

Primeira Edição Brasileira do
Guia EURACHEM / CITAC
Determinando a Incerteza na
Medição Analítica
Segunda Edição

Editores

S L R Ellison (LGC, UK)

M Rosslein (EMPA, Switzerland)

A Williams (UK)

Composição do Grupo de Trabalho

Membros do

EURACHEM

A Williams	Chairman	UK
S Ellison	Secretary	LGC, Teddington, UK
M Berglund		Instituto para Materiais de Referência e Medições, Bélgica
W Haesselbarth		Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Alemanha
K Hedegaard		EUROM II
R Kaarls		Instituto de Medição Holandês, Holanda
M Mansson		Instituto Nacional da Suécia de Pesquisa e Ensaio (SP), Suécia
M Rösslein		EMPA, St. Gallen, Suíça
R Stephany		Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente, Holanda
A van der Veen		Instituto de Medição Holandês, Holanda
W Wegscheider		Universidade de Mineração e Metalurgia, Leoben, Austria
H van de Wiel		Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente, Holanda
R Wood		Agência de Padrões de Alimentos, UK

Membros CITAC

Pan Xiu Rong	Diretor, NRCCRM, China
M Salit	Instituto nacional de Ciência e Tecnologia, EUA
A Squirrel	NATA, Austrália
K Yasuda	Hitachi Ltda., Japão

Representante AOAC

R Johnson	Serviços Analíticos de Agricultura, Químico, Texas, EUA
Jung-Keun Lee	U.S. F.D.A., Washington
D Mowrey	Eli Lilly & Co., Greenfield, EUA

Representantes IAEA

P De Regge	IAEA, Viena
A Fajgelj	IAEA, Viena

Representante EA

D Galloworth	UKAS, UK
--------------	----------

Agradecimentos

Esse documento foi produzido primariamente por um Grupo de Trabalho do EURACHEM/CITAC, com a composição mostrada ao lado. Os editores estão agradecidos a todos esses indivíduos e organizações e a outros que contribuíram com comentários, assistência e aconselhamento.

A produção desse guia foi em parte patrocinada pelo Departamento de Indústria e Comércio da Grã-Bretanha, como parte do Programa de Medição Analítica Válida (VAM) do Sistema Nacional de Medição.

coordenado pela Sociedade Brasileira de Metrologia.

Comissão de Revisão

Hélio Lionel	Coordenador do projeto .Membro do Conselho Deliberativo da SBM e Diretor da QMOL – Qualidade, Metrologia, Química e Avaliação de Laboratórios Ltda.
Albert Hartmann	Millenium Chemicals
Eli Lionel	Sócio-estudante da SBM
Gilberto Oliveira Gomes	SBM- Secretário Executivo
Jorge Reis Fleming	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL)/ ELETROBRAS
Kikue Higashi	Sócio da SBM e Aposentada da Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado do Meio de janeiro - FEEMA
Lúcia Menezes P. Damasceno	Laboratório de Doping/IQ/UFRJ
Suzana S. de Moura	Divisão de Credenciamento/INMETRO
Tarcísio Pereira da Cunha	Laboratório de Doping/IQ/UFRJ
Vanderléa de Souza	Divisão de Química/INMETRO

.
.
.

Apoio

Sociedade Brasileira de Metrologia
(SBM);
Conselho Nacional de
Desenvolvimento Científico e
Tecnológico(CNPq);
Serviço Nacional de Aprendizagem
Industrial (SENAI);
Qualidade, Metrologia, Química e
Avaliações de Laboratórios Ltda.
(QMOL)

Tradução do documento

Este guia foi traduzido com os
recursos do Projeto CNPq “ Formação
de Instrutores e Multiplicadores em
Áreas Estratégicas de Metrologia,
Normalização e Qualidade (Processo
Institucional 680147/00-4) ,

CONTEÚDO

INTRODUÇÃO À SEGUNDA EDIÇÃO

1. ESCOPO E CAMPO DE APLICAÇÃO

2. INCERTEZA

2.1 DEFINIÇÃO DE INCERTEZA

2.2 FONTES DE INCERTEZA

2.3 COMPONENTES DA INCERTEZA

2.4 ERRO E INCERTEZA

3. MEDIÇÃO ANALÍTICA E INCERTEZA

3.1 VALIDAÇÃO DE MÉTODO

3.2 CONDUÇÃO DE ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE DESEMPENHO DE MÉTODO

3.3 RASTREABILIDADE

4. O PROCESSO DE ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

5. ETAPA 1. ESPECIFICAÇÃO DO MENSURANDO

6. ETAPA 2. IDENTIFICANDO AS FONTES DE INCERTEZA

7. ETAPA 3, QUANTIFICANDO INCERTEZA

7.1 INTRODUÇÃO

7.2 PROCEDIMENTO DE ESTIMATIVA DA INCERTEZA

7.3 RELEVÂNCIA DOS ESTUDOS PRELIMINARES

7.4 ESTIMANDO INCERTEZA PELA QUANTIFICAÇÃO DE COMPONENTES INDIVIDUAIS

7.5 MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS SIMILARES

7.6 USO DE DADOS HISTÓRICOS DE DESENVOLVIMENTO COLABORATIVO DE MÉTODO E DE ESTUDO DE VALIDAÇÃO

7.7 UTILIZAÇÃO DE ESTUDOS DE DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO INTERNOS

7.8 ESTIMATIVA DA INCERTEZA PARA MÉTODOS EMPÍRICOS

7.9 ESTIMATIVA DA INCERTEZA PARA MÉTODOS AD-HOC

7.10 QUANTIFICAÇÃO DE COMPONENTES INDIVIDUAIS

7.11 ESTIMATIVA EXPERIMENTAL DE CONTRIBUIÇÕES INDIVIDUAIS DE INCERTEZA

7.12 ESTIMATIVA BASEADA EM OUTROS RESULTADOS OU DADOS

7.13 MODELAGEM A PARTIR DE PRINCÍPIOS TEÓRICOS

7.14 ESTIMATIVA BASEADA EM JULGAMENTO

7.15 SIGNIFICÂNCIA DE TENDÊNCIA

8. ETAPA 4. CALCULANDO A INCERTEZA COMBINADA

8.1 INCERTEZAS PADRONIZADAS

8.2 INCERTEZA PADRONIZADA COMBINADA

8.3 INCERTEZA EXPANDIDA

9. RELATANDO A INCERTEZA¹

9.1 GERAL

9.2 INFORMAÇÃO EXIGIDA

9.3 RELATANDO A INCERTEZA PADRONIZADA

9.4 RELATANDO A INCERTEZA EXPANDIDA

9.5 EXPRESSÃO NUMÉRICA DE RESULTADOS

9.6 CONFORMIDADE VERSUS LIMITES

APÊNDICE A. EXEMPLOS

INTRODUÇÃO

EXEMPLO A1: PREPARAÇÃO DE UM PADRÃO DE CALIBRAÇÃO

EXEMPLO A2: PADRONIZANDO UMA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

EXEMPLO A3: UMA TITULAÇÃO ÁCIDO/BASE

EXEMPLO A4: ESTIMATIVA DE INCERTEZA POR ESTUDOS DE VALIDAÇÃO INTERNA -DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOFSFORADOS NO PÃO

EXEMPLO A5: DETERMINAÇÃO DE LIBERAÇÃO DE CÁDMIO EM PRODUTOS CERÂMICOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

EXEMPLO A6: DETERMINAÇÃO DE FIBRA BRUTA EM RAÇÕES PARA ANIMAIS

EXEMPLO A7: DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CHUMBO NA ÁGUA UTILIZANDO DILUIÇÃO ISOTÓPICA DUPLA E ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

APÊNDICE B. DEFINIÇÕES

APÊNDICE C. INCERTEZAS EM PROCESSOS ANALÍTICOS

APÊNDICE D. ANALISANDO FONTES DE INCERTEZA

D.1 INTRODUÇÃO

D.2 PRINCÍPIOS DE ABORDAGEM

D.3 ANÁLISE DE CAUSA E EFEITO

D.4 EXEMPLO

APÊNDICE E. PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS ÚTEIS

E.1 FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

E.2 MÉTODO DA PLANILHA PARA CÁLCULO DA INCERTEZA

E.3 INCERTEZAS DE CALIBRAÇÃO LINEAR PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

E.4 DOCUMENTANDO A INCERTEZA DEPENDENTE DO NÍVEL DE ANALITO

APÊNDICE F. MEDIÇÃO DA INCERTEZA NO LIMITE DE DETECÇÃO/LIMITE DE DETERMINAÇÃO

F.1 INTRODUÇÃO

F.2 OBSERVAÇÕES E ESTIMATIVAS

F.3 INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS E DECLARAÇÕES DE CONFORMIDADE

APÊNDICE G. FONTES COMUNS E VALORES DE INCERTEZA

APÊNDICE H. BIBLIOGRAFIA

Introdução à Segunda Edição

Muitas decisões importantes são baseadas em resultados de análises químicas quantitativas; os resultados são usados, por exemplo, para estimar rendimentos, verificar materiais contra especificações ou limites estatutários, ou para estimar valores monetários. Sempre que as decisões forem baseadas em resultados analíticos, é importante ter alguma indicação quanto à qualidade dos resultados, isto é, o quanto se pode confiar neles para cada propósito pretendido. Os usuários dos resultados de análises químicas, particularmente nas áreas ligadas ao comércio internacional, estão sob crescente pressão para eliminação da repetição de esforços freqüentemente despendida para sua obtenção. A confiança em dados obtidos fora da organização do usuário é um pré-requisito para se atingir esse objetivo. Em alguns setores da química analítica é atualmente um requisito formal (e freqüentemente sob forma de lei) para laboratórios introduzirem medidas de garantia da qualidade para assegurar que são capazes de fornecer dados com a qualidade requisitada. Tais medidas incluem: o uso de métodos de análise validados; o uso de procedimentos internos de controle da qualidade; participação em esquemas de ensaio de proficiência, credenciamento atendendo aos requisitos da norma ISO 17025 [H.1], e estabelecimento de rastreabilidade de resultados e medições.

Na química analítica, tem havido grande ênfase na precisão de resultados obtidos pela utilização de um método específico, mais do que por sua rastreabilidade a um padrão definido ou unidade do SI. Isso levou ao uso de “métodos oficiais” para atender a requisitos legais e comerciais. Entretanto, como existe agora uma exigência formal para se estabelecer confiança nos resultados, é essencial que o resultado de uma medição seja rastreável à uma referência definida tal como uma unidade do SI, um material de referência ou, quando aplicável, um método definido ou empírico (seção 5.2). Procedimentos internos de controle da qualidade, ensaios de proficiência e credenciamento podem ser um auxílio para se estabelecer evidência de rastreabilidade para um dado padrão.

Como consequência desses requisitos, os químicos estão, por seu lado, sob uma crescente pressão para demonstrarem qualidade de seus resultados, e particularmente para demonstrarem sua adequação ao uso, fornecendo uma medida da confiança que pode ser alocada ao resultado. É desejável que seja incluído o grau de concordância esperado de um resultado com outros resultados, normalmente independentemente dos métodos analíticos utilizados. Uma forma útil de medida disto é a medição da incerteza.

Embora o conceito de medição de incerteza tenha sido reconhecido pelos químicos já por muitos anos, foi a publicação, em 1993, do “Guia da Expressão da Incerteza na Medição” [H.2] pela ISO, em colaboração com BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML, que formalmente estabeleceu as regras gerais para avaliação e expressão da incerteza em medições, em um amplo espectro de medidas. Esse documento do EURACHEM mostra como os conceitos do Guia ISO podem ser aplicados à medição química. Primeiramente introduz o conceito de incerteza e a distinção entre incerteza e erro. Segue-se a isso a descrição das etapas envolvidas na avaliação da incerteza através do processo ilustrado por exemplos no Apêndice A.

A avaliação da incerteza exige que o analista observe atentamente todas as possíveis fontes de incerteza. Porém, embora um estudo detalhado deste tipo possa exigir um esforço considerável, é essencial que o esforço despendido não seja desproporcional. Na prática, um estudo preliminar identificará rapidamente as fontes de incerteza mais significativas e, como mostra o exemplo, o valor obtido para a incerteza combinada é quase que totalmente

controlado pelas contribuições majoritárias. Uma boa estimativa da incerteza pode ser feita concentrando-se os esforços nas contribuições mais significativas. Prosseguindo, uma vez avaliada por um dado método aplicado em um laboratório específico (i.e. um procedimento de medição específico), a estimativa de incerteza obtida pode ser confiavelmente aplicada a resultados subsequentes obtidos pelo método no mesmo laboratório, desde que isto seja justificado por dados de controle da qualidade pertinentes. Nenhum esforço adicional deve ser necessário, a menos que os equipamentos ou o próprio procedimento utilizado sejam mudados, o que exigiria a revisão da estimativa da incerteza como parte da revalidação normal.

A primeira edição do GUIA EURACHEM para “Quantificação de Incerteza em Medição Analítica” [H.3] foi publicada em 1995, baseada no Guia ISO .

Esta segunda edição do GUIA EURACHEM foi preparada à luz da experiência prática de estimativa de incerteza em laboratórios químicos e principalmente da consciência da necessidade de que sejam introduzidos procedimentos formais de garantia da qualidade pelos laboratórios. A segunda edição enfatiza que os procedimentos introduzidos por um laboratório para estimar sua incerteza de medição devem ser integrados com as medidas de garantia da qualidade existentes, desde que essas medidas freqüentemente forneçam a maior parte da informação necessária para se avaliar a incerteza da medição. O Guia, portanto, é destinado explicitamente para o uso de validação e dados correlatos na construção de estimativas de incerteza, em plena conformidade aos princípios formais do ISO GUIDE. A abordagem é também consistente aos requisitos da ISO 17025:1999 [H.1].

Nota: No Apêndice A são apresentados exemplos trabalhados. No Apêndice B é dada uma lista numerada de definições. Foi adotada a convenção de imprimir os termos definidos em negrito em sua primeira ocorrência no texto, com uma referência ao Apêndice B entre colchetes. As definições são, majoritariamente, do Vocabulário Internacional de termos padrão básicos e gerais em Metrologia (VIM) [H.4], o Guia [H.2] e o ISO 3534 (Estatística - Vocabulário e símbolos) [H.5]. O Apêndice C mostra, em termos gerais, a estrutura total de uma análise química levando ao resultado de uma medição. O Apêndice D descreve um procedimento geral que pode ser usado para identificar componentes de incerteza e planejar experimentos posteriores conforme o necessário; o Apêndice E descreve algumas operações estatísticas utilizadas na estimativa de incerteza em química analítica. O Apêndice F discute a medição da incerteza próximo a limites de detecção. O Apêndice G lista várias fontes comuns de incerteza e métodos para estimar o valor das incertezas. A bibliografia é fornecida no Apêndice H.

Introdução à Versão Brasileira

1. Escopo e Campo de Aplicação

1.1 Esse guia fornece uma orientação detalhada para a avaliação e expressão da incerteza em análises químicas quantitativas, baseada na abordagem obtida “Guia para a Expressão da Incerteza na Medição”[H.2] da ISO. É aplicável a todos os níveis de exatidão e a todos os campos - de análises de rotina e pesquisa básica até métodos empíricos e racionais (ver seção 5.3).

Algumas das áreas em que as medições químicas são necessárias, e nas quais os princípios desse Guia podem ser aplicados, são:

- Controle da qualidade e garantia da qualidade em indústrias manufatureiras.
- Ensaio para conformidade à regulamentação.
- Ensaio utilizando um método consensado.
- Calibração de padrões e equipamentos.
- Medições associadas ao desenvolvimento e certificação de materiais de referência.
- Pesquisa e desenvolvimento.

1.2 Observar que em alguns casos será necessária orientação adicional. Especificamente, a designação de valor para material de referência utilizando métodos consensuais (incluindo métodos de medição múltipla) não é abordada, e o uso de estimativas de incerteza em declarações de conformidade e a expressão e o uso da incerteza em níveis baixos pode exigir orientação adicional. Incertezas associadas a operações de amostragem não são tratadas de forma explícita.

1.3 Uma vez que medidas formais de garantia da qualidade foram introduzidas pelos laboratórios em diversos setores, esse segundo GUIA EURACHEM pode agora ilustrar como os dados dos procedimentos apresentados a seguir podem ser usados para se estimar a incerteza da medição:

- Avaliação do efeito das fontes identificadas de incerteza no resultado analítico para um método comum implementado como um **procedimento de medição [B.8]** definido em um único laboratório.
- Resultados de procedimentos internos de controle da qualidade definidos em um único laboratório.
- Resultados de ensaios colaborativos utilizados para validar métodos de análise em diversos laboratórios competentes.
- Resultados de esquemas de ensaios de proficiência usados para avaliar a competência analítica dos laboratórios.

1.4 Assume-se neste Guia que, seja realizando medições ou avaliando o desempenho de procedimentos de medição, uma efetiva garantia da qualidade e medidas de controle estão implementadas para assegurar que o processo de medição é estável e está sob controle. Tais medidas normalmente incluem, por exemplo, pessoal adequadamente qualificado, manutenção e calibração de equipamentos e reagentes apropriados, uso de padrões de referência apropriados, procedimentos de medição documentados e o uso de padrões de verificação e cartas de controle adequados. A referência bibliográfica [H.6] fornece mais informações sobre procedimentos de garantia da qualidade analítica.

Nota: Nesse parágrafo se assume que todos os métodos analíticos neste guia estão implementados por procedimentos plenamente documentados. Qualquer referência geral a métodos analíticos subentende portanto a presença de tais procedimentos. A rigor, a incerteza da medição pode ser aplicada apenas aos resultados destes procedimentos e não a um **método de medição[B.9]** mais geral.

