

MÉTODO DO ARSENITO DE SÓDIO PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA

Método Equivalente Designado pela US EPA – N° EQN-1277-026

Tradução de

**SODIUM ARSENITE METHOD FOR
THE DETERMINATION OF NITROGEN
IN THE ATMOSPHERE**

**EPA Designated Equivalent Method
No. EQN-1277-026**

**U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
Environmental Monitoring Systems Laboratory
Research Triangle Park, North Carolina 27711**

December 1977

**Traduzido por Dita Porto Andrade
Revisado por José Walderley Coelho Dias**

Rio de Janeiro

28 de Julho de 2003

MÉTODO DO ARSENITO DE SÓDIO PARA A DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NA ATMOSFERA

Método Equivalente Designado pela US EPA – N° EQN-1277-026

1.0 Princípio e Aplicabilidade

- 1.1 O dióxido de nitrogênio (NO_2) ambiente é coletado borbulhando-se ar através de uma solução de hidróxido de sódio e arsenito de sódio.¹ A concentração de íon de nitrito (NO_2^-) produzida durante a amostragem é determinada colorimetricamente pela reação de íon de nitrito com ácido fosfórico, sulfanilamida e diidrocloreto N-(1-naftil)-etilenediamina, medindo-se a absorção do corante azo altamente colorido a 540 nm.
- 1.2 O método é aplicado em amostragem integrada de NO_2 por 24 horas no ar ambiente. As amostras coletadas são transferidas para análise manual num laboratório.
- 1.3 O óxido nítrico tem interferência positiva e o dióxido de carbono tem interferência negativa (veja 3.1). Não é recomendável o uso do método perto de rodovias ou localidades de tráfego intenso.
- 1.4 As agências que desejarem usar este método em operações de rede podem necessitar de desenvolver e usar operações adicionais e procedimentos de garantia da qualidade não fornecidos na descrição do método. Informações sobre procedimentos de garantia da qualidade podem ser encontradas na Referência 2.

2.0 Faixa e Limite Inferior Detectável

- 2.1 A faixa nominal do método é de 9 a 750 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (de 0,005 a 0,4 ppm)³. A faixa da análise é de 0,04 a 2,0 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$, segundo a Lei de Beer para esta faixa (0 a 1,0 unidades de absorvância). Nas condições especificadas de 50 ml de reagente de absorção, de uma taxa de amostragem de 200 cm^3/min em 24 horas e de uma eficiência de amostragem de 0,82, a faixa do método é, portanto, de 9 a 420 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,005 a 0,22 ppm). Concentrações de dióxido de nitrogênio são medidas de maneira precisa pela diluição 1:1 da amostra coletada.
- 2.2 Baseado nos resultados de um estudo colaborativo, o mais baixo limite detectável do método é estimado em 9 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,005 ppm)⁴.

3.0 Interferências

- 3.1 O óxido nítrico tem interferência positiva e o dióxido de carbono tem interferência negativa. O erro médio resultante de concentrações em ambientes normais de NO e CO_2 é pequena para a maioria das situações monitoradas e não requer a aplicação de correção para medidas obtidas com o método³ (ver 1.3).
- 3.2 A interferência potencial do dióxido de enxofre (SO_2) é eliminada pela conversão de qualquer SO_2 em sulfato com peróxido de hidrogênio durante a análise.⁵

4. Precisão, Exatidão e Estabilidade

- 4.1 Baseados em resultados de um estudo colaborativo, o desvio padrão em laboratório é de 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,004 ppm) e entre laboratórios, de 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,006 ppm), na faixa de 50 a 300 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,027 a 0,16 ppm).⁴ Baseado nos resultados dos teste de correlação consistente da Subparte C, o desvio padrão em laboratório é de 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,005 ppm), na faixa de 120 a 540 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,062 a 0,29).

