Ccal}$  (a incerteza padrão associada à condutividade dessa solução padrão). De forma análoga à transformação linear realizada anteriormente para a solução de KCl 0,001 mol L<sup>-1</sup>, calculou-se um fator  $b$  de multiplicação (como indicado na equação 9) entre os valores de concentração e de condutividade:

$$0,1 \cdot b = 12.890$$

$$b = 128.900 \mu S cm^{-1} mol^{-1} L$$

Multiplicando o valor de  $b$  pelo valor da incerteza da concentração da solução de KCl ( $u_{MKCl}$ ), é possível expressar a incerteza padrão combinada da condutividade da solução 0,1000 de KCl ( $u_{CKCl}$ ):

$$u_{CKCl} = u_{MKCl} \cdot b = 0,0003 \cdot 128.900$$

$$u_{CKCl} \cong 40 \mu S cm^{-1} = 0,040 mS cm^{-1}$$

Aplicando a equação 5 para a incerteza associada à resolução do equipamento:

$$u_{res} = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 5,7735 \cdot 10^{-4} mS cm^{-1}$$

No cálculo do termo relacionado à precisão de medição da equação 1 ( $u_{pm}$ ) foi considerado o desvio padrão de cinco medidas independentes de condutividade na amostra: 5,015; 5,016; 5,012; 5,027 e 5,025 mS cm<sup>-1</sup>; o cálculo do desvio padrão resultou em 0,007 mS cm<sup>-1</sup>, para uma média igual a 5,019 mS cm<sup>-1</sup>. Aplicando a equação 1 novamente:

$$u_{cond am} = \sqrt{u_{Ccal}^2 + u_{res}^2 + u_{pm}^2} \quad (eq. 1)$$

$$u_{cond am} \cong 0,041 mS cm^{-1} = 41 \mu S cm^{-1}$$

Portanto, o resultado da medição de condutividade para essa amostra foi expresso como 5.019 ± 82 μS cm<sup>-1</sup>, considerando  $k = 2$  e nível de confiança 95,45%.

## REFERÊNCIAS

1. Oliveira CCd, Kira CS, Trujillo LM, Carvalho MdFH, Caruso MSF, Silva SAD, Martins VAP. Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática. São Paulo: SES-SP; 2015. 140 p.
2. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22<sup>nd</sup> ed. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS, editors. Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2012.
3. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Okada MM, Briganti RdC, Bergamini AMM, Oliveira MAd. Mapeamento da qualidade da água de abastecimento público no nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). Vigil sanit debate. 2017;5(2):53-63.
4. Meija J, Coplen TB, Berglund M, Brand WA, Bièvre PD, Gröning M, Holden NE, Irrgeher J, Loss RD, Walczyk T, Prohaska T. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). Pure Appl Chem. 2016;88(3):265-91.