2. Incerteza

2.1 Definição de incerteza

2.1.1 A definição do termo incerteza (da medição) utilizado neste protocolo é obtida da versão corrente adotada para o Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Genéricos em Metrologia (VIM) [H.4] é:

“Um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídas ao mensurando”

Nota 1: O parâmetro pode ser, por exemplo, um **desvio padrão [B.23]** (ou um múltiplo dele), ou a metade de um intervalo correspondente a um nível de confiança estabelecido.

Nota 2: A incerteza da medição compreende, em geral, muitos componentes. Alguns desses componentes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados das séries de medições e podem ser caracterizados por desvios padrão experimentais. Os outros componentes, que também podem ser caracterizados por desvios padrão, são avaliados por meio de distribuição de probabilidades assumidas, baseadas na experiência ou em outras informações.

O Guia ISO se refere a esses casos distintos como estimativas de Tipo A e Tipo B respectivamente.

2.1.2 Em muitos casos nas análises químicas, o **mensurando [B.6]** será a concentração* de um analito. Entretanto a análise química é usada para medir outras grandezas, como cor, pH, etc., e portanto o termo genérico “mensurando” será utilizado.

2.1.3 A definição de incerteza dada acima é focada na gama de valores que o analista acredita que poderiam ser razoavelmente atribuídas ao mensurando.

2.1.4 No uso geral, a palavra *incerteza* está relacionada ao conceito geral de *dúvida*. Neste Guia, a palavra *incerteza*, sem adjetivos, se refere tanto a um parâmetro associado com a definição acima, quanto ao conhecimento limitado sobre um valor em particular. *Incerteza da Medição* não implica em dúvida quanto a validade de uma medição; ao contrário, o conhecimento da incerteza implica numa maior confiança na validade do resultado de uma medição.

2.2 Fontes de Incerteza

2.2.1 Na prática, a incerteza de um resultado pode provir de muitas fontes possíveis, incluindo exemplos tais como definição incompleta, amostragem, efeitos da matriz e interferências, condições ambientais, incertezas das massas e equipamentos volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas ao método e ao procedimento de medição, e a variação aleatória (uma descrição mais completa das fontes de incerteza é dada na seção 6.7).

2.3 Componentes da incerteza

2.3.1 Na estimativa da incerteza total, pode ser necessário tratar cada fonte de incerteza separadamente para se obter a contribuição de cada fonte. Cada uma das distintas contribuições à incerteza é denominada como um componente de incerteza. Quando expressado como um desvio padrão, um

* Neste guia, o termo não-qualificado “concentração” se aplica a qualquer das grandezas específicas como concentração em *massa*, concentração *total*, *número de* concentração, concentração em *volume*, a menos que as unidades estejam expressas (exemplo, uma concentração expressa em mg.L⁻¹ é evidentemente uma concentração em massa). Observar também que muitas outras grandezas utilizadas para expressar composição, tais como fração mássica, conteúdo de substância e fração molar, podem ser diretamente relacionadas a concentração.

componente de incerteza é conhecido como **incerteza padronizada [B.13]**. Se existir uma correlação entre quaisquer componentes, isso deve ser levado em conta pela determinação da covariância. Entretanto, geralmente é possível avaliar o efeito combinado de diversos componentes. Isso pode reduzir o total do esforço envolvido e, quando os componentes cujas contribuições avaliadas conjuntamente são correlacionadas, pode não haver necessidade adicional de se levar em conta a correlação.

2.3.2 Para o resultado y de uma medição, a incerteza total, denominada **incerteza padronizada combinada [B.14]** e denotada por $u_c(y)$, é um desvio padrão estimado igual a raiz quadrada positiva da variância total, obtida pela combinação de todos os componentes da incerteza, independentemente de como foram avaliados, usando a lei de propagação da incerteza (ver seção 8).

2.3.3 Para a maioria das aplicações em química analítica deve ser utilizada uma **incerteza expandida [B.15]** U . A incerteza expandida fornece um intervalo dentro do qual acredita-se, com um alto nível de confiança, que esteja o valor do mensurando. U é obtido pela multiplicação de $u_c(y)$, a incerteza padronizada combinada, por um **fator de abrangência [B.16]** k . A escolha do fator k é baseada no nível de confiança desejado. Para um nível de confiança aproximado de 95%, k é 2.

Nota: O fator de abrangência k deve sempre ser declarado, de forma que a incerteza padronizada combinada da grandeza medida possa ser recuperada para ser usada no cálculo da incerteza padronizada combinada de outros resultados de medição que possam depender desta grandeza.

2.4 Erro e incerteza

2.4.1 É importante distinguir entre erro e incerteza. **Erro [B.19]** é definido como a diferença entre um resultado individual e o **valor verdadeiro [B.3]** do mensurando. Desta forma, o erro é um valor **único**. A princípio, o valor de um erro conhecido pode ser aplicado como uma correção ao resultado.

Nota: Erro é um conceito idealizado e não pode ser conhecido exatamente.

2.4.2 A incerteza, por outro lado, assume a forma de uma faixa e, se estimada para um procedimento analítico e um tipo definido de amostra, pode se aplicar a todas as determinações descritas por esta forma. De maneira geral, o valor da incerteza não pode ser usado para corrigir o resultado de uma medição.

2.4.3 Para ilustrar melhor a diferença, o resultado de uma análise após a correção pode ser por acaso muito próximo ao resultado do mensurando, e portanto ter um erro desprezível. Porém, a incerteza pode ainda assim ser muito grande, simplesmente porque o analista está bastante inseguro de quão perto o resultado está do valor.

2.4.4 A incerteza associada ao resultado de uma medição nunca deve ser interpretada como representativa do erro em si, e nem o erro remanescente após a correção.

2.4.5 Um erro é visto como constituído por dois componentes, denominados componente aleatório e componente sistemático.

2.4.6 O erro aleatório [B.20] é normalmente gerado por variações imprevisíveis de grandezas que influem no resultado da medição. Esses efeitos aleatórios dão origem a variações em observações repetidas do mensurando. O erro aleatório de um resultado analítico não pode ser compensado, mas pode geralmente ser reduzido, pelo aumento do número de observações.

Nota 1: O desvio padrão experimental da **média aritmética [B.22]** ou média de uma série de observações *não* é o erro aleatório do valor média, embora seja referido como tal em algumas publicações sobre incerteza. É ao invés, uma medida de incerteza da média em decorrência de alguns efeitos aleatórios. O valor exato do erro aleatório do valor da média gerado por esses efeitos não pode ser conhecido.

2.4.7 Erro sistemático [B.21] é definido como um componente de erro que, no decorrer de um número de análises do mesmo mensurando, permanece constante ou varia de uma forma previsível. Ele é independente do número de medições feitas e não pode portanto ser reduzido pelo aumento do número de análises sob condições de medição constantes.

2.4.8 Erros sistemáticos constantes, tais como falha em não considerar o branco do reagente a cada ensaio ou a inexactidão de um instrumento de calibração multi-pontual, são constantes para um dado nível do valor da medição, mas podem variar dependendo do nível do valor da medição.

2.4.9 Efeitos que mudam sistematicamente de magnitude durante uma série de análises, em decorrência, por exemplo, de controle inadequado das condições experimentais, são geradores de erros sistemáticos que não são constantes.

EXEMPLOS:

1. Um aumento gradual na temperatura de um conjunto de amostras durante uma análise química pode levar à mudanças progressivas no resultado.
2. Sensores e sondas que apresentam desgaste ao longo do período de um experimento podem também introduzir erros sistemáticos não constantes.

2.4.10 O resultado de uma medição deve ser corrigido considerando os efeitos sistemáticos significativos reconhecidos.

Nota: Instrumentos e sistemas de medição são geralmente ajustados ou calibrados utilizando-se padrões de medição e materiais de referência para se corrigir efeitos sistemáticos. As incertezas associadas a esses padrões e materiais e a incerteza associada à própria correção devem também ser levadas em conta.

2.4.11 São exemplos comuns desse tipo de erro o erro espúrio, ou grosseiro. Erros desse tipo invalidam uma medição e são tipicamente gerados por falha humana ou mal funcionamento de equipamentos. Trocar a posição dos dígitos de um número ao registrar um dado, uma bolha de ar alojada na célula de fluxo de um espectrofotômetro, ou contaminação cruzada acidental de itens a serem ensaiados.

2.4.12 Medições nas quais erros como esses tenham sido detectados devem ser rejeitadas e não deve ser feita qualquer tentativa de se incorporar os erros a qualquer análise estatística. Porém, erros como transposição de dígitos podem ser corrigidos (com exatidão), particularmente se ocorrerem nos dígitos principais.

2.4.13 Erros espúrios nem sempre são óbvios e, quando há disponibilidade de se fazer um número suficiente de repetição das medições, é geralmente apropriado se aplicar um teste de dispersos para verificar a presença de valores suspeitos no conjunto de dados. Qualquer resultado positivo obtido nesses testes deve ser avaliado cuidadosamente e, sempre que possível, retornando à origem. Geralmente rejeitar um valor baseando-se apenas em estatística não é uma decisão sábia.

2.4.14 Incertezas estimadas utilizando este guia não devem a princípio permitir a possibilidade de erros espúrios/grosseiros.

3. Medição Analítica e Incerteza

3.1 Validação de método

3.1.1 Na prática, a adequação ao uso dos métodos analíticos aplicados a ensaios rotineiros é geralmente avaliada através de estudos de validação de métodos [H.7]. Tais estudos produzem dados quanto o desempenho total e aos fatores de influência que podem ser aplicados à estimativa da incerteza associada aos resultados do método em uso normal.

3.1.2 Estudos de validação de método dependem fundamentalmente na determinação dos parâmetros totais de desempenho do método. Esses parâmetros são obtidos durante o desenvolvimento do método e estudos interlaboratoriais ou seguindo protocolos de validação interna. Fontes individuais de erro ou incerteza normalmente são investigadas apenas quando significativas, se comparadas às medidas da precisão total em uso. A ênfase é primariamente na identificação e remoção (ao invés de correção) de efeitos significativos. Isso leva à situação em que as maiores fontes de influência potencialmente significativas têm sido identificadas, verificadas quanto a significância em comparação à precisão total, e mostram serem desprezíveis. Nessas circunstâncias, os dados disponíveis para análise consistem primariamente de valores de desempenho global, juntamente com evidências de insignificância da maioria dos efeitos e algumas medições de quaisquer efeitos significativos remanescentes.

3.1.3 Os estudos de validação para métodos analíticos quantitativos normalmente determinam alguns ou mesmo todos os parâmetros apresentados a seguir:

Precisão As principais medidas de precisão incluem desvio padrão da repetitividade s_r , desvio padrão de reprodutibilidade s_R (ISO 3534-1) e precisão intermediária, algumas vezes representada por s_{zi} , onde i é o número de fatores variados (ISO 5725-3:1994). A repetitividade s_r indica a variabilidade observada dentro do laboratório, por um curto período, usando o mesmo operador, o mesmo equipamento, etc. O s_r pode ser estimado dentro de um laboratório ou por estudos interlaboratoriais. O desvio padrão da reprodutibilidade interlaboratorial s_R para um método específico só poder ser estimado diretamente através de estudos interlaboratoriais. Ele mostra a variabilidade obtida quando diferentes laboratórios analisam a mesma amostra. A precisão intermediária corresponde a variação de resultados observados quando um ou mais fatores, tais como tempo, equipamento e operador, variam dentro do laboratório; são obtidos valores diferentes dependendo de quais fatores são mantidos constantes. Estimativas da precisão intermediária são geralmente determinadas dentro dos laboratórios, mas também pode ser determinada através de estudos interlaboratoriais. A precisão observada de um procedimento analítico é um componente essencial da incerteza total, seja determinado por combinação de variâncias individuais ou pelo estudo do método completo em operação.

Tendência A tendência de um método analítico é geralmente determinada pelo estudo de materiais de referência relevantes ou por estudos de adição padrão (fortificação). A determinação da tendência total no que concerne a valores de referência apropriados é importante para o estabelecimento da **rastreabilidade [B.12]** a padrões reconhecidos (ver seção 3.2). A tendência pode ser expressa como uma recuperação analítica (valor observado dividido pelo valor esperado). A tendência pode ser demonstrada como desprezível, ou ser corrigida, mas em ambos os casos, a incerteza associada à determinação da tendência permanece como um componente essencial da incerteza total.

Linearidade A linearidade é uma importante propriedade de métodos utilizados para fazer medições numa faixa de concentrações. A linearidade de resposta a padrões puros e a amostras simuladas pode ser determinada. A linearidade geralmente não é quantificada, mas é verificada por inspeções ou pelo uso de testes de significância para não-linearidade. Não-linearidade significativa é geralmente corrigida pelo uso de funções de calibração não-linear, ou eliminada pela escolha de uma faixa de operação mais restrita. Quaisquer desvios à linearidade remanescentes, são normalmente levados em conta o

suficiente pelas estimativas de precisão total abrangendo as diversas concentrações, ou dentro de quaisquer incertezas associadas à calibração (Apêndice E.3).

Limite de detecção Durante a validação do método, o limite de detecção normalmente é determinado apenas para estabelecer o limite inferior da faixa de operação prática do método. Embora as incertezas próximas ao limite de detecção possam requerer consideração cuidadosa e tratamento especial (Apêndice F), o limite de detecção, como determinado, não é de relevância direta na estimativa da incerteza.

Robustez ou rugosidade Muitos protocolos de desenvolvimentos de métodos ou de validação exigem que a sensibilidade a parâmetros específicos seja investigada diretamente. Isso geralmente é feito através de um “teste de rugosidade” preliminar, no qual o efeito das mudanças de um ou mais parâmetros é observado. Se for significativo (se comparado à precisão do teste de rugosidade) é feito um estudo mais detalhado para medir o tamanho do efeito, e permitir a seleção de um intervalo permitido de operação aceitável. Os dados obtidos com o teste de rugosidade podem portanto prover informações sobre o efeito de parâmetros importantes.

Seletividade/especificidade Embora não muito bem definidos, ambos os termos são relativos ao grau com que um método responde unicamente ao analito exigido. Os estudos de seletividade típicos investigam os efeitos dos prováveis interferentes, geralmente através da adição de potenciais interferentes tanto nas amostras de branco quanto nas amostras enriquecidas e observação das respostas. Os resultados normalmente são usados para demonstrar que os efeitos práticos não são significativos. Entretanto, como os estudos medem diretamente as mudanças na resposta, é possível utilizar os dados para estimar a incerteza associada às interferências potenciais, sendo conhecida a faixa das concentrações de interferente.

3.2 Condução de estudos experimentais de desempenho de método

3.2.1 O projeto e execução detalhados de estudos de validação e de desempenho de método são descritos extensivamente em outras publicações [H.7] e não serão repetidos aqui. Entretanto, os princípios básicos e como eles afetam a relevância de um estudo aplicado à estimativa da incerteza são pertinentes e, por conseguinte, considerados abaixo.

3.2.2 A *representatividade* é essencial. Ou seja, os estudos devem, tanto quanto possível, ser conduzidos para estabelecer um quadro realista do número e faixa dos efeitos que influenciam durante o uso normal do método, bem como cobrir as faixas de concentração e os tipos de amostra dentro do escopo do método. Por exemplo, quando um fator tiver sido representativamente variado ao longo de um experimento de precisão, os efeitos desse fator aparecem diretamente na variância observada e não há necessidade de estudos adicionais a não ser que seja desejável uma otimização do método.

3.2.3 Nesse contexto, *variação representativa* significa que um parâmetro de influência deve receber uma distribuição de valores apropriada à incerteza associada ao parâmetro em questão. Para parâmetros contínuos, isso pode ser uma faixa permitida ou uma incerteza estabelecida; para fatores descontínuos tais como a matriz da amostra, essa faixa corresponde a variedade de tipos permitidos ou encontrados no uso normal do método. Notar que a representatividade se estende não apenas à faixa de valores, mas também à sua distribuição.

3.2.4 Ao selecionar fatores para variação, é importante assegurar que os efeitos maiores sejam variados sempre que possível. Por exemplo, quando a variação dia a dia (talvez decorrente de efeitos de recalibração) é substancial se comparada com a repetitividade, duas determinações por dia durante cinco dias, fornecerá uma melhor estimativa de precisão intermediária do que cinco determinações-por dia, em dois dias. Dez determinações independentes em dias separados, sujeitas a um controle suficiente, serão ainda melhor, embora isso não forneça informações adicionais quanto a repetitividade dentro do período de um dia.

3.2.5 Geralmente é mais simples tratar dados obtidos por seleção aleatória do que por variação sistemática. Por exemplo, experimentos realizados em momentos escolhidos ao acaso ao longo de um

período suficientemente longo, geralmente incluem efeitos representativos de temperatura ambiente, enquanto que experimentos realizados sistematicamente em intervalos de 24 horas podem ser sujeitos a tendência devido à regularidade da variação de temperatura ao longo do dia. O primeiro experimento necessita apenas de uma avaliação do desvio padrão total; no último é necessário se fazer uma variação sistemática da temperatura ambiente, seguida de ajustes para simular a distribuição real da temperatura. A variação aleatória é, entretanto, menos eficiente. Um pequeno número de estudos sistemáticos pode rapidamente estabelecer a dimensão de um efeito, enquanto normalmente serão necessárias mais de 30 determinações para se estabelecer uma contribuição de incerteza melhor do que algo em torno de 20% de exatidão relativa. Sempre que possível, portanto, é preferível investigar um pequeno número de efeitos principais de forma sistemática.

3.2.6 Quando os fatores são conhecidos ou suspeitos de interagirem, é importante assegurar que o efeito da interação é levado em conta. Isso pode ser conseguido, tanto garantindo que se tenha seleções aleatórias de diferentes níveis dos parâmetros que estão interagindo, quanto um planejamento cuidadoso e sistemático para se obter informações tanto de variância quanto de covariância.

3.2.7 Ao se realizar estudos de tendência total, é importante que os valores e materiais de referência sejam relevantes para os materiais sob ensaio de rotina.

3.2.8 Qualquer estudo conduzido para investigar e testar a significância de um efeito deve ter capacidade suficiente para detectar tais efeitos antes que eles se tornem significativos na prática.