- 4.2 Baseado nos resultados de um estudo colaborativo, o método tem uma tendenciosidade (bias) média de - 3% na faixa de 50 a 300 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,027 a 0,16 ppm).⁴ Baseado nos resultados dos testes de correlação consistente da Subparte C, o método tem uma tendenciosidade (bias) média de - 5% na faixa de 120 a 540 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,062 a 0,29 ppm).
- 4.3 As amostras coletadas são estáveis por pelo menos seis semanas em temperatura ambiente. Amostras armazenadas devem ser vedadas fortemente para evitar absorção de NO_2 da atmosfera.

5.0 Equipamento

- 5.1 Amostragem. O diagrama de um sistema de amostragem é mostrado na Figura 1.
- 5.1.1 Entrada de captação da amostra. Tubo de Teflon^R ou de vidro, com um funil invertido de Teflon^R ou de vidro, no local de amostragem, para evitar a entrada de água da chuva.
- 5.1.2 Absorvedor. Tubo de polipropileno, com 164 mm de comprimento e 32 mm de diâmetro, equipado com uma tampa de polipropileno com dois orifícios (ver Figura 1). Não se deve usar tampas de borracha, por causarem brancos altos e variáveis. A tampa deve ser equipada com um tubo de vidro, de 8 mm de diâmetro externo e 6 mm de diâmetro interno, com aproximadamente 152 mm de comprimento, tendo a ponta afunilada e com um orifício com diâmetro interno de 0,3 a 0,8 mm. Este tubo deve ser posicionado de tal forma a permitir um espaço de 6 mm entre o orifício e o fundo do absorvedor. A tampa e seus dois orifícios devem estar livres de vazamentos.
- 5.1.3 Removedor de umidade. Tubo de polipropileno similar ao absorvedor. Inserido no orifício da tampa, fica um tubo que se estende até o fundo do removedor. A unidade é preenchida frouxamente com lã de vidro ou sílica gel, com o fim de reter umidade e assim proteger o dispositivo de controle de fluxo. O removedor deve ser reequipado com lã de vidro fresca ou sílica gel antes do início de cada amostragem.
- 5.1.4 Filtro membrana de 0,8 a 2,0 micrometros de porosidade e 3 cm de diâmetro. Assegure-se de que o filtro não vaza. O filtro deve ser substituído após as coletas de 10 amostras.
- 5.1.5 Dispositivo de controle de fluxo. Qualquer dispositivo capaz de manter um fluxo constante entre 180 e 220 m^3/min através da solução de amostragem. Um dispositivo de controle de fluxo conveniente é uma agulha hipodérmica de calibre 27⁶, com 10 mm (3/8 in) de comprimento, usada como orifício crítico. Muitas agulhas de calibre 27 propiciam vazões nesta faixa.
- 5.1.6 Bomba de vácuo. Capaz de manter um vácuo de no mínimo 0,6 atmosferas (450 torr) através do dispositivo de controle de fluxo. [Este valor é baseado na pressão diferencial crítica, 0,53 atmosferas (400 torr)⁶, mais um fator de segurança para permitir variações na pressão atmosférica e pequenas variações no desempenho da bomba.]
- 5.1.7 Medidor de vazão. Medidor de vazão, devidamente calibrado, para medir vazões na faixa de 150 a 250 m^3/min . O uso de um medidor de vazão mássica é particularmente conveniente, visto que não requer correção quando usado em condições de temperatura e pressão diferentes das condições nas quais é calibrado. (veja 10.1)
- 5.1.8 Medidor padrão de vazão. Gasômetro úmido de precisão (wet test meter), com 1 litro/revolução, bolhometro ou outro medidor padrão confiável.

5.2 Análise

- 5.2.1 Balões graduados. De 100, 250, 500, 1.000 mL.
- 5.2.2 Pipetas. De 1, 2, 5, 10, 15, 20, 50 mL. A de 2 mL, graduada em intervalos de 1/10 mL.
- 5.2.3 Tubos de teste. De aproximadamente 150 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro.
- 5.2.4 Espectrofotômetro. Capaz de medir absorvâncias de 540 nm; equipado com células com extensão de trajetória óptica (optical path length) de 1 cm.