3.3 Rastreabilidade

3.3.1 É importante ter a capacidade de comparar resultados de diferentes laboratórios, ou do mesmo laboratório em momentos diferentes, com confiança. Isso é conseguido assegurando-se que todos os laboratórios estejam usando a mesma escala de medição, ou os mesmos “pontos de referência”. Em muitos casos, isso é obtido pelo estabelecimento de uma cadeia de calibrações que leve a padrões primários nacionais ou internacionais, idealmente (para consistência a longo prazo) ao Sistema Internacional (SI) de unidades de medição. Um exemplo familiar é o caso das balanças analíticas. Cada balança é calibrada utilizando-se massas de referência que são por sua vez verificadas (em última instância) contra padrões nacionais e assim sucessivamente até se chegar ao quilograma de referência primário. Essa cadeia contínua de comparações, levando a valores de referência conhecidos, proporciona “rastreabilidade” a um ponto de referência comum, assegurando que diferentes executores estejam usando as mesmas unidades de medição. Em medições de rotina, a consistência das medições entre um laboratório (ou momento) e outro, auxiliada pelo estabelecimento de rastreabilidade para todas as medições intermediárias usadas para se obter ou controlar o resultado de uma medição. A rastreabilidade é, portanto, um importante conceito em todas as áreas da medição.

3.3.2 A rastreabilidade é formalmente definida [H.4] como:

A “propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas.”

A referência à incerteza surge porque a concordância entre laboratórios é limitada, em parte, por incertezas incorridas nas cadeias de rastreabilidade de cada laboratório. Rastreabilidade é, portanto, intimamente ligada à incerteza. A rastreabilidade fornece os meios para se alocar todas as medições relacionadas em uma escala de medição consistente, enquanto a incerteza caracteriza a “força” dos elos da cadeia a concordância a ser esperada entre laboratórios que fazem medições análogas.

3.3.3 Geralmente, a incerteza associada a um resultado que é rastreável a uma referência específica, será a incerteza atribuída a essa referência, combinada com a incerteza de se fazer a medição baseada naquela.

3.3.4 A rastreabilidade do resultado de um procedimento analítico completo deve ser estabelecida por uma combinação dos seguintes procedimentos:

1. Uso de padrões rastreáveis para calibrar os equipamentos de medição;
2. Pelo uso , ou por comparação dos resultados de, um método primário;
3. Pelo uso de um MR (Material de Referência) de substância pura;
4. Pelo uso de um MRC (Material de Referência Certificado) com uma matriz apropriada e,
5. Pelo uso de um procedimento aceito e rigorosamente definido.

Cada um destes procedimentos é discutido abaixo.

3.3.5 Calibração dos equipamentos de medição

Em todos os casos, a calibração do equipamento de medição deve ser rastreada a padrões apropriados. O estágio de quantificação de um processo analítico geralmente é calibrado utilizando-se um material de referência de substância pura, cujo valor seja rastreável ao SI. Essa prática fornece rastreabilidade dos resultados ao SI para esta parte do procedimento. Porém é, também, necessário estabelecer a rastreabilidade para os resultados de operações anteriores ao estágio de quantificação, tais como extração e limpeza (*clean-up*) da amostra, utilizando-se procedimentos adicionais.

3.3.6 Medições utilizando métodos primários

Um método primário é correntemente descrito como a seguir:

“Um método primário de medição é um método que possui as mais altas qualidades metrológicas, cuja operação é completamente descrita e compreendida em termos de unidades do SI e cujos resultados são aceitos sem referência a um padrão de mesma grandeza”.

O resultado de um método primário é normalmente rastreável diretamente ao SI, e é o que acumula a menor incerteza com respeito a essa referência. Métodos primários são normalmente implementados apenas pelos Institutos Nacionais de Medição e raramente são aplicados a ensaios ou calibrações de rotina. Quando aplicável, a rastreabilidade aos resultados de um método primário é obtida por comparação direta dos resultados de medição entre o método primário e o método de calibração ou ensaio.

3.3.7 Medições utilizando Material de Referência (MR) de substância pura.

A rastreabilidade pode ser demonstrada pela medição de uma amostra composta de, ou contendo, uma grandeza conhecida de um MR de substância pura. Isso pode ser conseguido, por exemplo, por *spiking* ou por adições padrão. Entretanto, é sempre necessário avaliar a diferença de resposta do sistema de medição contra o padrão utilizado e a amostra sendo testada. Infelizmente, para muitas análises químicas e no caso particular de *fortificação* ou de adição padrão, a correção tanto para a diferença de resposta, quanto para sua incerteza pode ser grande. Assim, embora a rastreabilidade do resultado a unidades do SI possa, a princípio, ser estabelecida na prática em todos os casos, exceto os mais simples, a incerteza associada ao resultado pode ser inaceitavelmente grande ou mesmo inquantificável. Se a incerteza é inquantificável, então não foi estabelecida rastreabilidade.

3.3.8 Medição em Material de Referência Certificado (MRC)

A rastreabilidade pode ser demonstrada através da comparação de resultados de medição em uma matriz certificada MRC com valor(es) certificado(s). Esse procedimento pode reduzir a incerteza comparada contra o uso de um MR de substância pura, quando existe uma matriz MRC adequada disponível. Se o valor do MRC é rastreável ao SI, então essas medições fornecem rastreabilidade às unidades do SI e a avaliação da incerteza utilizando materiais de referência é discutida em 7.5. Porém, mesmo nesse caso, a incerteza associada ao resultado pode ser inaceitavelmente grande ou mesmo

inquantificável, particularmente se não há uma boa equiparação entre a composição da amostra e o material de referência.

3.3.9 Medição utilizando um procedimento aceito.

A comparabilidade adequada geralmente só se pode conseguir pelo uso de um procedimento estritamente definido e amplamente aceito. O procedimento será normalmente definido em termos dos parâmetros de entrada; por exemplo, um conjunto especificado dos tempos de extração, tamanhos de partículas, etc. Os resultados com a aplicação de tais procedimentos são considerados rastreáveis quando os valores desses parâmetros de entrada são rastreáveis a padrões de referência da forma usual. A incerteza associada a esses resultados é gerada tanto por incertezas associadas aos parâmetros de entrada quanto por efeitos de especificação incompleta e variabilidade na execução (ver seção 7.8.1). Quando se espera que os resultados de um método ou procedimento alternativos sejam comparáveis aos resultados de um procedimento amplamente aceito, a rastreabilidade aos valores aceitos é obtida através da comparação dos resultados obtidos por procedimentos aceitos e por procedimentos alternativos.

4. O Processo de Estimativa da Incerteza de Medição

4.1 A estimativa da incerteza é simples em seu princípio. Os parágrafos seguintes resumem as tarefas que precisam ser executadas para se obter uma estimativa da incerteza associada ao resultado de uma medição. Os capítulos subsequentes fornecem orientações adicionais aplicáveis em diferentes circunstâncias, particularmente no que diz respeito ao uso de dados provenientes de estudos de validação de método e do uso de princípios formais de propagação de incerteza. As etapas envolvidas são:

Etapas 1. Especificar o mensurando

Declarar claramente o que está sendo medido, incluindo a relação entre o mensurando e as grandezas de entrada (i.e. grandezas medidas, constantes, valores do padrão de calibração, etc.), das quais ele depende. Quando possível, incluir correções para efeitos sistemáticos conhecidos. As informações quanto à especificação deve constar dos Procedimentos Operacionais Padrões (POP) relevantes, ou outra descrição de método.

Etapas 2. Identificar fontes de incerteza

Listar as possíveis fontes de incerteza. Isso incluirá as fontes que contribuem para a incerteza dos parâmetros da relação estabelecida na Etapa 1, mas podendo também incluir outras fontes e não deixando de incluir fontes decorrentes de pressuposições químicas. No Apêndice D é sugerido um procedimento genérico para formação de uma lista estruturada das possíveis fontes de incerteza.

Etapas 3. Quantificar os componentes de incerteza

Medir ou estimar a dimensão do componente de incerteza associado a cada fonte potencial de incerteza identificada. Geralmente é possível estimar ou determinar uma única contribuição à incerteza associada a diversas fontes distintas. É também importante considerar se os dados disponíveis abrangem suficientemente as fontes de incerteza, e programar cuidadosamente experimentos e estudos adicionais para assegurar que todas as fontes sejam adequadamente consideradas.

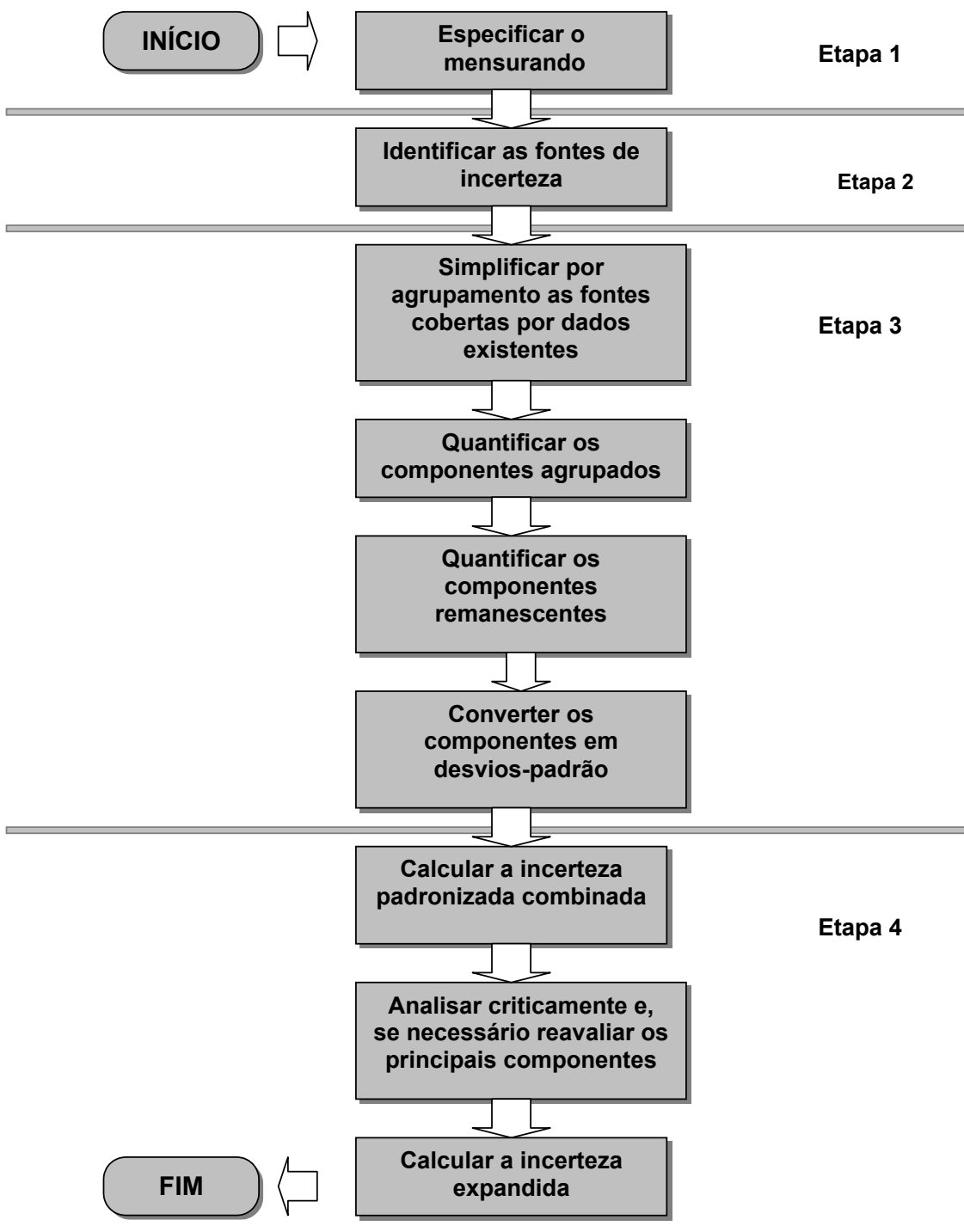
Etapas 4. Calcular a incerteza combinada

As informações obtidas na etapa 3 consistirão de diferentes contribuições quantificadas para a incerteza total, sejam associadas a fontes individuais ou aos efeitos combinados de diversas fontes. As contribuições têm que ser expressas como desvios padrão, e combinadas conforme as regras apropriadas, para se ter uma incerteza padronizada combinada. O fator de abrangência apropriado deve ser aplicado para se chegar a uma incerteza expandida.

A figura 1 mostra o processo de forma esquemática.

4.2 Os capítulos a seguir fornecem orientação para a execução de todas as etapas listadas acima e mostram como o procedimento pode ser simplificado dependendo da informação disponível quanto aos efeitos combinados das diferentes fontes.

Figura 1: O processo de estimativa da incerteza



5. Etapa 1. Especificação do mensurando

5.1 No contexto da estimativa da incerteza, a “especificação de mensurando” requer tanto um estabelecimento claro e não ambíguo do que está sendo medido, quanto uma expressão quantitativa relacionando o valor do mensurando aos parâmetros dos quais ele depende. Esses parâmetros podem ser outros mensurandos, grandezas que não são medidas diretamente, ou constantes. Deve também ficar claro quando uma etapa de amostragem é incluída no procedimento, ou não. Caso seja, a estimativa das incertezas associadas ao procedimento amostral deve ser considerada. Todas essas informações deve constar do Procedimento Operacional Padrão (POP).

5.2 Na mensuração analítica, é particularmente importante distinguir entre medições destinadas a produzir resultados que são independentes do método utilizado e as realizadas sem essa intenção. Estas últimas são geralmente chamadas de *métodos empíricos*. Os exemplos apresentados a seguir podem esclarecer esse ponto.

EXEMPLOS:

1. Normalmente se espera que os métodos para determinação da quantidade de níquel presente em uma liga apresentem o mesmo resultado, nas mesmas unidades, geralmente expressos como massa ou fração molar. A princípio, qualquer efeito sistemático decorrente de uma tendência do método ou da matriz, necessitaria ser corrigido, embora seja mais comum assegurar que qualquer desses efeitos seja pequeno. Os resultados não precisam normalmente citar o método específico utilizado, exceto se a título de informação. O método não é empírico.

2. Determinações de “gordura extraível” podem diferir substancialmente, dependendo das condições de extração especificadas. Como a “gordura extraível” é totalmente dependente da escolha das condições, o método usado é *empírico*. Não tem sentido considerar a correção para a tendência intrínseca ao método, uma vez que o mensurando é definido pelo método utilizado. Os resultados geralmente são relatados referenciados ao método, sem correção de qualquer tendência intrínseca ao método. O método é considerado empírico.

3. Em circunstâncias em que variações do substrato, ou matriz, tenham efeitos significativos e imprevisíveis, geralmente é desenvolvido um procedimento com o único fim de conseguir comparabilidade entre laboratórios medindo o mesmo material. O procedimento pode então ser adotado como um método padronizado local, nacional ou internacional, baseado no qual decisões comerciais são tomadas, sem que haja a intenção de se obter uma medida absoluta da verdadeira grandeza do analito presente. Correção para a tendência do método ou efeito de matriz são ignoradas por convenção (tenham, ou não, sido minimizadas no desenvolvimento do método). Os resultados são normalmente relatados sem correção para a tendência do método ou do efeito da matriz. Os métodos são considerados empíricos.

5.3 A distinção entre métodos empíricos e não-empíricos (por vezes chamados de *racionais*) é importante porque isso afeta a estimativa da incerteza. Nos exemplos 2 e 3 acima, por devido às convenções empregadas, as incertezas associadas a alguns efeitos bastante grandes não são relevantes em uso normal. Considerar se os resultados esperados são dependentes ou independentes do método em uso. Nesse caso, incluir uma estimativa da incerteza considerando apenas os efeitos relevantes dos resultados.

6. Etapa 2. Identificando Fontes de Incerteza

6.1 Deve ser elaborada uma extensa lista de fontes significativas de incerteza. Nesse estágio, não é necessário preocupar-se com a quantificação dos componentes individuais. O objetivo é ser completamente claro quanto ao que deve ser considerado. Na etapa 3, será vista a melhor maneira de tratar cada fonte.

6.2 Ao formar a lista necessária de fontes de incerteza, geralmente é conveniente começar com a expressão básica utilizada para o cálculo do mensurando a partir de valores intermediários. Todos os parâmetros nessa expressão podem ter uma incerteza associada ao seu valor e são, portanto, fontes potenciais de incerteza. Além disso podem haver outros parâmetros que não aparecem explicitamente na expressão usada para se calcular o valor do mensurando, como por exemplo tempo ou temperatura de extração. Esses parâmetros são também fontes potenciais de incerteza. Todas essas diferentes fontes devem ser incluídas. No Apêndice C (Incertezas no Processo Analítico) são dadas informações adicionais.

6.3 O diagrama de causa e efeito descrito no Apêndice D é uma forma muito conveniente de se listar as fontes de incerteza, mostrando como elas se relacionam entre si e indicando sua influência na incerteza do resultado. Ele também ajuda a evitar dupla contagem das fontes. Embora a lista de fontes de incerteza possa ser preparada de outras formas, o diagrama de causa e efeito é utilizado nos capítulos seguintes e em todos os exemplos no Apêndice A. No Apêndice D (Analisando fontes de incerteza) são dadas informações adicionais.

6.4 Uma vez estabelecida a lista de incertezas, seus efeitos sobre o resultado podem, a princípio, ser representados por um modelo de medição formal, no qual cada efeito é associado a um parâmetro ou variável na equação. A equação forma então um modelo completo de processo de medição em termos de todos os fatores individuais que afetam o resultado. Essa função pode ser muito complicada e impossível de se escrever explicitamente. Sempre que possível, entretanto, deve ser escrita, uma vez que a forma da expressão geralmente determinará o método de combinação das contribuições individuais à incerteza.

6.5 Pode também ser útil se considerar um procedimento de medição como uma série de operações discretas (por vezes denominadas *operações unitárias*), cada uma das quais pode ser avaliada separadamente para se obter estimativas de incertezas associadas a elas. Isso é uma abordagem particularmente útil quando procedimentos de medição análogos compartilham operações de grupo. As incertezas separadas para cada operação formam então as contribuições para a incerteza total.

6.6 Na prática, em medição analítica é mais comum se considerar incertezas associadas a elementos da performance total do método, tais como a precisão observada e a tendência medida em relação aos materiais de referência apropriados. Essas contribuições geralmente formam as contribuições dominantes para a estimativa da incerteza, e são melhor modeladas como efeitos separados sobre o resultado. Em seguida é necessário avaliar outras possíveis contribuições apenas para verificar sua significância, quantificando somente aquelas que sejam significantes. Mais orientações sobre essa abordagem, que se aplica particularmente para o uso de dados de método de validação, são dadas na seção 7.2.1.

6.7 Fontes típicas de incerteza são:

- Amostragem

Quando amostragens intralaboratoriais ou de campo formam parte do procedimento especificado, efeitos como variação aleatória entre diferentes amostras e qualquer potencial para tendência nas amostragens formam componentes de incerteza afetando o resultado final.

- Condições de armazenamento

Quando os itens de ensaio são armazenados por algum período anterior a análise, as condições de armazenamento podem afetar os resultados. A duração do armazenamento, bem como as condições durante esse período devem, portanto, ser consideradas como fontes de incerteza.

- Efeitos de instrumentos

Efeitos de instrumentos podem incluir, por exemplo, os limites de exatidão da calibração de uma balança analítica; um controlador de temperatura que deve manter uma temperatura média que difere (mas dentro do especificado) de seu ponto de ajustagem indicado; um auto-analisador que esteja sujeito a efeitos de carreamento.

- Pureza do reagente

A concentração de uma solução volumétrica não será conhecida exatamente mesmo que o material de origem tenha sido analisado, uma vez que sempre resta alguma incerteza relativa ao procedimento de análise. Muitos corantes orgânicos, por exemplo, não são 100% puros e podem conter isômeros e sais inorgânicos. A pureza de tais substâncias é geralmente declarada pelos fabricantes como sendo *não inferior a* um valor especificado. Qualquer assunção quanto ao grau de pureza introduzirá um elemento de incerteza.

- Estequiometria assumida

Quando se assume que um processo analítico siga uma reação estequiométrica específica, pode ser necessário se tolerar desvios em relação a estequiometria esperada, ou reações incompletas, ou reações colaterais.

- Condições de medição

Uma vidraria, por exemplo, pode ser usada a uma temperatura ambiente diferente daquela em que foi calibrada. Grandes efeitos em função da temperatura devem ser corrigidos, mas qualquer incerteza quanto a temperatura do líquido e da vidraria deve ser considerada. Analogamente, a umidade pode ser importante no caso de materiais sensíveis às possíveis alterações de umidade.

- Efeitos da amostra

A recuperação de um analito de uma matriz complexa, ou de um instrumento de resposta, pode ser afetada pela composição da matriz. A especiação do analito pode também contribuir neste efeito.

A estabilidade de uma amostra/analito pode variar durante a análise por conta de alteração do regime termal ou efeito fotolítico.

Quando um “spike” é utilizado para estimar recuperação, a recuperação do analito da amostra pode diferir da recuperação pelo spike, introduzindo uma incerteza que precisa ser avaliada.

- Efeitos computacionais

A seleção de um modelo de calibração, por exemplo, utilizando uma calibração linear para uma resposta não linear, leva a uma correlação menor e a uma incerteza maior.

Corte e arredondamento de algarismos podem levar a inexatidões no resultado final, e como são raramente previsíveis, pode ser necessária a consideração de uma incerteza.

- Correção de branco

Haverá uma incerteza tanto no valor quando na adequação da correção do branco. Isso é particularmente importante em análise de traço.

- Efeitos do operador

Possibilidade de leitura de uma escala consistentemente acima ou abaixo do valor indicado.

Possibilidade de haver uma interpretação ligeiramente diferente do método.

- Efeitos aleatórios

Os efeitos aleatórios contribuem para a incerteza em todas as determinações. Essa entrada deve ser incluída na lista como ponto pacífico.

Nota: Estas fontes não são necessariamente independentes.

7. Etapa 3. Quantificando a incerteza

7.1. Introdução

7.1.1. Depois de identificar as fontes de incerteza conforme explicado na Etapa 2 (Capítulo 6), a próxima etapa é quantificar a incerteza originada a partir dessas fontes. Isso pode ser feito da seguinte forma:

- avaliando a incerteza originada a partir de cada fonte individual e depois as combinando conforme descrito no Capítulo 8. Os exemplos A1 a A3 ilustram o uso desse procedimento.

Ou

- determinando diretamente a contribuição combinada à incerteza associada ao resultado, a partir de uma ou todas essas fontes, através dos dados de desempenho do método. Os exemplos A4 a A6 representam aplicações desse procedimento.

Na prática, a combinação dessas duas formas é geralmente necessária e conveniente.

7.1.2. Qualquer que seja a abordagem, a maioria das informações necessárias para avaliar a incerteza já está provavelmente disponível a partir dos resultados dos estudos de validação, dos dados GQ/CQ e de outro trabalho experimental que tenha sido realizado para verificar o desempenho do método. Contudo, os dados podem não estar disponíveis para avaliação da incerteza de todas as fontes, e pode ser necessária a realização de outro trabalho, conforme descrito nas seções 7.10 a 7.14.

7.2. Procedimento de avaliação da incerteza

7.2.1. O procedimento usado para estimar a incerteza total depende dos dados disponíveis sobre o desempenho do método. As fases envolvidas no desenvolvimento do procedimento são:

- **Harmonizar os requisitos de informação com os dados disponíveis**

Primeiro, a lista de fontes de incerteza deve ser examinada para ver quais fontes de incerteza são levadas em conta pelos dados disponíveis, seja por estudo explícito da contribuição particular ou por variação implícita no curso dos experimentos de método global. Essas fontes devem ser verificadas contra a lista preparada na Etapa 2, e quaisquer fontes remanescentes devem ser listadas para fornecer um registro auditável de quais são as contribuições à incerteza que foram incluídas.

- **Plano para obter outros dados exigidos**

Para as fontes de incerteza não cobertas adequadamente pelos dados existentes, buscar informações adicionais na literatura ou dados estabelecidos (certificados, especificações de equipamentos *etc.*), ou planejar experimentos para obter os dados adicionais necessários. As experiências adicionais podem tomar a forma de estudos específicos de uma única contribuição à incerteza, ou estudos normais de desempenho de método realizados para assegurar uma variação representativa de fatores importantes.

7.2.2. É importante reconhecer que nem todos os componentes darão uma contribuição significativa à incerteza combinada; na verdade, na prática é provável que haja contribuição apenas de um número pequeno deles. A não ser que haja um grande número de componentes, aqueles que forem menos que um terço menor do que os componentes maiores, não precisam ser avaliados em detalhe. Uma estimativa preliminar da contribuição de cada componente, ou combinação de componentes, para a incerteza deve ser feita e os que não são significativos devem ser eliminados.

7.2.3. As seções seguintes dão uma orientação sobre os procedimentos a serem adotados, dependendo dos dados disponíveis e das informações adicionais necessárias. A seção 7.3. apresenta requisitos para o uso de dados de estudo experimental prévio, inclusive dados de validação. A seção 7.4. discute ligeiramente a avaliação de incerteza unicamente das fontes individuais de incerteza. Isso pode ser

necessário para todas, ou para muito poucas das fontes identificadas, dependendo dos dados disponíveis e, portanto, é também considerado nas seções seguintes. As seções 7.5. a 7.9. descrevem a avaliação da incerteza em uma série de circunstâncias. A seção 7.5. é aplicável quando se usa materiais de referência estreitamente equiparados. A seção 7.6. refere-se ao uso de dados de estudos colaborativos, e a 7.7. ao uso de dados de validação intralaboratorial. A 7.8. faz considerações especiais a métodos empíricos, e a 7.9. refere-se aos métodos ad-hoc. Métodos para quantificação de componentes individuais de incerteza, inclusive estudos experimentais, documentários e outros dados, modelagem, e julgamento profissional são tratados com mais detalhes nas seções 7.10. a 7.14. A seção 7.15 cobre o tratamento de tendências conhecidas na estimativa da incerteza.

7.3. Relevância dos estudos prévios

7.3.1. Quando as estimativas da incerteza baseiam-se pelo menos em parte em estudos prévios de desempenho de método, é necessário demonstrar a validade de se aplicar os resultados desses estudos. Tipicamente, isso consistirá de:

- Demonstração de que uma precisão comparável àquela obtida previamente pode ser atingida.
- Demonstração de que o uso dos dados de tendência obtidos previamente é justificado, tipicamente através da determinação de tendência para materiais de referência relevantes (ver, por exemplo, o *ISO Guia 33* [H.8.]), através de estudos de **spiking** apropriados, ou pelo desempenho satisfatório de importantes esquemas de proficiência ou outras comparações interlaboratoriais.
- Um desempenho continuado dentro do controle estatístico, conforme comprovado pelos resultados regulares de amostra CQ e a implantação de efetivos procedimentos analíticos de garantia da qualidade.

7.3.2. Quando as condições acima são atendidas, e o método é operado dentro de seu escopo e campo de aplicação, é normalmente aceitável aplicar os dados de estudos prévios (inclusive estudos de validação) diretamente às estimativas da incerteza no laboratório em questão.

7.4. Avaliação da incerteza por quantificação de componentes individuais

7.4.1. Em alguns casos, particularmente quando há poucos ou nenhum dado de desempenho do método, o procedimento mais adequado pode ser avaliar cada componente de incerteza separadamente.

7.4.2. O procedimento geral usado na combinação de componentes individuais é preparar um detalhado modelo quantitativo do procedimento experimental (cf. seções 5. e 6., especialmente 6.4.), avaliar as incertezas padrão associadas aos parâmetros individuais de entrada, e combiná-las através da lei de propagação de incertezas, conforme descrito na Seção 8.

7.4.3. A fim de dar clareza, uma orientação detalhada sobre a avaliação de contribuições individuais por meios experimentais e outros meios é apresentada nas seções 7.10. a 7.14. Os exemplos de A1 a A3 do Apêndice A oferecem ilustrações detalhadas do procedimento. Uma extensa orientação sobre a aplicação desse procedimento é também dada no *ISO Guia* [H.2.].

7.5. Materiais de referência certificados estritamente equiparados

7.5.1. As medidas dos materiais de referência certificados são em geral realizadas como parte da validação do método ou revalidação, constituindo efetivamente uma calibração de todo o procedimento de medição contra uma referência rastreável. Como esse procedimento oferece informações sobre o efeito combinado de muitas fontes potenciais de incerteza, ele fornece ótimos dados para a avaliação da incerteza. Outros detalhes são apresentados na seção 7.7.4.

NOTA: O *ISO Guia 33* [H.8] dá uma boa descrição do uso de materiais de referência ao verificar o desempenho do método.

7.6. Estimativa da incerteza através dos dados de estudo colaborativo prévio de

desenvolvimento e validação de método

7.6.1. Um estudo colaborativo realizado para validar um método publicado, conforme o protocolo AOAC/IUPAC [H.9] ou norma ISO 5725 [H.10], por exemplo, é uma valiosa fonte de dados para sustentação de uma estimativa de incerteza. Os dados incluem tipicamente estimativas do desvio padrão de reprodutibilidade, s_R para vários níveis de resposta, uma estimativa linear da dependência de s_R a nível de resposta, e pode incluir uma estimativa de tendência baseada nos estudos de MRC. Como esses dados podem ser utilizados, depende dos fatores levados em conta quando o estudo foi realizado. Durante a fase de “harmonização” indicada acima (seção 7.2.), é necessário identificar quaisquer fontes de incerteza que não sejam cobertas pelos dados de estudo colaborativo. As fontes que podem exigir uma atenção especial são:

- Amostragem. Estudos colaborativos raramente incluem uma etapa de amostragem. Se o método usado internamente envolve sub-amostragem ou o mensurando (ver Especificação) é estimado utilizando uma parte de uma amostra maior, então os efeitos da amostragem devem ser investigados e seus efeitos incluídos.
- Pré-tratamento. Na maioria dos estudos, as amostras são homogeneizadas e podem adicionalmente ser estabilizadas, antes da distribuição. Pode ser necessário investigar e acrescentar os efeitos dos procedimentos específicos de pré-tratamento aplicados internamente.
- Tendência do método. A tendência do método é sempre examinada antes ou durante o estudo interlaboratorial, quando possível, por comparação com os métodos ou materiais de referência.

Nenhuma consideração adicional precisa ser feita para a incerteza da tendência quando a própria tendência, a incerteza nos valores de referência utilizados e a precisão associada à verificação da tendência forem pequenos, se comparados com o s_R . Caso contrário, será necessário fazer considerações adicionais.
- Variação das condições. Os laboratórios que participam de um estudo podem tender às médias das faixas permitidas das condições experimentais, resultando em uma subestimativa da faixa de resultados possíveis dentro da definição do método. Porém, quando esses efeitos tiverem sido investigados e considerados insignificantes por toda a faixa permitida, nenhuma outra consideração é exigida.
- Mudanças na matriz da amostra. A incerteza originada das composições da matriz ou os níveis de interferentes fora da faixa coberta pelo estudo precisarão ser considerados.

7.6.2. Cada fonte significativa de incerteza não coberta pelos dados do estudo colaborativo deve ser avaliada sob a forma de incerteza padrão e combinada com o desvio padrão da reprodutibilidade s_R , na forma usual (seção 8).

7.6.3. Para métodos que operam dentro de seu escopo definido, quando o estágio de harmonização mostrar que todas as fontes identificadas foram incluídas no estudo de validação, ou quando as contribuições de quaisquer fontes remanescentes, como as discutidas na seção 7.6.1., foram consideradas insignificantes, o desvio padrão de reprodutibilidade s_R ajustado para concentração, se necessário, pode ser usado como incerteza padrão combinada.

7.6.4. O uso desse procedimento é mostrado no exemplo A6 (Apêndice A)

7.7. Estimativa de incerteza através de estudos intralaboratoriais de desenvolvimento e validação

7.7.1. Os estudos intralaboratoriais de desenvolvimento e validação consistem basicamente da determinação dos parâmetros de desempenho do método indicado na seção 3.1.3. A estimativa de incerteza desses parâmetros utiliza:

- A melhor estimativa disponível da precisão total.
- A melhor estimativa disponível da tendência total e sua incerteza.
- Quantificação de quaisquer incertezas associadas aos efeitos considerados de forma incompleta nos estudos de desempenho total acima.

Estudo de precisão

7.7.2. A precisão pode ser estimada, o melhor possível, ao longo de um período extenso e deve permitir uma variação natural de todos os fatores que afetem o resultado. Isso pode ser obtido a partir de:

- Desvio padrão dos resultados de uma amostra típica analisada várias vezes ao longo de um certo período de tempo, usando diferentes analistas e equipamentos sempre que possível (os resultados das medidas das amostras de verificação CQ podem dar essa informação).
- Desvio padrão obtido de análises repetidas realizadas em cada uma das amostras.

NOTA: As repetições devem ser feitas em períodos diferentes para obter estimativas de precisão intermediária; a repetição dentro do grupo fornece apenas estimativas de repetitividade.

- Projetos experimentais formais multi-fatoriais, analisados por ANOVA para fornecer separadas estimativas de variância para cada fator.

7.7.3. Vale notar que a precisão muitas vezes varia significativamente conforme o nível de resposta. Por exemplo, o desvio padrão observado em geral aumenta de forma significativa e sistemática com a concentração de analito. Nesses casos, a estimativa de incerteza deve ser ajustada para permitir a precisão aplicável ao resultado específico. O Apêndice E.4 dá orientação adicional sobre o tratamento a ser dado para contribuições à incerteza nível-dependentes.

Estudo da tendência

7.7.4. A tendência total é mais bem estimada pela análise repetida de um MRC relevante, através do procedimento de medição completo. Quando isso é feito, e a tendência é considerada insignificante, a incerteza associada à tendência é simplesmente a combinação da incerteza padrão do valor do MRC com o desvio padrão associado à tendência.

NOTA: A tendência estimada desta forma combina a tendência de desempenho do laboratório com qualquer tendência intrínseca ao método em uso. Considerações especiais podem ser aplicadas quando o método em uso for empírico; ver seção 7.8.1.

- Quando o material de referência for apenas aproximadamente representativo dos materiais de ensaio, fatores adicionais devem ser considerados, inclusive (conforme apropriado) as diferenças de composição e homogeneidade; os materiais de referência são em geral mais homogêneos que as amostras de ensaio. As estimativas baseadas em julgamento profissional devem ser usadas, se necessário, para determinar essas incertezas (ver seção 7.14.).
- Quaisquer efeitos devido a diferentes concentrações do analito; por exemplo, é normal constatar perdas desiguais na extração de níveis altos e baixos de analito.

7.7.5. A tendência para um método em estudo pode também ser determinada comparando os resultados com os de um método de referência. Se os resultados mostrarem que a tendência não é estatisticamente significativa, a incerteza padrão é a do método de referência (se aplicável; ver seção 7.8.1.), combinada à incerteza padrão associada à diferença medida entre os métodos. A contribuição do último à incerteza é dada pelo termo de desvio padrão usado no ensaio de significância aplicado para decidir se a diferença é estatisticamente significativa, como explicado no exemplo abaixo.