6.0 Reagentes.

Todos os reagentes devem ser conformes às especificações ACS para materiais grau reagente, a menos que especificados de outra forma.

6.1 Amostragem

- 6.1.1 Água Destilada. Deve ser água reagente como definido no procedimento ASTM 1193-66, Parte 6.3 (consumo de teste de permanganato de potássio)⁷.
- 6.1.2 Hidróxido de Sódio
- 6.1.3 Arsenito de Sódio. ATENÇÃO: os compostos de arsênio são altamente tóxicos e devem ser manipulados com extremo cuidado. Evite contato com a pele e especialmente com os olhos. Evite a geração de poeira ou respirar poeira. Mantenha longe de alimentos. Lave as mãos após a manipulação. Não ingerir.
- 6.1.4 Reagente de absorção. Dissolva 4,0 g de hidróxido de sódio em água destilada, adicione 1,0 g de arsenito de sódio e dilua até 1.000 mL com água destilada.

6.2 Análise

- 6.2.1 Sulfanilamida, ponto de fusão de 165 a 167°C
- 6.2.2 Solução NEDA. Dicloridrato N-(1-Naftil) de Etilenodiamina. Uma solução aquosa de 1% deve ter somente um pico de absorção a 320 nm na faixa de 260-400 nm. NEDA com mais de um pico de absorção acima desta faixa é considerada impura e não deve ser usada.
- 6.2.3 Peróxido de Hidrogênio, 30%
- 6.2.4 Ácido Fosfórico, 85%
- 6.2.5 Solução de Sulfanilamida: Dissolver 20 g de sulfanilamida em 700 mL de água destilada. Adicionar, agitando, 50 mL de ácido fosfórico 85% e diluir até 1000 mL. Esta solução é estável por 1 mês, se refrigerada.
- 6.2.6 Solução NEDA: Dissolver 0,5 g de NEDA em 500 mL de água destilada. Esta solução é estável por um mês, se refrigerada e protegida da luz.
- 6.2.7 Solução de Peróxido de Hidrogênio: Dissolver 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 30% a 250 mL com água destilada. Esta solução pode ser usada por um mês, se refrigerada e protegida da luz.

6.3 Calibração

6.3.1 Nitrito de Sódio de pureza de 97% NaNO_2 ou maior

6.3.2 Solução Estoque de Nitrito de Sódio ($500 \mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$): Dissolver uma quantidade cuidadosamente dosada (até o mais próximo $0,1 \text{ mg}$) de nitrito de sódio anidro em água destilada e diluir até $1,000 \text{ m}\ell$ de tal forma que a solução contenha $500 \mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$. A quantidade de NaNO_2 é calculada como segue.

$$G = 1,500/A$$

onde

G = quantidade de NaNO_2 , em gramas
 1,500 = fator de conversão gravimétrico
 A = pureza, porcentagem (pode ser 97 ou maior).

Esta solução estoque pode ser armazenada por seis meses, se refrigerada.

6.3.3 Padrão de análise do Nitrito de Sódio ($10 \mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$): Pipetar $5 \text{ m}\ell$ da solução estoque em um balão graduado de $250 \text{ m}\ell$ e diluir o volume com reagente de absorção. Preparar novo padrão diariamente.

7. Calibração

7.1 Medidor de fluxo. Calibrar o medidor de fluxo com um calibrador padrão de vazão, calibrado,, tal como um wet test meter, um bolhômetro ou um outro calibrador padrão de volume confiável. Calibrar em unidades de cm^3/min padrão (isto é, corrigido para 25°C e 760 torr)

7.2 Absorvedor. Calibrar o absorvedor de polipropileno (ver 5.1.2) pipetando $50 \text{ m}\ell$ de água ou reagente de absorção no absorvedor. Marcar o nível do menisco com um objeto pontiagudo, marcar a área com uma caneta de ponta de feltro e remover o excesso.

7.3 Espectrofotômetro.

7.3.1 Preparar padrões de calibração pela diluição do nitrito de sódio padrão (ver 6.3.3) como indicado abaixo. Usar reagente de absorção em todas as diluições.