EXEMPLO

Um método (método 1) para determinar a concentração de selênio é comparado com um método de referência (método 2). Os resultados (em mg.kg⁻¹) de cada método são os seguintes:

	\bar{x}	s	n
Método 1	5,40	1,47	5
Método 2	4,76	2,75	5

Os desvios padrão são agrupados para dar um desvio padrão agrupado s_c

$$s_c = \sqrt{\frac{1,47^2 \times (5-1) + 2,75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2,205$$

e um valor correspondente de t :

$$t = \frac{(5,40 - 4,76)}{2,205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0,64}{1,4} = 0,46$$

t_{crit} é 2,3 para 8 graus de liberdade, portanto não há uma diferença significativa entre as médias dos resultados dados pelos dois métodos. Contudo, a diferença (0,64) é comparada com um termo de desvio padrão de 1,4 acima. Esse valor de 1,4 é o desvio padrão associado à diferença, e representa, portanto, a relevante contribuição à incerteza associada à tendência medida.

7.7.6. A tendência total pode também ser estimada pela adição de analito a um material previamente estudado. As mesmas considerações aplicam-se para o estudo de materiais de referência (acima). Além disso, o comportamento diferencial do material adicionado e do material original da amostra deve ser considerado, e deve ser feita a devida tolerância. Essa tolerância pode basear-se em:

- Estudos sobre a distribuição da tendência observada para uma faixa de matrizes e níveis de analito adicionado.
- Comparação do resultado observado em um material de referência com a recuperação do analito adicionado no mesmo material de referência.
- Julgamento com base nos materiais específicos com conhecido comportamento extremo. Por exemplo, o tecido da ostra, uma referência comum de tecido marinho, é conhecido por uma tendência a co-precipitar alguns elementos com sais de cálcio na digestão, fornecendo uma estimativa do “pior caso” de recuperação, na qual uma estimativa de incerteza pode ser baseada (por ex., tratando o pior caso como um extremo de uma distribuição retangular ou triangular).
- Julgamento tendo por base experiência prévia.

7.7.7. A tendência pode também ser estimada por comparação do método específico com um valor determinado pelo método de adições padrão, no qual quantidades conhecidas de analito são adicionadas ao material de ensaio, e a correta concentração de analito deduzida por extrapolação. A incerteza associada à tendência é então normalmente dominada pelas incertezas associadas à extrapolação, combinadas (quando adequado) a quaisquer contribuições significativas da preparação e adição da solução concentrada.

Nota: Para ser diretamente relevante, devem ser feitas adições à amostra original, em vez de no extrato.

7.7.8. É um requisito geral do *ISO Guia* que as correções sejam aplicadas para todos os efeitos sistemáticos reconhecidos e significativos. Quando uma correção é aplicada para permitir uma tendência global significativa, a incerteza associada com a tendência é estimada como no parágrafo 7.7.5 descrito no caso de tendências insignificantes.

7.7.9. Quando a tendência é significativa, mas é desprezada para fins práticos, é necessária uma ação adicional (ver seção 7.15.).

Fatores adicionais

7.7.10. Os efeitos de quaisquer fatores remanescentes podem ser estimados em separado, por variação experimental ou por previsão a partir de teoria estabelecida. A incerteza associada a esses fatores deve ser estimada, registrada e combinada com outras contribuições na forma normal.

7.7.11. Quando é demonstrado que o efeito desses fatores remanescentes é insignificante em comparação com a precisão do estudo (i.e. estatisticamente insignificante), recomenda-se que uma contribuição de incerteza igual ao desvio padrão associado ao ensaio de significância relevante seja associado a esse fator.

EXEMPLO

O efeito de uma variação permitida de uma hora no tempo de extração é investigado por um ensaio-t sobre cinco determinações cada uma na mesma amostra, para um tempo normal de extração e um tempo reduzido em uma hora. As médias e os desvios padrão (em mg.L⁻¹) foram: Tempo padrão: média 1,8, desvio padrão 0,21; tempo alternado: média 1,7, desvio padrão 0,17. Um *ensaio-t* usa a variância agrupada de

$$\frac{(5-1) \times 0,21^2 + (5-1) \times 0,17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0,037$$

para obter

$$t = \frac{(1,8 - 1,7)}{\sqrt{0,037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = 0,82$$

Isso não é significativo comparado com $t_{crit} = 2,3$.

Porém note que a diferença (0,1) é comparada com um termo de desvio padrão calculado de $\sqrt{0,037 \times (1/5 + 1/5)} = 0,12$. Este valor é a contribuição à incerteza associada ao efeito da variação permitida no tempo de extração.

7.7.12. Quando um efeito é detectado e é estatisticamente significativo, mas permanece pequeno o suficiente para ser considerado insignificante na prática, aplicam-se os dispositivos da seção 7.15.

7.8. Avaliação de incerteza para métodos empíricos

7.8.1. “Método empírico” é um método estabelecido para os propósitos de medição comparativa dentro de um campo específico de aplicação, onde o mensurando depende caracteristicamente do método em uso. O método, portanto, define o mensurando. Os exemplos incluem métodos para metais lixiviáveis na cerâmica e em fibra dietética nos produtos alimentícios (ver também seção 5.2. e exemplo A5).

7.8.2. Quando esse método está em uso dentro do seu campo definido de aplicação, a tendência associada ao método é definida como zero. Nessas circunstâncias, a estimativa da tendência só precisa relacionar-se ao desempenho do laboratório e não deve considerar adicionalmente a tendência intrínseca ao método. Isso leva às seguintes implicações.

7.8.3. As investigações do material de referência, seja para demonstrar que a tendência é desprezível ou para medir a tendência, podem ser conduzidas com materiais de referência certificados, usando o método específico ou para os quais um valor obtido com o método específico estiver disponível para comparação.

7.8.4. Quando os materiais de referência assim caracterizados não são disponíveis, o controle total da tendência é associado ao controle dos parâmetros do método que afetam o resultado; tipicamente esses fatores são tempo, temperaturas, massas, volumes etc.. A incerteza associada a esses fatores de entrada deve portanto ser avaliada, e constatada como insignificante ou quantificada (ver exemplo A6).

7.8.5. Os métodos empíricos são em geral sujeitos a estudos colaborativos, portanto, a incerteza pode ser avaliada como descrito na seção 7.6.

7.9. Avaliação da incerteza para métodos ad-hoc

7.9.1. Os métodos ad-hoc são métodos estabelecidos para realizar estudos exploratórios em curto prazo, ou para um uso curto de materiais de ensaio. Esses métodos são tipicamente baseados em métodos padrão ou bem estabelecidos dentro do laboratório, mas são substancialmente adaptados (por exemplo, para o estudo de um analito diferente) e em geral não justificam estudos formais de validação para o material específico em questão.

7.9.2. Como esforços disponíveis para se estabelecer as contribuições de incerteza relevantes serão limitados, é necessário confiar grandemente no conhecido desempenho de sistemas correlacionados ou blocos dentro desses sistemas. Essa informação de desempenho deve ser apoiada por qualquer estudo necessário para estabelecer a relevância da informação. As seguintes recomendações consideram que esse sistema correlacionado é disponível e que foi examinado o suficiente para obter uma estimativa confiável de incerteza, ou que o método consiste de blocos de outros métodos e que a incerteza nesses blocos foi previamente estabelecida.

7.9.3. É essencial, no mínimo, que uma estimativa da tendência total e uma indicação da precisão estejam disponíveis para o método em questão. A tendência será medida idealmente contra um material de referência, mas na prática será mais comumente avaliada a partir da recuperação por *spiking*. As considerações da seção 7.7.4. se aplicarão, a não ser que as recuperações por *spiking* devam ser comparadas com aquelas observadas no sistema correlacionado para se estabelecer a relevância dos estudos anteriores ao método ad-hoc em questão. A tendência total observada no método ad-hoc; nos materiais em ensaio, deve ser comparável ao observado no sistema correlacionado, dentro dos requisitos do estudo.

7.9.4. Um experimento de precisão mínima consiste de uma análise em duplicata. Recomenda-se, porém, que sejam realizadas o maior número possível de repetições. A precisão deve ser comparada com aquela do sistema correlacionado; o desvio padrão do método ad-hoc deve ser comparável.

Nota: Recomenda-se que a comparação seja baseada em inspeção. Ensaio estatísticos de significância (como um ensaio-F) em geral não são confiáveis com pequeno número de repetições, e tenderão a levar a conclusão de que não há “diferença significativa”, simplesmente em razão do baixo poder do ensaio.

7.9.5. Quando as condições acima são atendidas inequivocamente, a estimativa de incerteza do sistema correlacionado pode ser aplicada diretamente aos resultados obtidos pelo método ad-hoc, fazendo quaisquer ajustes que sejam apropriados para a dependência de concentração e outros fatores conhecidos.

7.10. Quantificação de componentes individuais

7.10.1. Quase sempre é necessário considerar algumas fontes de incerteza individualmente. Em alguns casos, é necessário apenas para um pequeno número de fontes; em outros, especialmente quando poucos ou nenhum dado de desempenho do método é disponível, todas as fontes talvez precisem de um estudo separado (ver exemplos 1, 2 e 3 no Apêndice A para ilustrações). Há vários métodos gerais

para estabelecer componentes individuais de incerteza:

- Variação experimental de variáveis de entrada
- A partir de dados estabelecidos, como certificados de medição e calibração
- Por modelagem a partir de princípios teóricos
- Por julgamento baseado na experiência ou informado por modelagem de suposições

Esses diferentes métodos são discutidos brevemente abaixo.

7.11. Estimativa experimental de contribuições individuais de incerteza

7.11.1. Em geral é possível e prático obter estimativas de contribuições de incerteza a partir de estudos experimentais específicos para parâmetros individuais.

7.11.2. A incerteza padrão originada de efeitos aleatórios é em geral medida a partir de experimentos de repetitividade e é quantificada em termos do desvio padrão dos valores medidos. Na prática, não mais de cerca de quinze repetições precisam normalmente ser consideradas, a não ser que uma alta precisão seja exigida.

7.11.3. Outros experimentos típicos são:

- Estudo do efeito da variação de um único parâmetro sobre o resultado. Isso é particularmente apropriado no caso de parâmetros contínuos e controláveis, independentes de outros efeitos, como tempo ou temperatura. A taxa de mudança do resultado com a mudança de parâmetro pode ser obtida de dados experimentais. Ela é então combinada diretamente à incerteza no parâmetro para obter a contribuição de incerteza relevante.

Nota: A mudança de parâmetro pode ser suficiente para mudar substancialmente o resultado comparado à precisão disponível no estudo (p.ex. de cinco vezes o desvio padrão de medições de repetições)

- Estudos de robustez, examinando sistematicamente a significância das mudanças razoáveis nos parâmetros. Isso é particularmente apropriado para rápida identificação de efeitos significativos, e geralmente utilizado para otimização do método. O método pode ser aplicado no caso de efeitos discretos, como mudança de matriz, ou mudanças de configuração de equipamentos pequenos, que têm efeitos imprevisíveis sobre o resultado. Quando um fator é considerado significativo, em geral é necessário investigar mais. Quando é insignificante, a incerteza associada é (pelo menos para uma estimativa inicial) a obtida a partir do estudo de robustez.
- Projetos experimentais multifatores sistemáticos têm como objetivo estimar os efeitos e as interações dos fatores. Esses estudos são particularmente úteis quando existe uma variável de categoria. A variável de categoria é aquela em que seu valor não tem relação com o tamanho do efeito; os números de laboratórios em um estudo, nomes dos analistas ou tipos de amostra são exemplos de variáveis de categoria. Por exemplo, o efeito das mudanças no tipo de matriz (dentro de um escopo declarado do método) poderia ser estimado a partir de estudos de recuperação em uma matriz múltipla, em repetições. Uma análise da variância forneceria então os componentes de variância inter e intra-matriz para a recuperação analítica observada. O componente de variância intra-matriz forneceria uma incerteza padrão associada à variação da matriz.

7.12. Estimativa baseada em outros resultados ou dados

7.12.1. Em geral é possível estimar algumas incertezas padrão usando quaisquer informações relevantes disponíveis sobre a incerteza associada à quantidade em questão. Os parágrafos seguintes sugerem algumas fontes de informação.

7.12.2. esquemas de Ensaio de proficiência (EP). Os resultados de um laboratório provenientes da participação nos esquemas de EP podem ser usados como uma verificação da incerteza avaliada, pois

a incerteza deve ser compatível com o universo dos resultados obtidos por esse laboratório para um número de rodadas de ensaios de proficiência. Além disso, no caso especial em que:

- as composições das amostras usadas no esquema cobrem toda a faixa analisada rotineiramente
- os valores analisados de cada vez são rastreáveis para valores de referência apropriados e,
- a incerteza do valor determinado é pequena se comparada com o universo de resultados observado

então a dispersão das diferenças entre os valores relatados e os valores de consenso (designados) obtidos em repetidas rodadas oferece uma base para uma boa estimativa da incerteza originada dessas partes do procedimento de medição dentro do escopo do esquema. Por exemplo, para um esquema que opere com materiais e níveis de analito similares, o desvio padrão das diferenças resultaria na incerteza padrão. É claro que o desvio sistemático de valores determinados rastreáveis e quaisquer outras fontes de incerteza (como aquelas apresentadas na seção 7.6.1.) devem também ser levadas em conta.

7.12.3. Dados de garantia da qualidade (GQ). Conforme mencionado anteriormente, é necessário assegurar que os critérios de qualidade estabelecidos em procedimentos operacionais padrão sejam alcançados, e que as medições das amostras de GQ mostrem que os critérios continuam a ser observados. Quando os materiais de referência são usados em verificações de GQ, a seção 7.5 mostra como os dados podem ser usados para avaliar a incerteza. Quando qualquer outro material estável é usado, os dados de GQ dão uma estimativa de precisão intermediária. (Seção 7.7.2.). Os dados de GQ também formam uma verificação contínua do valor declarado para a incerteza. Obviamente, a incerteza combinada originada de efeitos aleatórios não pode ser menor que o desvio padrão das medições de GQ.

7.12.4. Informações dos fornecedores. Para muitas das fontes de incerteza, os certificados de calibração ou os catálogos dos fornecedores fornecem informações. Por exemplo, a tolerância de vidraria volumétrica pode ser obtida do catálogo do fabricante, ou um certificado de calibração relacionado a um item específico antes de seu uso.

7.13. Modelagem a partir de princípios teóricos

7.13.1. Em muitos casos, uma teoria física bem estabelecida fornece bons exemplos para efeitos sobre o resultado. Por exemplo, os efeitos da temperatura sobre os volumes e massas específicas são bem compreendidos. Nesses casos, as incertezas podem ser calculadas ou estimadas a partir da forma da relação, usando os métodos de propagação da incerteza descritos na seção 8.

7.13.2. Em outras circunstâncias, pode ser necessário usar modelos teóricos aproximados combinados a dados experimentais. Por exemplo, quando uma medição analítica depende de uma reação de derivatização com tempo controlado, pode ser necessário avaliar as incertezas associadas ao tempo. Isso pode ser feito por uma simples variação do tempo decorrido. Porém, pode ser melhor estabelecer um modelo de taxa aproximada a partir de breves estudos experimentais da cinética de derivatização próxima às concentrações de interesse, e avaliar a incerteza a partir da taxa de mudança prevista em um determinado tempo.

7.14. Estimativa baseada em julgamento

7.14.1. A avaliação de incerteza não é uma tarefa rotineira nem puramente matemática; depende do conhecimento detalhado da natureza do mensurando e do método e procedimento de medição usados. A qualidade e utilidade de incerteza citada para o resultado de uma medição depende portanto, em última instância, na compreensão, análise crítica e integridade daqueles que contribuem para a determinação do seu valor.

7.14.2. A maioria das distribuições de dados pode ser interpretada no sentido de ser menos provável observar os dados nas margens da distribuição que no centro. A quantificação dessas distribuições e seus desvios padrão associados são feitos por meio de repetidas medições.

7.14.3. Contudo, outras avaliações de intervalos podem ser exigidas, nos casos em que as medições repetidas não podem ser realizadas ou não fornecem uma medida significativa de um componente específico de incerteza.

7.14.4. Há inúmeras instâncias na química analítica em que prevalecem os casos acima, e o julgamento é necessário. Por exemplo:

- Uma avaliação de recuperação e sua incerteza associada não pode ser feita para cada amostra individual. Em vez disso, é feita uma avaliação para classes de amostras (p.ex. agrupadas por tipos de matriz), e os resultados são aplicados a todas as amostras de tipo similar. O grau de similaridade é em si desconhecido, portanto essa inferência (do tipo de matriz para uma amostra específica) é associada a um elemento extra de incerteza que não tem interpretação de frequência.
- O modelo de medição conforme definido pela especificação do procedimento analítico é usado para converter a quantidade medida ao valor do mensurando (resultado analítico). Esse modelo é – como todos os modelos em ciências – sujeito a incerteza. Só é assumido que a natureza se comporta de acordo com o modelo específico, mas isso não pode jamais ser conhecido com certeza absoluta.
- O uso de materiais de referência é altamente encorajado, mas permanece a incerteza com relação não só ao valor verdadeiro como também com relação à relevância de um material de referência específico para a análise de uma amostra específica. É necessário um julgamento quanto à extensão em que uma proclamada substância padrão assemelha-se razoavelmente com a natureza das amostras em uma situação particular.
- Outra fonte de incerteza surge quando o mensurando é insuficientemente definido pelo procedimento. Considere a determinação das “substâncias oxidáveis por permanganato”, que são indubitavelmente diferentes se analisarmos a água de profundidade ou a água de efluente municipal. Não só os fatores, como a temperatura de oxidação, mas também os efeitos químicos, como a composição ou interferência da matriz, podem ter influência nessa especificação.
- Uma prática comum na química analítica é a *spiking* com uma única substância, tal como um análogo de estrutura semelhante ou um isótopo, a partir da qual, tanto a recuperação da respectiva substância, quanto toda a classe de compostos é julgada. Obviamente, a incerteza associada é avaliável experimentalmente desde que o analista esteja preparado para estudar a recuperação de todos os níveis e taxas de concentração de mensurandos para o *padrão de adição*, e todas as matrizes “relevantes”. Mas frequentemente essa experiência é evitada e substituída pelo julgamento a respeito da:
 - Dependência de concentração de recuperações do mensurando,
 - Dependência de concentração de recuperações do *padrão de adição*,
 - Dependência de recuperações sobre o (sub)tipo de matriz,
 - Identidade das formas de ligação das substâncias originais e das submetidas ao *spiking*.

7.14.5. Julgamentos desse tipo não se baseiam em resultados experimentais imediatos, mas em uma probabilidade subjetiva (pessoal), uma expressão que aqui pode ser usada como sinônimo de “grau de crença”, “probabilidade intuitiva” e “credibilidade”[H.11.]. Supõe-se também que um grau de crença não seja baseado em um julgamento imediato, mas em um bem considerado e amadurecido julgamento de probabilidade.

7.14.6. Embora se reconheça que as probabilidades subjetivas variam de uma pessoa para outra, e até mesmo de tempos em tempos para uma única pessoa, elas não são arbitrárias pois são influenciadas pelo senso comum, conhecimento especializado, e experiências e observações anteriores.

7.14.7. Isso pode parecer uma desvantagem, mas não necessariamente leva, na prática, a estimativas

piores que aquelas originadas de medições repetidas. Isso se aplica particularmente se, na vida real, a variabilidade verdadeira não pode ser simulada em condições experimentais e a resultante variabilidade dos dados não apresenta, portanto, um quadro realista.

7.14.8. Um típico problema dessa natureza surge se a variabilidade a longo prazo precisa ser avaliada, sem haver dados de estudo colaborativo disponíveis. O cientista que descarta a opção de substituir a probabilidade subjetiva por uma realmente medida (quando a última não está disponível), provavelmente ignora importantes contribuições para a incerteza combinada, sendo portanto menos objetivo que aquele que confia nas probabilidades subjetivas.

7.14.9. Para fins de estimativa de incertezas combinadas dois aspectos das estimativas de grau de crença são essenciais:

- o grau de crença é considerado um intervalo com valores, o que significa dizer que são fornecidos limites inferior e superior, de forma semelhante a uma distribuição de probabilidade clássica,
- as mesmas regras computacionais se aplicam na combinação das contribuições de “grau de crença” de incerteza a uma incerteza combinada quanto aos desvios padrão derivados por outros métodos.

7.15. Significância da tendência

7.15.1. É um requisito geral do *ISO Guia*, que devem ser aplicadas correções a todos os efeitos sistemáticos reconhecidos e significativos.

7.15.2. Ao decidir se uma tendência conhecida pode ser razoavelmente desprezada, a seguinte abordagem é recomendada:

- i. Estimar a incerteza combinada sem considerar a tendência relevante.
- ii. Comparar a tendência com a incerteza combinada.
- iii. Quando a tendência não for significativa comparada a uma incerteza combinada, a tendência pode ser desprezada.
- iv. Quando a tendência for significativa comparada a uma incerteza combinada, será necessária uma ação adicional. As ações apropriadas podem:
 - Eliminar ou corrigir a tendência, dando o devido abatimento para a incerteza da correção.
 - Informar a tendência observada e sua incerteza adicionada ao resultado.

NOTA: Quando uma tendência conhecida não é corrigida por convenção, o método deve ser considerado empírico (ver seção 7.8.)

8. Etapa 4- Calculando Incerteza Combinada

8.1. Incertezas padrão

8.1.1. Antes da combinação, todas as contribuições de incerteza devem ser expressas como incertezas padrão, isto é, desvios padrão. Isso pode envolver a conversão de alguma outra medida de dispersão. As regras seguintes dão alguma orientação para converter um componente de incerteza em um desvio padrão.

8.1.2. Quando o componente de incerteza tiver sido avaliado experimentalmente a partir da dispersão de medições repetidas, ele pode prontamente ser expresso como um desvio padrão. Para a contribuição à incerteza em medições únicas, a incerteza padrão é simplesmente o desvio padrão observado; para resultados passíveis de cálculo da média, é usado o **desvio padrão da média [B.24]**.

8.1.3. Quando uma estimativa de incerteza é originada de resultados e dados anteriores, pode já ser expressa como um desvio padrão. Contudo, quando um intervalo de confiança é dado com um nível de confiança (na fórmula $\pm a$ a $p\%$), então se divide o valor a pelo ponto de percentagem apropriado da distribuição Normal, para o nível de confiança dado para o cálculo do desvio padrão.

EXEMPLO

Uma especificação declara que a leitura de uma balança está dentro do intervalo de $\pm 0,2$ mg, com 95% de confiança. A partir das tabelas padrão de pontos de percentagem sobre a distribuição normal, calcula-se um intervalo de confiança de 95%, usando um valor de $1,96\sigma$. O uso desse valor lido dá uma incerteza padrão de $(0,2/1,96) = 0,1$.

8.1.4. Se os limites de $\pm a$ forem dados sem um nível de confiança e houver razão para esperar que valores extremos sejam prováveis, é em geral apropriado assumir uma distribuição retangular, com um desvio padrão de $a/\sqrt{3}$ (ver Apêndice E).

EXEMPLO

Um frasco volumétrico Grau A de 10 mL é certificado numa faixa de $\pm 0,2$ mL. A incerteza padrão é de $0,2/\sqrt{3} = 0,12$ mL.

8.1.5. Se os limites de $\pm a$ forem dados sem um nível de confiança, mas houver razão para esperar que valores extremos sejam improváveis, é em geral apropriado assumir uma distribuição triangular, com um desvio padrão de $a/\sqrt{6}$ (ver Apêndice E).

EXEMPLO

Um frasco volumétrico Grau A de 10 mL é certificado na faixa de $\pm 0,2$ mL, mas as verificações internas de rotina mostram que valores extremos são raros. A incerteza padrão é de $2/\sqrt{6} = 0,08$ mL.

8.1.6. Quando uma estimativa tem de ser feita na base de julgamento, pode ser possível estimar o componente diretamente como um desvio padrão. Se isso não for possível, então a estimativa deve ser feita do desvio máximo que pode razoavelmente ocorrer na prática (excluindo erros simples). Se um valor menor for considerado substancialmente mais provável, essa estimativa deve ser tratada como descritiva de uma distribuição triangular. Se não houver base para se acreditar que é mais provável um erro menor que um erro maior, a estimativa deve ser tratada como caracterizando uma distribuição retangular.

8.1.7. Os fatores de conversão para as funções de distribuição usadas mais comumente são apresentados no Apêndice E.1.

8.2. Incerteza padrão combinada

8.2.1. Depois da estimativa de componentes individuais de incerteza, ou grupos de componentes de incerteza, e expressá-los como incertezas padrão, o próximo estágio é calcular a incerteza padrão combinada usando um dos procedimentos descritos abaixo.

8.2.2. A relação geral entre a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ de um valor y e a incerteza dos parâmetros independentes x_1, x_2, \dots, x_n da qual ela depende é

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} *$$

onde $y(x_1, x_2, \dots)$ é uma função de vários parâmetros x_1, x_2, \dots , c_i é um coeficiente de sensibilidade avaliado como $c_i = \partial y / \partial x_i$, a derivada parcial de y em relação a x_i , e $u(y, x_i)$ representa a incerteza em y originada pela incerteza em x_i . Cada contribuição da variável $u(y, x_i)$ é apenas o quadrado da incerteza associada expressa como um desvio padrão multiplicado pelo quadrado do coeficiente de sensibilidade relevante. Esses coeficientes de sensibilidade descrevem como o valor de y varia com as mudanças nos parâmetros x_1, x_2 etc.

NOTA: Os coeficientes de sensibilidade podem também ser avaliados diretamente por experimentação; isso é particularmente valioso quando não existe qualquer descrição matemática confiável da relação.

8.2.3. Quando as variáveis não são independentes, a relação é mais complexa:

$$u(y(x_{1,j}, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k u(x_i x_k)}$$

onde $u(x_i, x_k)$ é a covariância entre x_i e x_k e c_i e c_k são os coeficientes de sensibilidade conforme descrito e avaliado em 8.2.2. A covariância é relacionada com o coeficiente de correlação r_{ik} por

$$u(x_i, x_k) = u(x_i) u(x_k) r_{ik}$$

onde $-1 \leq r_{ik} \leq 1$

8.2.4. Esses procedimentos gerais aplicam-se se as incertezas estão relacionadas a parâmetros individuais, parâmetros agrupados ou ao método como um todo. Contudo, quando uma contribuição de incerteza está associada ao procedimento todo, é em geral expressa como um efeito no resultado final. Nesses casos, ou quando a incerteza sobre um parâmetro é expressa diretamente em termos do seu efeito sobre y , o coeficiente de sensibilidade $\partial y / \partial x$ é igual a 1,0.

* O Guia ISO usa a forma mais curta $u_i(y)$ em vez de $u(y, x_i)$

EXEMPLO

Um resultado de 22 mg.L⁻¹ mostra um desvio padrão medido de 4,1 mg.L⁻¹. A incerteza padrão $u(y)$ associada à precisão nessas condições é de 4,1 mg.L⁻¹. O modelo implícito para a medição, desprezando outros fatores em prol da clareza é

$$y = (\text{Resultado calculado}) + \varepsilon$$

Onde ε representa o efeito da variação aleatória sob as condições de medição. $\partial y / \partial \varepsilon$ é portanto 1,0.

8.2.5. Exceto no caso acima, quando o coeficiente de sensibilidade é igual a um, e nos casos especiais apresentados na Regra 1 e Regra 2 abaixo, dever ser empregado o procedimento geral, exigindo a geração de derivadas parciais ou de equivalente numérico. O Apêndice E dá detalhes de um método numérico, sugerido por Kragten [H.12], que faz uso efetivo de uma planilha eletrônica para fornecer uma incerteza padrão combinada a partir das incertezas padrão de entrada e um modelo conhecido de medição. Recomenda-se que esse método, ou outro método apropriado baseado em computador, seja usado para todos os casos exceto os simples.

8.2.6. Em alguns casos, as expressões para combinar as incertezas reduzem-se a formas muito mais simples. Duas regras simples para combinar as incertezas padrão são dadas abaixo.

Regra 1

Para os modelos que incluem apenas uma soma ou diferença de grandezas, i.e. $y = (p + q + r + \dots)$, a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é dada por

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

Regra 2

Para modelos que incluem apenas um produto ou quociente, por ex. $y = (p \times q \times r \times \dots)$

ou $y = p / (q \times r \times \dots)$, a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é dada por

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

onde $(u(p)/p)$ etc.. são as incertezas nos parâmetros, expressas como desvios padrão relativos.

NOTA A subtração é tratada da mesma maneira que a adição, e a divisão da mesma maneira que a multiplicação.

8.2.7. Para fins de combinação dos componentes de incerteza, é mais conveniente decompor o modelo matemático original em expressões consistindo unicamente de operações cobertas por uma das regras acima. Por exemplo, a expressão

$$(o + p) / (q + r)$$

deve ser decomposta em dois elementos $(o + p)$ e $(q + r)$. As incertezas intermediárias para cada um desses pode então ser calculada usando a regra 1 acima; essas incertezas intermediárias podem então ser combinadas usando a regra 2 para chegar à incerteza padrão combinada.

8.2.8. Os exemplos a seguir ilustram o uso das regras acima:

EXEMPLO 1

$y=(p-q+r)$. Os valores são $p=5,02$, $q=6,45$ e $r=9,04$ com incertezas padrão $u(p)=0,13$, $u(q)=0,05$ e $u(r)=0,22$.

$$y = 5,02 - 6,45 + 9,04 = 7,61$$

$$u(y) = \sqrt{0,13^2 + 0,05^2 + 0,22^2} = 0,26$$

EXEMPLO 2

$Y=(op/qr)$. Os valores são $o=2,46$, $p=4,32$, $q=6,38$ e $r=2,99$, com incertezas padrão de $u(o)=0,02$, $u(p)=0,13$, $u(q)=0,11$ e $u(r)=0,07$.

$$y = (2,46 \times 4,32) / (6,38 \times 2,99) = 0,56$$

$$u(y) = 0,56 \times \sqrt{\left(\frac{0,02}{2,46}\right)^2 + \left(\frac{0,13}{4,32}\right)^2 + \left(\frac{0,11}{6,38}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{2,99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0,56 \times 0,043 = 0,024$$

8.2.9. Existem muitas instâncias em que as magnitudes dos componentes de incerteza variam com o nível do analito. Por exemplo, as incertezas na recuperação podem ser menores para altos níveis de material, ou os sinais espectroscópicos podem variar aleatoriamente em uma escala mais ou menos proporcional à intensidade (coeficiente de variação constante). Nesses casos, é importante levar em conta as mudanças na incerteza padrão combinada com o nível do analito. As abordagens incluem:

- Restringir o procedimento especificado ou a estimativa de incerteza a uma pequena faixa de concentrações de analito.
- Fornecer uma estimativa de incerteza na forma de um desvio padrão relativo.
- Calcular explicitamente a dependência e recalculer a incerteza para um dado resultado.

O Apêndice E4 dá mais informações sobre essas abordagens.

8.3. Incerteza expandida

8.3.1. O estágio final é multiplicar a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência escolhido a fim de obter uma incerteza expandida. A incerteza expandida é necessária para fornecer um intervalo que possa abranger uma grande fração da distribuição de valores, que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando.

8.3.2. Ao escolher um valor para o fator de abrangência k , diversos pontos devem ser considerados. Esses pontos incluem:

- O nível de confiança exigido
- Qualquer conhecimento das distribuições existentes
- Qualquer conhecimento do número de valores usados para estimar os efeitos aleatórios (ver 8.3.3. abaixo)

8.3.3. Para quase todos os fins recomenda-se que k corresponda a 2. Contudo, este valor de k pode ser

insuficiente quando a incerteza combinada baseia-se em observações estatísticas com relativamente poucos graus de liberdade (menos que cerca de seis). A escolha de k então depende do número efetivo de graus de liberdade.

8.3.4. Quando a incerteza padrão combinada for dominada por uma única contribuição com menos do que seis graus de liberdade, recomenda-se que k seja igual ao valor bi-caudal de t de Student, para o número de graus de liberdade associado à essa contribuição, e para o nível de confiança exigido (em geral 95%). A Tabela 1 dá uma lista reduzida de valores para t .

EXEMPLO

Uma incerteza padrão combinada para uma operação de pesagem é formada pelas contribuições $u_{cal} = 0,01$ mg originada da incerteza de calibração e $s_{obs} = 0,08$ mg baseada no desvio padrão das cinco observações repetidas. A incerteza padrão combinada u_c é igual a

$$\sqrt{0,01^2 + 0,08^2} = 0,081 \text{ mg}$$

Esta é claramente dominada pela contribuição de repetitividade s_{obs} , que se baseia em cinco observações, com $5-1=4$ graus de liberdade. k é portanto baseado no t de Student. Os valores bi-caudais de t para quatro graus de liberdade e 95% de confiança é, segundo as tabelas, igual a 2,8; k é estabelecido portanto em 2,8 e a incerteza expandida $U = 2,8 \times 0,081 = 0,23$ mg.

8.3.5. O *Guia* [H.2] fornece mais orientação sobre a escolha de k quando um número pequeno de medições é empregado para estimar grandes efeitos aleatórios, e deve ser referenciado nas estimativas de graus de liberdade quando várias contribuições são significativas.

8.3.6. Quando as distribuições em questão são normais, o fator de abrangência de 2 (ou o escolhido, conforme os parágrafos 8.3.3. a 8.3.5., usando um nível de confiança de 95%) fornece um intervalo contendo aproximadamente 95% da distribuição de valores. Não se recomenda que esse intervalo seja considerado um intervalo de confiança de 95% sem o conhecimento da distribuição em questão.

Tabela 1: t de Student para 95% de confiança (bi-caudal)

Graus de Liberdade	
ν	t
1	12,7
2	4,3
3	3,2
4	2,8
5	2,6
6	2,5

9. Relatando a Incerteza

9.1. Geral

9.1.1. A informação necessária para relatar o resultado de uma medição depende da intenção do seu uso. Os princípios de orientação são:

- Apresentar informações suficientes para que o resultado possa ser reavaliado, caso novas informações ou dados se tornem disponíveis
- É preferível errar em termos de excesso de informações do que em termos de escassez.

9.2. Informações exigidas

9.2.1. Um relatório completo do resultado de uma medição deve incluir ou referir-se a documentações contendo:

- Uma descrição dos métodos usados para calcular o resultado da medição e sua incerteza a partir de observações experimentais e dados de entrada.
- Os valores e as fontes de todas as correções e constantes usadas no cálculo e na análise de incerteza.
- Uma lista de todos os componentes de incerteza, com plena documentação sobre a forma como cada um deles foi avaliado.

9.2.2. Os dados e as análises devem ser apresentados de forma que suas etapas importantes possam ser prontamente seguidas e o cálculo do resultado possa ser repetido, se necessário.

9.2.3. Quando um relatório detalhado incluindo os valores de entrada intermediários é exigido, esse relatório deve:

- Fornecer o valor de cada valor de entrada, sua incerteza padrão e uma descrição de como cada um deles é obtido
- Fornecer a relação entre o resultado e os valores de entrada e quaisquer derivações parciais, covariâncias ou coeficientes de correlação usados para explicar efeitos de correlação.
- Declarar o número estimado de graus de liberdade para a incerteza padrão de cada valor de entrada (os métodos para estimar graus de liberdade são descritos no *ISO Guia* [H.2]).

Nota: Quando a relação funcional é extremamente complexa ou não existe explicitamente (por exemplo, ela pode existir apenas como programa de computador), a relação pode ser descrita em termos gerais ou por citação de referências apropriadas. Nesses casos, deve ficar claro como o resultado e sua incerteza foram obtidos.

9.2.4. No relato dos resultados de análises de rotina, pode ser suficiente declarar apenas o valor da incerteza expandida e o valor de k .