Volume do padrão em $\text{m}\ell$	Volume final em $\text{m}\ell$	Concentração $\mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$
1,0	100	0,1
2,0	100	0,2
5,0	100	0,5
10,0	100	1,0
15,0	100	1,5
20,0	100	2,0

7.3.2 Seguindo o procedimento analítico dado em 8.2, medir e anotar a absorção para cada padrão de calibração ($0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5$ e $2,0 \mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$).

7.3.3 Plotar a absorvância (no eixo y) versus a concentração correspondente em $\mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$ (no eixo x). Traçar ou calcular uma linha reta que melhor se ajuste aos dados para obter a curva de calibração. Procure obter uma linha reta com uma inclinação de $0,48 \pm 0,02$ unidades de absorção/ $\mu\text{g NO}_2/\text{m}\ell$ e passando pela origem.

8. Procedimentos

8.1 Coleta de amostras

8.1.1 Montar o aparato de amostragem (Figura 1) no local da amostragem. Os componentes a montante do absorvedor podem ser conectados, se necessário, com mangueira de Teflon^R; tubos de vidro com juntas esféricas secas; ou tubo de vidro acoplado com Tygon^R, Teflon^R ou polipropileno.

8.1.2 Adicionar exatos 50 ml do reagente de absorção ao absorvedor calibrado.

8.1.3 Desconectar o funil, conectar o medidor de fluxo calibrado, medir a vazão antes do início da amostragem e registrar como F_i . Se a vazão antes da amostragem não estiver entre 180 e 200 cm³/min, substituir o dispositivo de controle de vazão e/ou checar se há vazamentos no sistema. Dar início à amostragem somente quando obtiver uma vazão dentro dessa faixa.

8.1.4 Realizar amostragem de 24 horas. Anotar o tempo da amostragem em minutos como t_s .

8.1.5 Medir a vazão após o período de amostragem e anotar como F_f .

8.1.6 Vedar as amostras coletadas e transportar para análise no laboratório.

8.2 Análise

8.2.1 Repor qualquer perda de água por evaporação durante a amostragem adicionando água destilada até a marca de calibração no absorvedor. Agitar completamente

8.2.2 Pipetar 10 ml da amostra coletada num tubo. Pipetar 1 ml de solução de peróxido de hidrogênio, 10 ml da solução de sulfanilamida e 1,4 ml da solução NEDA, agitando completamente após a adição de cada reagente.

8.2.3 Preparar um branco da mesma maneira, usando 10 ml de reagente de absorção não exposto.

8.2.4 Após um intervalo de 10 min, para aparecimento da cor, medir e anotar a absorção a 540 nm contra o branco.

8.2.5 Determinar $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ a partir da curva de calibração (Veja 7.3.3).

8.2.6 Amostras com absorção maior do que 1,0 devem ser analisadas novamente após a diluição de uma alíquota das amostras coletadas com uma quantidade igual de reagente de absorção não exposto.

8.2.7 5-10% das amostras, selecionadas aleatoriamente, devem ser reanalisadas como parte de um programa interno de garantia da qualidade.

9. Eficiência da Amostragem.

A eficiência média total é de 82% de 40 a 750 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ (0,02 a 0,4 ppm).³

10. Cálculos

10.1 Volume de ar. Calcular o volume de ar mostrado como segue:

$$V = \frac{F_i + F_f}{2} \times t_s \times 10^{-6} \quad (2)$$

onde

V = amostra de volume de ar, em m³
 F_i = vazão no início da amostragem, em cm³/min
 F_f = vazão no término da amostragem, em cm³/min
 T_s = tempo da amostragem, em min
 10⁻⁶ = conversão de cm³ para m³

Se as condições de temperatura e pressão nos momentos das medidas iniciais e finais da vazão forem substancialmente diferentes das condições nas quais o medidor de fluxo foi calibrado, pode-se fazer correções apropriadas das medidas da vazão, a fim de melhorar a exatidão das medidas de concentração de NO₂ resultantes. A fórmula matemática para essas correções depende do tipo de medidor de fluxo empregado; consultar uma referência apropriada para esclarecimento.

10.2 Concentração de NO₂ na Amostra Analisada. Determinar µg NO₂/mℓ graficamente a partir da curva de calibração ou calcular com base nos valores da inclinação e intercepto (ver 7.3.3).

10.3 Concentração de NO₂ na Amostra de Ar. Calcular, em termos de µg de NO₂ por metro cúbico de ar, como segue:

$$\mu\text{gNO}_2 / \text{m}^3 = \frac{(\mu\text{g} / \text{NO}_2^- / \text{ml}) \times 50}{V \times 0,82} \times D \quad (3)$$

onde

µg NO₂/mℓ = concentração de NO₂ em amostra analisada
 50 = volume do reagente de absorção usado na amostragem, em mℓ
 V = volume da amostra de ar, em m³
 0,82 = eficiência da amostragem
 D = Fator de diluição (D = 1 para não diluição; D = 2 para diluição de 1:1)

10.4 A concentração de NO₂ pode ser calculada, em termos de em ppm, usando:

$$\text{ppm NO}_2 = (\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3) \times 5,32 \times 10^{-4} \quad (4)$$

11. Disposição de Rejeitos

Como a solução de absorção contém arsênio (0,1% de arsenito de sódio, Na₂AsO₂), a solução remanescente da coleta e análise deve ser tratada visando recuperar o arsênio antes da disposição da solução. O Arsênio pode ser precipitado quantitativamente como trissulfeto de arsênio (As₂S₃) usando um procedimento recomendado pela Manufacturing Chemists Association.⁸ O procedimento é o seguinte:

11.1 Acidificar a solução com 6M HCL.

11.2 Saturar a solução com sulfeto de hidrogênio (H₂S). O H₂S pode ser gerado convenientemente aquecendo-se tioacetamida (CH₃CSNH₂).

11.3 O AS_2S_3 precipita-se como cristais amarelos. Filtrar e lavar os cristais com água.

11.4 Secar os cristais. Transferir os cristais para um recipiente e vedar.

12. Referências

1. Christie, A. A. et al. "Field Methods for the Determination of Nitrogen Dioxide in Air." *Analyst*, 95, 519-524 (1970).
2. "Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems." EPA Publication No. EPA-600/9-76-005, January 1976.
3. Margeson, J.H. et al. "Evaluation of the Sodium Arsenite Method for Measurement of NO_2 in Ambient Air." *J.A.P.C.A.*, 27, 553-556 (1977).
4. Constant, P.C. Jr. et al. "A Collaborative Testing of Methods for Measurements of Nitrogen Dioxide in Ambient Air." EPA Contract 68-02-1363. EPA Report No. 650/4-74-019-a, June 1974.
5. Jacobs, M.B. and Hochheiser, S. "Continuous Sampling and Ultramicrodetermination of Nitrogen Dioxide in Air." *Anal. Chem.*, 30, 426 (1958).
6. Lodge, J.P., Jr. Et al. "The Use of Hypodermic Needles as Critical Orifices in Air Sampling." *J.A.P.C.A.*, 16, 197-200 (1966).
7. ASTM Standards (Water; Atmospheric Analysis), Part 23. October 1969. (p.225)
8. Laboratory Waste Disposal Manual, August 1975. Manufacturing Chemists Association, 1825 Connecticut Avenue, NW, Washington, DC 20009.