9.3. Relatando a incerteza padrão

9.3.1. Quando a incerteza é expressa como a incerteza padrão combinada u_c (isto é, como um desvio padrão único), recomenda-se a seguinte fórmula:

“(Resultado): x (unidades) [com uma] incerteza padrão de u_c (unidades) [onde a incerteza padrão é definida no Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Gerais de Metrologia - VIM), 2^a. ed., ISO 1993, e corresponde a um desvio padrão.]”

Nota: O símbolo \pm não é recomendado para o uso de incerteza padrão uma vez que o símbolo é comumente associado a intervalos correspondentes a altos níveis de confiança.

Os termos entre colchetes [] podem ser omitidos ou abreviados, conforme apropriado.

EXEMPLO

Nitrogênio total: 3,52 %w/w

Incerteza padrão: 0,07 %w/w/ *

* A incerteza padrão corresponde a um desvio padrão.

9.4. Relatando a incerteza expandida

9.4.1. Salvo exigido o contrário, o resultado x deve ser declarado juntamente com a incerteza expandida U , calculada utilizando-se um fator de abrangência $k=2$ (ou como descrito na seção 8.3.3.). A seguinte fórmula é recomendada:

“(Resultado): ($x \pm U$) (unidades)”

[onde] a incerteza relatada é [uma incerteza expandida, conforme definido no Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Gerais de Metrologia, 2^a. ed., ISO 1993] calculada através de um fator de abrangência igual a 2 [que dá um nível de confiança de aproximadamente 95%]”

Os termos entre colchetes [] podem ser omitidos ou abreviados, conforme apropriado. O fator de abrangência deve, naturalmente, ser ajustado para que seja mostrado o valor realmente usado.

EXEMPLO:

Nitrogênio total: $(3,52 \pm 0,14)$ %w/w *

* A incerteza relatada é uma incerteza expandida, calculada usando um fator de abrangência de 2, que dá um nível de confiança de aproximadamente 95%.

9.5. Expressão numérica dos resultados

9.5.1. Os valores numéricos do resultado e sua incerteza não devem ser dados com um número excessivo de dígitos. Quando a incerteza expandida U ou uma incerteza padrão u for dada, raramente é necessário mais que dois dígitos significativos para a incerteza. Os resultados devem ser arredondados para serem coerentes com a incerteza dada.

9.6. Obediência aos limites

9.6.1. A conformidade aos regulamentos em geral exige que um mensurando, como a concentração de uma substância tóxica, seja mostrado dentro de limites específicos. A incerteza do mensurando tem claras implicações na interpretação dos resultados analíticos nesse contexto. Em particular:

- A incerteza do resultado analítico pode precisar ser levada em conta quando for avaliada a conformidade.
- Os limites pode ter sido estabelecidos com alguma tolerância quanto às incertezas das medições.

Devem ser levados em consideração ambos os fatores em qualquer avaliação. Os parágrafos seguintes dão exemplos da prática comum.

9.6.2. Assumindo que os limites foram estabelecidos sem qualquer permissão para incerteza, quatro situações são aparentes no caso de conformidade a um limite superior (ver Figura 2):

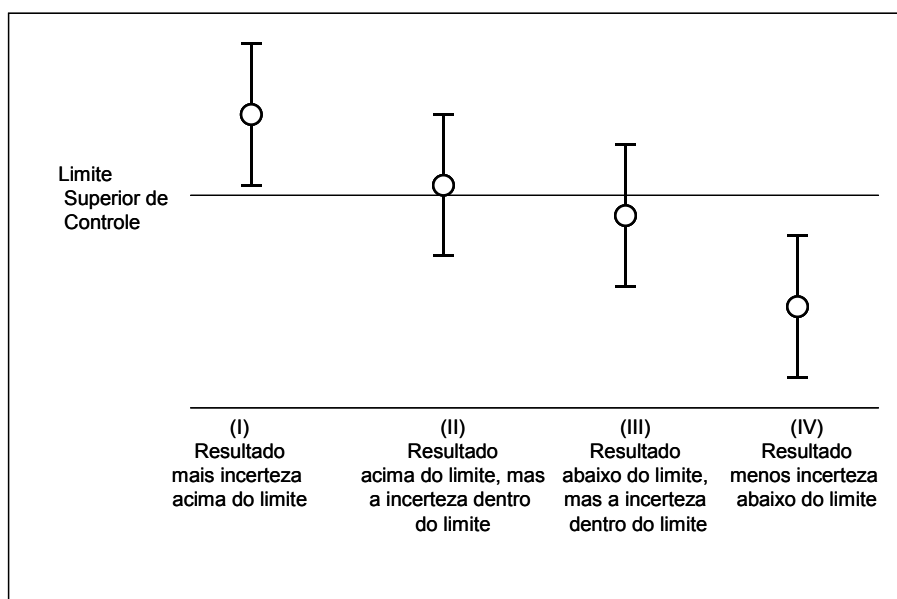
- i) O resultado excede o valor limite mais a incerteza expandida.
- ii) O resultado excede o valor limite em menos que a incerteza expandida.
- iii) O resultado está abaixo do valor limite em menos que a incerteza expandida.
- iv) O resultado é inferior ao valor limite menos a incerteza expandida.

O caso i) é normalmente interpretado como um claro não-atendimento. O caso iv) é em geral

interpretado como conforme. Os casos ii) e iii) exigirão normalmente uma consideração individual à luz de quaisquer acordos com o usuário dos dados. Argumentos análogos aplicam-se ao caso de conformidade com um limite mais baixo.

9.6.3. Quando se sabe ou se acredita que os limites foram estabelecidos com alguma tolerância o para a incerteza, o julgamento de conformidade pode ser feito apenas em razão do conhecimento dessa tolerância. Faz-se uma exceção quando há a conformidade é estabelecida contra um método declarado operando em circunstâncias definidas. Está implícito nesse requisito a proposição de que a incerteza, ou pelo menos a reprodutibilidade, do método declarado é pequena o suficiente para se ignorar na prática. Nesse caso, desde que um controle de qualidade apropriado seja feito, a conformidade é normalmente relatada apenas para o valor do resultado específico. Isso será normalmente declarado em qualquer norma que adote essa abordagem.

Figura 2: Incerteza e limites de conformidade



Apêndice A. Exemplos

Introdução

Introdução Geral

Esses exemplos ilustram como as técnicas para avaliação de incerteza, descritas nas seções 5-7, podem ser aplicadas a algumas análises químicas típicas. Todas seguem o procedimento mostrado no fluxograma (Figura 1) As fontes de incerteza são identificadas e apresentadas em um diagrama de causa e efeito (ver apêndice D). Isto ajuda a evitar contagem dupla de fontes e também facilita o agrupamento de componentes cujo efeito combinado pode ser avaliado. Os exemplos 1-6 ilustram a utilização do método de planilha do Apêndice E.2 para o cálculo das incertezas combinadas a partir das contribuições calculadas $u(y, x_i)$.*

Cada um dos exemplos 1-6 tem um resumo introdutório. Ele descreve em linhas gerais o método analítico, com uma tabela das fontes de incerteza e suas respectivas contribuições, uma comparação gráfica das diferentes contribuições, e a incerteza combinada.

Os exemplos 1-3 ilustram a avaliação da incerteza pela quantificação da incerteza resultante de cada fonte separadamente. Cada um fornece uma análise detalhada da incerteza associada à medição de volumes utilizando vidraria volumétrica e massas de pesagens diferentes. O detalhe é para fins ilustrativos, e não deve ser considerado como uma recomendação geral quanto ao nível de detalhe exigido ou a abordagem utilizada. Para muitas análises, a incerteza associada a essas operações não será significativa e uma avaliação tão detalhada não será necessária. Deverá ser suficiente utilizar valores típicos para essas operações, com devida consideração feita para os valores reais das massas e volumes envolvidos.

Exemplo A1

O exemplo A1 trata do caso bastante simples da preparação de um padrão de calibração de cádmio em HNO_3 para AAS. Seu objetivo é mostrar como avaliar os componentes de incerteza originários das operações básicas de medição de volume e pesagem e como esses componentes são combinados para determinar a incerteza total.

Exemplo A2

Este trata da preparação de solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) que é padronizado em comparação ao padrão de titulométrico ftalato ácido de potássio (KHP). Inclui a avaliação de incerteza em pesagens e medições de volume simples, conforme descrito no exemplo A1, mas também examina a incerteza associada à determinação titulométrica.

Exemplo A3

O exemplo A3 é uma extensão do exemplo A2 por incluir a titulação de um HCl comparado a solução preparada NaOH .

Exemplo A4

Este exemplo ilustra a utilização de dados de validação interna, conforme descrito na seção 7.7, e mostra como os dados podem ser utilizados para avaliar a incerteza originária de um efeito combinado de diversas fontes. Mostra também como avaliar a incerteza associada à tendência do método.

Exemplo A5

Este exemplo mostra como avaliar a incerteza em resultados obtidos utilizando-se um método normalizado ou “empírico” para medir a quantidade de metais pesados lixiviados de materiais cerâmicos utilizando-se um procedimento definido, conforme descrito na seção 7.2-7.8. Seu objetivo é

* A Seção 8.2.2 explica a teoria por trás das contribuições calculadas $u(y, x_i)$.

mostrar como, na ausência de dados experimentais colaborativos ou de resultados de testes de rugosidade, é necessário considerar-se a incerteza originária da gama de parâmetros (por exemplo, temperatura, tempo de contato e do ácido) permitidos na definição do método. Este processo é simplificado consideravelmente quando estão disponíveis dados de estudos colaborativos, como mostra o próximo exemplo.

Exemplo A6

O sexto exemplo é baseado em uma estimativa de incerteza para uma determinação de fibra (alimentícia) crua.

Uma vez que o analito é definido somente em termos do método normalizado, o método é empírico. Neste caso, estavam disponíveis dados de estudo colaborativo, verificações internas GQ e dados de estudos de literatura, permitindo a abordagem descrita na seção 7.6. Os estudos internos comprovam que o método está funcionando conforme o esperado com base no estudo colaborativo. O exemplo mostra como a utilização de dados de estudo colaborativo corroborados por verificações internas de desempenho de método pode reduzir substancialmente o número de diferentes contribuições necessárias para formar uma estimativa de incerteza nessas circunstâncias.

Exemplo A7

Este exemplo fornece uma descrição detalhada da avaliação de incerteza na medição do conteúdo de chumbo de uma amostra de água utilizando IDMS. Além de identificar as possíveis fontes de incerteza e quantificá-las por meios estatísticos, os exemplos mostram como também é necessário incluir a avaliação de componentes baseada em julgamento, conforme descrito na seção 7.14. O uso de julgamento é um caso especial de avaliação do Tipo B conforme descrito no Guia ISO [H.2].

Exemplo A1: Preparação de um Padrão de Calibração

Resumo

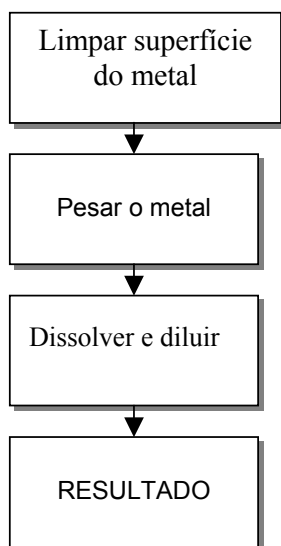
Objetivo

Um padrão de calibração é preparado a partir de um metal de alto teor de pureza (cádmio) com uma concentração de ca. 1000 mg.l⁻¹.

Procedimento de medição

A superfície do metal de alto teor de pureza é limpa para remover qualquer contaminação por óxido de metal. Depois disso, o metal é pesado e então dissolvido em ácido nítrico num frasco volumétrico. Os estágios do procedimento estão mostrados no fluxograma a seguir.

Figura A1. 1: Preparação do padrão de cádmio



Mensurando

$$c_{Cd} = \frac{1000.m.P}{V} \left[\text{mg l}^{-1} \right]$$

Onde

c_{Cd} : concentração do padrão de calibração [mg.l⁻¹]

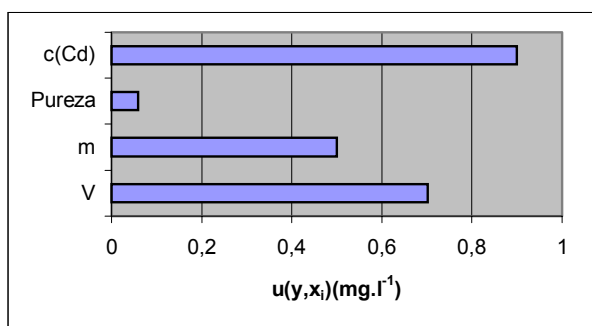
1000 : fator de conversão de [mL] para [L]

m : massa do metal de alto teor de pureza [mg]

P : pureza do metal dado como fração de massa

V : volume do líquido do padrão de calibração [mL]

Figura A1.2: Contribuições da incerteza na preparação de padrão de cádmio



Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ foram tirados da Tabela A1.3

Exemplo A1: Preparação de um padrão de calibração. Exame detalhado

A1.1 Introdução

Este primeiro exemplo introdutório examina a preparação de um padrão de calibração para espectroscopia de absorção atômica (EAA) do metal de alto teor de pureza correspondente (neste exemplo $\approx 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd diluído em HNO_3). Embora o exemplo não represente uma medição analítica completa, a utilização de padrões de calibração é parte de praticamente toda determinação, pois medições analíticas de rotina modernas são medições relativas, que necessitam de um padrão de referência para proporcionar rastreabilidade ao SI.

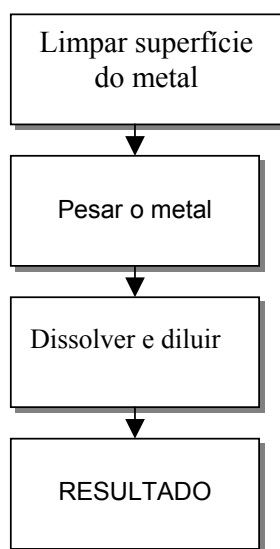
A1.2 Etapa 1: Especificação

O objetivo desta primeira etapa é escrever um relato claro do que está sendo medido. Esta especificação inclui uma descrição da preparação do padrão de calibração e a relação matemática entre o mensurando e os parâmetros dos quais ele depende.

Procedimento

A informação específica sobre como preparar um padrão de calibração normalmente é dada num Procedimento de Operação Padrão (POP). A preparação consiste das seguintes etapas

Figura A1.3: Preparação de padrão de cádmio



As etapas separadas são:

- i) A superfície do metal de alto teor de pureza é tratada com uma mistura ácida para remover qualquer contaminação do óxido de metal. O método de limpeza é fornecido pelo fabricante do metal e precisa ser realizado para obter a pureza expressa no certificado.
- ii) O frasco volumétrico (100 mL) é pesado sem e com o metal purificado dentro. A balança utilizada tem uma resolução de 0,01 mg.
- iii) 1 mL de ácido nítrico (65% m/m) e 3 mL de água deionizada são adicionados ao frasco para dissolver o cádmio (aproximadamente 100 mg, pesado com exatidão). Depois o frasco é cheio com água deionizada até à marca e misturada invertendo o frasco pelo menos por trinta vezes.

Cálculo:

O mensurando neste exemplo é a concentração da solução de calibração padrão, que depende da pesagem do metal de alto teor de pureza (Cd), sua pureza e o volume do líquido no qual é dissolvido. A concentração é dada por

$$c_{Cd} = \frac{1000.m.P}{V} [mg L^{-1}]$$

Onde

c_{Cd} : concentração do padrão de calibração [mg.L⁻¹]

1000 : fator de conversão de [mL] para [L]

m : massa do metal de alto teor de pureza [mg]

P : pureza do metal dado como fração de massa

V : volume do líquido do padrão de calibração [mL]

A1.3 Etapa 2: Identificando e analisando fontes de incerteza

O objetivo desta segunda etapa é enumerar todas as fontes de incerteza para cada um dos parâmetros que afetam o valor do mensurando.

Pureza

A pureza do metal (Cd) é expressa, no certificado do fornecedor, como sendo de 99,99 ±0,01%. Portanto, P é 0,9999 ±0,0001. Esses valores dependem da eficácia da limpeza da superfície do metal de alto teor de pureza. Se o procedimento do fabricante for seguido à risca, nenhuma incerteza adicional precisa ser acrescentada ao valor dado no certificado, em decorrência da contaminação da superfície por do óxido do metal. Não há informação disponível de que 100% do metal se dissolva. Portanto, é necessário verificar, com um experimento de repetidas preparações, se esta contribuição pode ser desconsiderada.

Massa m

A segunda etapa da preparação envolve a pesagem do metal de alto teor de pureza. Uma quantidade de 100 mL de uma solução de cádmio 1000 mg.L⁻¹ deve ser preparada.

A massa relevante de cádmio é determinada por uma pesagem tarada, dado que $m=0,10028$ g

A literatura do fabricante identifica três fontes de incerteza para a pesagem a repetitividade; a legibilidade (resolução digital) da escala da balança; e a contribuição decorrente da incerteza na função de calibração da balança. Esta função de calibração possui duas fontes potenciais de incerteza, identificadas como a sensibilidade da balança e a sua linearidade. A sensibilidade pode ser desprezada porque a massa por diferença é feita na mesma balança em uma faixa muito estreita.

NOTA: A correção do empuxo não é considerada porque todos os resultados de pesagens são expressos em bases convencionais para pesagem no ar [H.19]. As demais incertezas são pequenas demais para serem consideradas. Consultar Nota 1 no Apêndice G.