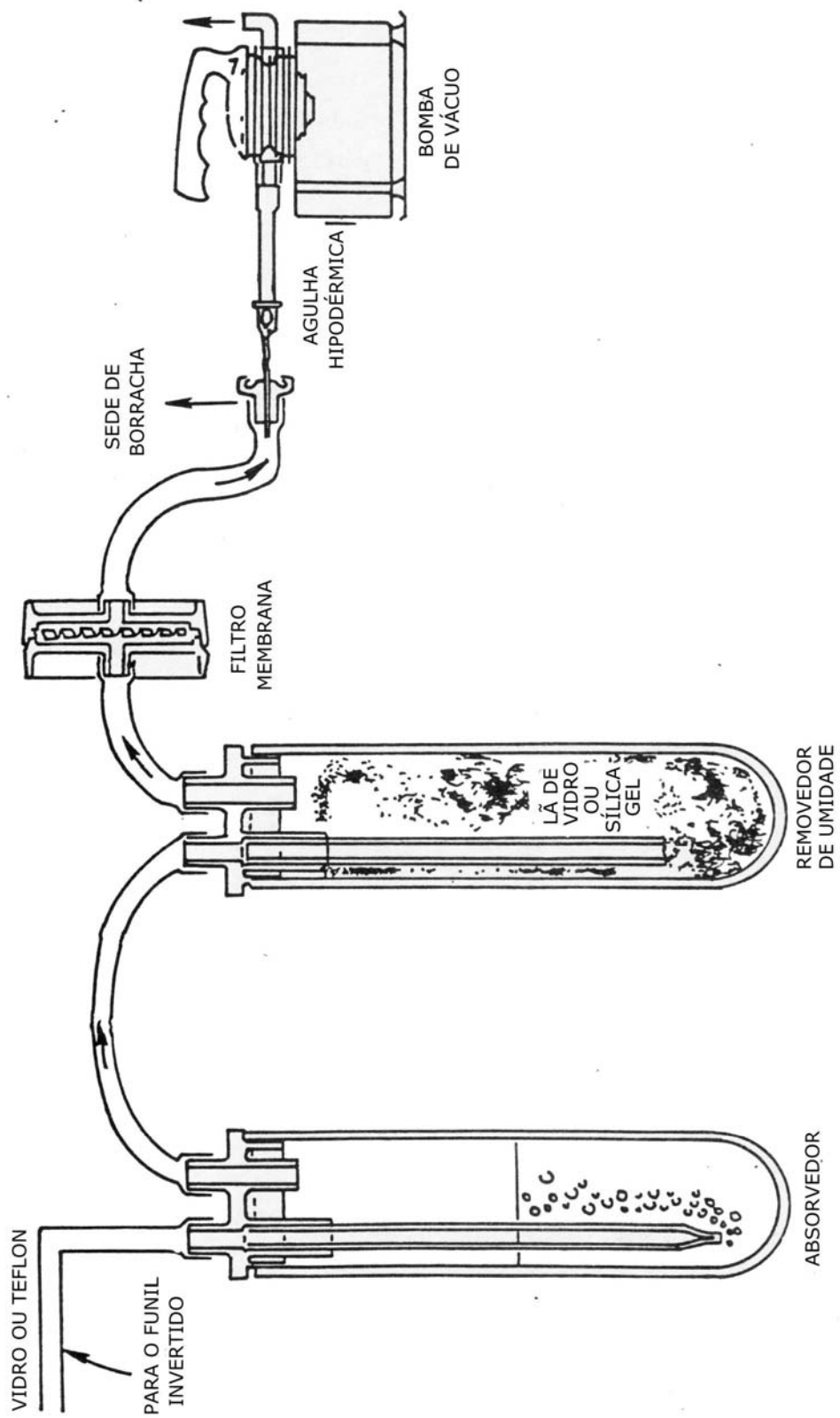


FIGURA 1. SISTEMA DE AMOSTRAGEM

Subparte C – Resumo do teste de relacionamento consistente

Em junho de 1977, o método de Arsenito de Sódio para a determinação do Dióxido de Nitrogênio na atmosfera foi testado e informações foram compiladas pela EPA sob o § 53.7 da CFR 40 parte 53 (40 FR 7049, 41 FR 52694). Os procedimentos de teste apresentados na Subparte C da Parte 53 foram usados para determinar se o método candidato apresentava uma correlação consistente com um método de referência quando ambos medissem concentrações de poluentes numa atmosfera real. Os testes foram conduzidos na estação do Programa de Monitoração de Ar Contínuo, localizada na New Jersey Avenue, n° 427N, Washington D.C.

Dois analisadores designados como método de referência foram usados durante a condução dos testes: (1) RFNA-0677-021, Analisador de Óxidos de Nitrogênio, Monitor Labs, Modelo 844OE; (2) RFNA-0777-0222, Analisador de Óxidos de Nitrogênio, Modelo 8101-C Bendix. Os analisadores de referência foram calibrados de acordo com os manuais de instruções dos fabricantes, usando um Material de Referência Padrão NBS NNO₂ (SRM 1629) como padrão de referência. O método candidato foi calibrado de acordo com procedimentos especificados na descrição do método.

Para gerar um conjunto conclusivo de dados com correlação consistente e para obter uma estimativa da precisão do método candidato, foram obtidas quatro amostras em cada dia de teste durante oito dias, num total de 32 amostras. Após as coletas, as amostras foram transportadas para análise em RTP, N.C. Do momento da coleta ao momento da análise, as amostras foram mantidas a uma temperatura entre 20° e 25°C.

Os dados dos dois analisadores de referência foram reduzidos tomando-se médias de 15 min durante um período de amostragem de 24 h. As médias de 15 min para cada analisador foram usadas para calcular uma média de 24 h.

A diferença (discrepância) entre a medição do método candidato e a média das medições dos dois métodos de referência foi calculadas e comparada com as especificações de discrepância máxima dadas na Tabela C-1 da Subparte C da Parte 53. O método candidato satisfaz todos os requerimentos para uma correlação consistente. Deste modo, a EPA, em dezembro de 1977, designou o método de análise automatizada Arsenito de Sódio-Tecnicon II como um método equivalente para a medição de dióxido de nitrogênio na atmosfera.

Os dados dos testes de correlação consistente da Subparte C são tabulados abaixo juntamente com uma avaliação estatística dos resultados dos testes.

MÉTODO MANUAL PARA O ARSENITO DE SÓDIO MÉTODO CANDIDATO – COMPARAÇÃO PARA REFERÊNCIA

Número Amostra	Data	Arsenito Sódio NO2 ppm	Bendix NO2 ppm	Monitor Labs NO2 ppm	Analizador Referência Média ppm	Diferença (candidato-referência)	Especif. Discrepância Máxima ppm	Passa/falha	Faixa Concentração
A1	15-16/6	0,0740	0,071	0,067	0,069	0,005	0,020	passa	baixa
B10	15-16/6	0,0760	0,071	0,067	0,069	0,007	0,020	passa	baixa
C1	15-16/6	0,0772	0,071	0,067	0,069	0,008	0,020	passa	baixa
D10	15-16/6	0,0711	0,071	0,067	0,069	0,002	0,020	passa	baixa
A2	16-17/6	0,3105	0,295	0,283	0,289	0,021	0,030	passa	alta
B9	16-17/6	0,3067	0,295	0,283	0,289	0,017	0,030	passa	alta
C2	16-17/6	0,3160	0,295	0,283	0,289	0,027	0,030	passa	alta
G9	16-17/6	0,2954	0,295	0,283	0,289	0,006	0,030	passa	alta
A3	18-19/6	0,1286	0,125	0,115	0,120	0,009	0,020	passa	média
B12	18-19/6	0,1320	0,125	0,115	0,120	0,012	0,020	passa	média
Q	18-19/6	0,1288	0,125	0,115	0,120	0,009	0,020	passa	média
D3	18-19/6	0,1209	0,125	0,115	0,120	0,001	0,020	passa	média
A5	19-20/6	0,0641	0,059	0,066	0,063	0,001	0,020	passa	baixa
B13	19-20/6	0,0631	0,059	0,066	0,063	0,000	0,020	passa	baixa
C5	19-20/6	0,0670	0,059	0,066	0,063	0,004	0,020	passa	baixa
D13	19-20/6	0,0634	0,059	0,066	0,063	0,001	0,020	passa	baixa
A4	20-21/6	0,2792	0,274	0,271	0,272	0,007	0,030	passa	alta
B11	20-21/6	0,2790	0,274	0,271	0,272	0,007	0,030	passa	alta
C4	20-21/6	0,2912	0,274	0,271	0,272	0,019	0,030	passa	alta
D11	20-21/6	0,2847	0,274	0,271	0,272	0,013	0,030	passa	alta
A6	21-22/6	0,1254	0,121	0,119	0,120	0,005	0,020	passa	média
Z	21-22/6	0,1242	0,121	0,119	0,120	0,004	0,020	passa	média
C6	21-22/6	0,1325	0,121	0,119	0,120	0,012	0,020	passa	média
D12	21-22/6	0,1282	0,121	0,119	0,120	0,008	0,020	passa	média
A7	22-23/6	0,0625	0,062	0,062	0,062	0,000	0,020	passa	baixa
B15	22-23/6	0,0655	0,062	0,062	0,062	0,003	0,020	passa	baixa
C7	22-23/6	0,0659	0,062	0,062	0,062	0,004	0,020	passa	baixa
D15	22-23/6	0,0671	0,062	0,062	0,062	0,005	0,020	passa	baixa
A8	23-24/6	0,1312	0,127	0,124	0,126	0,005	0,020	passa	média
B14	23-24/6	0,1299	0,127	0,124	0,126	0,004	0,020	passa	média
C8	23-24/6	0,1340	0,127	0,124	0,126	0,008	0,020	passa	média
D14	23-24/6	0,1289	0,127	0,124	0,126	0,003	0,020	passa	média

**Avaliação Estatística da Consistência de Correlação
Conforme a Subparte C
Resultados dos Testes (Método do Arsenito de Sódio)**

Na comparação estatística do método candidato do Arsenito de Sódio com o método de referência, são oportunas as seguintes definições:

Exatidão refere-se ao tamanho médio dos desvios do método candidato com relação à média do método de referência. As diferenças médias são calculadas em bases diárias e reportadas em bias (B), na tabela abaixo.

Precisão refere-se ao tamanho dos desvios com relação à média do método candidato, obtido pela repetida aplicação da amostragem e procedimento analítico. Isto é expressado como desvio padrão (S) das amostras candidatas do dia.

Parece haver um aumento no desvio padrão (S) e na tendenciosidade (bias - B) em função dos crescentes níveis de concentração. Isto é mais evidente no desvio padrão.

Data	Arsenito de Sódio Média ppm	Método de Referência Média ppm	B ppm	S ppm
15-16/06	0,0746	0,069	0,0056	0,0027
16-17/06	0,3072	0,289	0,018	0,0087
18-19/06	0,1276	0,120	0,0076	0,0047
19-20/06	0,0645	0,063	0,0015	0,0017
20-21/06	0,2835	0,272	0,0115	0,0058
21-22/06	0,1276	0,120	0,0076	0,0037
22-23/06	0,0653	0,062	0,0033	0,0020
23-24/06	0,1310	0,126	0,0050	0,0022
Média:			0,0075	
Valor combinado (com 24 graus de liberdade):				0,0045

A seguinte expressão de probabilidade incorpora ambas a tendenciosidade (bias) e a precisão na avaliação do método candidato:

$$\text{PROBABILIDADE } [-0,02 \text{ ppm} < \text{CANDIDATO} - \text{REFERÊNCIA} < 0,02 \text{ ppm}] \geq 1 - \frac{(B^2 + S^2)}{(0,02)^2}$$

onde $(B^2 + S^2)$ significa o erro quadrático médio (MSE) do candidato.

Baseado nos dados, a afirmação seguinte é aplicável:

Arsenito de Sódio. A probabilidade do candidato estar dentro de $\pm .02$ ppm da referência é maior do que 0,82.. Outra maneira de dizer isso é que se forem feitas 100 análises, em 18 delas seria esperada uma diferença ao acaso de mais do que $\pm 0,02$ ppm da referência.