Volume V

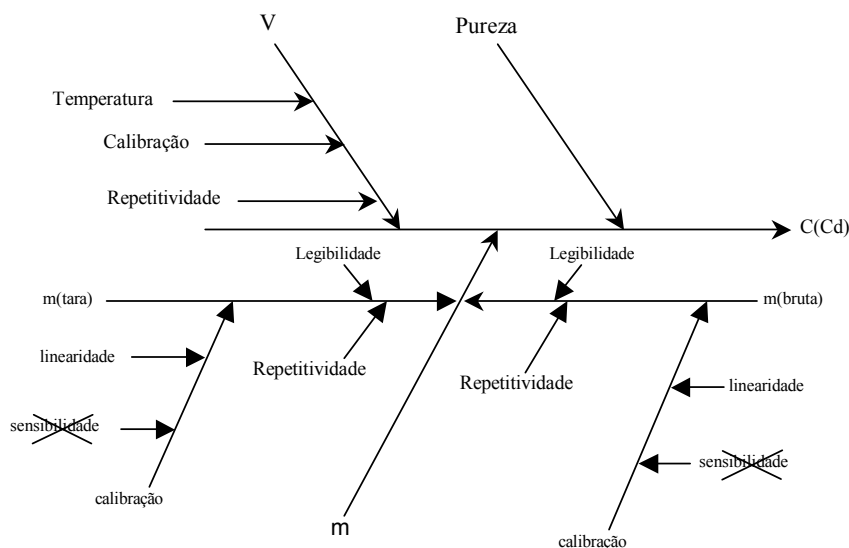
O volume da solução contida no frasco volumétrico está sujeito a três principais fontes de incerteza:

- A incerteza no volume interno certificado do frasco.
- A variação no enchimento do frasco até a marca.

- As temperaturas do frasco e da solução diferindo da temperatura na qual o volume do frasco foi calibrado.

Os diferentes efeitos e suas influências estão mostrados num diagrama de causa e efeito na Figura A1.4 (ver Apêndice D para uma descrição).

Figura A1.4: Incertezas na preparação de padrão de Cd



A1.4 Etapa 3: Quantificando os componentes de incerteza

Na etapa 3, o tamanho de cada potencial fonte de incerteza ou é diretamente medido, ou estimado utilizando resultados experimentais anteriores ou derivado de análise teórica.

Pureza

A pureza do cádmio é dada no certificado como $0,9999 \pm 0,0001$. Por não haver informações adicionais sobre o valor da incerteza, supõe-se uma distribuição retangular. Para obter a incerteza padrão $u(P)$ o valor de 0,0001 deve ser dividido por $\sqrt{3}$ (ver Apêndice E1.1)

$$u(P) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$$

Massa m

A incerteza associada à massa do cádmio é estimada, utilizando os dados do certificado de calibração e as recomendações do fabricante sobre estimativa de incerteza, como 0,05 mg. A estimativa leva em consideração as três contribuições identificadas anteriormente (Seção A1.3).

NOTA: Cálculos detalhados para incertezas na massa podem ser bastante complexos, e é importante consultar a literatura do fabricante quando as incertezas de massa forem dominantes. Neste exemplo, os cálculos são omitidos para melhor clareza.

Volume V

O volume sofre três principais influências: calibração, repetitividade e efeitos da temperatura.

i) *Calibração:* O fabricante declara um volume para o frasco como sendo de 100 mL $\pm 0,1$ mL, medido a uma temperatura de 20°C. O valor da incerteza é dado sem um nível de confiança ou informação quanto à distribuição, portanto faz-se necessário aqui uma suposição. A incerteza padrão é calculada supondo-se uma distribuição triangular.

$$\frac{0,1 \text{ mL}}{\sqrt{6}} = 0,04 \text{ mL}$$

NOTA: Foi escolhida uma distribuição triangular, porque em um processo de produção eficaz, o valor nominal é o mais provável que valores extremos. A distribuição resultante é melhor representada por uma distribuição triangular do que por uma retangular.

ii) *Repetitividade:* A incerteza decorrente de variações de enchimento pode ser estimada a partir de um experimento de repetitividade, num exemplo típico do frasco utilizado. Uma série de dez experimentos de enchimento e pesagem de um frasco de 100 mL forneceu um desvio padrão de 0,02 mL. Isto pode ser utilizado diretamente como uma incerteza padrão.

iii) *Temperatura:* Segundo o fabricante, o frasco foi calibrado a uma temperatura de 20°C, enquanto que a temperatura do laboratório varia numa faixa de $\pm 4^\circ\text{C}$. A incerteza decorrente deste efeito pode ser calculada a partir da estimativa da variação de temperatura e do coeficiente da expansão do volume. A expansão de volume do líquido é consideravelmente maior do que a do frasco, portanto, somente o último precisa ser considerado. O coeficiente de expansão de volume para água é $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, o que leva a uma variação de volume de $\pm (100 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,084$

Tabela A1.2: Valores e Incertezas

Descrição	Valor x	$u(x)$	$u(x)/x$
Pureza do metal P	0,9999	0,000058	0,000058
Massa do metal m (mg)	100,28	0,05 mg	0,0005
Volume do frasco V (ml)	100,0	0,07 ml	0,0007

A incerteza padrão é calculada assumindo uma distribuição retangular para a variação de temperatura, i.e.

$$\frac{0,084 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,05 \text{ mL}$$

As três contribuições são combinadas para dar a incerteza padrão $u(V)$ do volume V

$$u(V) = \sqrt{0,04^2 + 0,02^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ mL}$$

A1.5 Etapa 4: Calculando a incerteza padrão combinada

C_{Cd} é dada por

$$C_{Cd} = \frac{1000.m.P}{V} [mg.L^{-1}]$$

Os valores intermediários, suas incertezas padrão e suas incertezas padrão relativas estão resumidas na tabela apresentada anteriormente (Tabela A1.2)

Utilizando aqueles valores, a concentração do padrão de calibração é

$$C_{Cd} = \frac{100 \times 100,28 \times 0,9999}{100,0} = 1002,7 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

$$\frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0,000058^2 + 0,0005^2 + 0,0007^2} = 0,0009$$

$$u_c(c_{Cd}) = c_{Cd} \times 0,0009 = 1002,7 \text{ mg} \cdot L^{-1} \times 0,0009$$

$$= 0,9 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

Para esta expressão multiplicativa simples, as incertezas associadas a cada componente são combinadas da seguinte maneira:

É preferível derivar a incerteza padrão combinada ($u_c(c_{Cd})$) utilizando o método de planilha fornecido no Apêndice E, uma vez que ele pode ser utilizado mesmo para expressões complexas. A planilha completa está mostrada na Tabela A1.3.

As contribuições dos diferentes parâmetros estão mostradas na Figura A1.5. A contribuição da incerteza no volume do frasco é a maior e a contribuição do procedimento de medição é semelhante a ela. A incerteza quanto à pureza do cádmio virtualmente não tem influência sobre a incerteza total.

A incerteza expandida $U(c_{Cd})$ é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada por um fator de cobertura de 2, ou seja

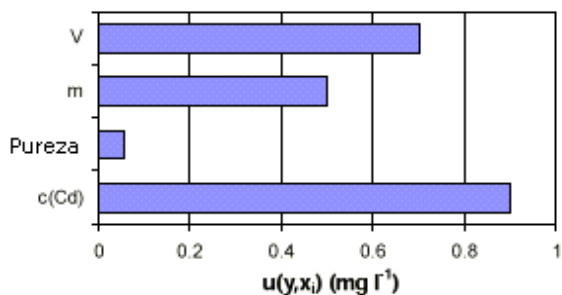
$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0,9 \text{ mg} \cdot L^{-1} = 1,8 \text{ mg} \cdot L^{-1}$$

Tabela A1.3: Cálculo de planilha de incerteza

	A	B	C	D	E
1			P	m	V
2		Valor	0,9999	100,28	100,00
3		Incerteza	0,000058	0,05	0,07
4					
5	P	0,9999	0,999958	0,9999	0,9999
6	m	100,28	100,28	100,33	100,28
7	V	100,00	100,00	100,00	100,07
8					
9	C(Cd)	1002,69972	1002,75788	1003,19966	1001,99832
10	U(y,x _i)		0,05816	0,49995	-0,70140
11	U(y) ² , u(y, x _i) ²	0,74529	0,00338	0,24995	0,49196
12					
13	u(c(Cd))	0,9			

Os valores dos parâmetros entram na segunda linha de C2 a E2. Suas incertezas padrão estão na linha abaixo (C3 a E3). A planilha copia os valores de C2 a E2 para a segunda coluna de B5 a B7. O resultado (c(Cd)) que utiliza esses valores está dado em B9. C5 mostra o valor de P, igual a C2 mais sua incerteza dada em C3. O resultado do cálculo utilizando os valores de C5 a C7 é dado em C9. As colunas D e E seguem um procedimento semelhantes. Os valores mostrados na linha 10 (C10 a E10) são as diferenças da linha (C9 a E9) menos o valor dado em B9. Na linha 11 (C11 a E11) os valores da linha 10 (C10-E10) são elevados ao quadrado e somados para darem o valor mostrado em B11. B13 dá a incerteza padrão combinada, que é a raiz quadrada de B11.

Figura A1.5: Contribuições da incerteza na preparação de padrão de cádmio



Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ são tirados da Tabela A1.3

Exemplo A2: Padronizando uma Solução de Hidróxido de Sódio

Resumo

Objetivo

Uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) é padronizada contra padrão de titulação de ftalato ácido de potássio (KHP).

Procedimento de medição

O padrão de titulação (KHP) é seco e pesado. Após a preparação da solução de NaOH, a amostra do padrão de titulação (KHP) é dissolvida e então titulada utilizando a solução de NaOH. As etapas do procedimento estão mostradas no fluxograma da Figura A2.1.

Mensurando:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \left[mol.L^{-1} \right]$$

onde

c_{NaOH} : concentração da solução de NaOH [mol.L⁻¹]

1000 : fator de conversão [mL] para [L]

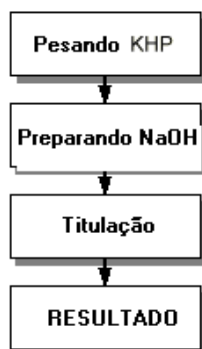
m_{KHP} : massa do padrão de titulação KHP [g]

P_{KHP} : pureza do padrão de titulação dado como fração de massa

M_{KHP} : massa molar de KHP [g.mol⁻¹]

V_T : volume de titulação da solução de NaOH [mL]

Figura A2.1: Padronizando NaOH



Identificação das fontes de incerteza:

As fontes de incerteza relevantes estão mostradas em um diagrama de causa e efeito na Figura A2.2

Quantificação dos componentes de incerteza

As diferentes contribuições de incerteza estão dadas na Tabela A2.1, e mostradas diagramaticamente na Figura A2.3. A incerteza padrão combinada para a solução de NaOH 0,10214 mol.L⁻¹ é 0,00010 mol.L⁻¹

Tabela A2.1: Valores e incertezas na padronização de NaOH

	Descrição	Valor x	Incerteza padrão u	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
rep	Repetitividade	1,0	0,0005	0,0005
m_{KHP}	Massa de KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
P_{KHP}	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
M_{KHP}	Massa molar de KHP	204,2212 g.mol ⁻¹	0,0038 g.mol ⁻¹	0,000019
V_T	Volume de NaOH para titulação de KHP	18,64 ml	0,013 mL	0,0007
c_{NaOH}	Concentração da solução de NaOH	0,10214 mol.L ⁻¹	0,00010 mol.L ⁻¹	0,00097

Figura A2.2: Diagrama de causa e efeito para titulação

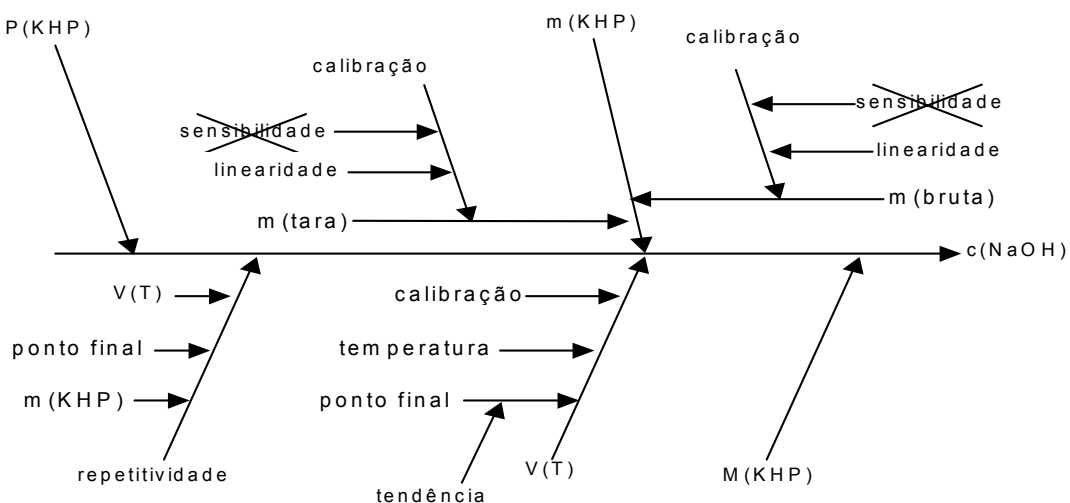
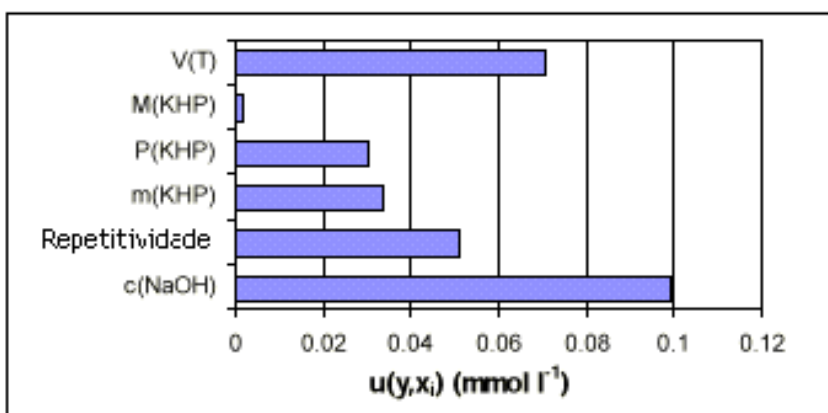


Figura A2.3: Contribuições à incerteza de titulação



Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ são tirados da Tabela A2.3

Exemplo A2: Padronizando uma solução de hidróxido de sódio.

Discussão detalhada

A2.1 Introdução

Este segundo exemplo introdutório discute um experimento para determinar a concentração de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). O NaOH é titulado contra padrão de titulação ftalato ácido de potássio (KHP). Supõe-se que a concentração do NaOH seja da ordem de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O ponto de viragem da titulação é determinado por um sistema automático de titulação utilizando um eletrodo-pH combinado para medir a forma da curva de pH. A composição funcional do padrão de titulação ftalato ácido de potássio (KHP), que é o número de prótons livres em relação ao número total de moléculas, proporciona rastreabilidade da concentração da solução de NaOH ao sistema SI.

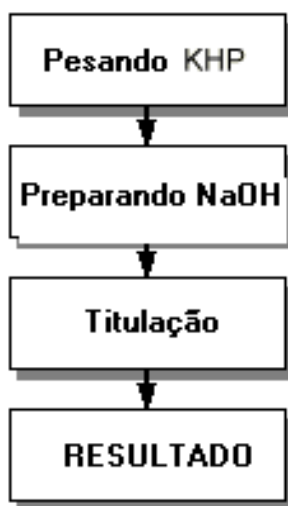
A2.2 Etapa 1: Especificação

O objetivo da primeira etapa é descrever o procedimento de medição. Esta descrição consiste de uma enumeração das etapas de medição e uma expressão matemática do mensurando e os parâmetros dos quais ele depende.

Procedimento:

A sequência de medição para padronizar a solução de NaOH tem as seguintes etapas.

Figura A2.4: Padronização de uma solução de hidróxido de sódio



As etapas separadas são:

i) O padrão primário de ftalato ácido de potássio é seco de acordo com as instruções do fornecedor. As instruções encontram-se no catálogo do fornecedor, que também especifica a pureza do padrão de titulação e sua incerteza. Um volume de titulação de aproximadamente 19 ml solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH implica na pesagem de uma quantidade o mais próximo possível de

$$\frac{204,2212 \times 0,1 \times 19}{1000 \times 1,0} = 0,388 \text{ g}$$

A pesagem é realizada em uma balança com o último dígito de 0,1 mg.

ii) É preparada uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio. Para se preparar 1 L de solução, é necessário pesar ≈4 g de NaOH. No entanto, como a concentração da solução de NaOH será determinada por ensaio contra o padrão primário de KHP e não por cálculo direto, não é necessária qualquer informação sobre as fontes de incertezas ligadas ao peso molecular ou à massa de NaOH retirada.

iii) A quantidade pesada do padrão de titulação KHP é dissolvida em ≈50 mL de água deionizada e então titulada utilizando a solução de NaOH. Um sistema automático de titulação controla a adição de NaOH e registra a curva pH. Ele também determina o ponto-final da titulação a partir da forma da curva registrada.

Cálculo:

O mensurando é a concentração da solução de NaOH, que depende da massa de KHP, sua pureza, seu peso molecular e o volume de NaOH no ponto final da titulação

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \left[mol.L^{-1} \right]$$

onde

c_{NaOH} : concentração da solução de NaOH [mol.L⁻¹]

1000 : fator de conversão de mL para L

m_{KHP} : massa do padrão de titulação KHP [g]

P_{KHP} pureza do padrão de titulação dado como fração de massa

M_{KH} massa molar de KHP [g.mol⁻¹]

V_T volume de titulação da solução de NaOH [ml]

A2.3 Etapa 2: Identificando e analisando fontes de incerteza

O objetivo desta etapa é identificar todas as principais fontes de incerteza e compreender seu efeito sobre o mensurando e sua incerteza. Esta etapa mostrou ser uma das mais difíceis na avaliação da incerteza de medições analíticas, porque há um risco de negligenciar as fontes de incerteza, por um lado, e contá-las duas vezes, por outro. A utilização de um diagrama de causa e efeito (Apêndice D) é um modo possível de ajudar a

evitar que isso ocorra. A primeira etapa na preparação do diagrama é desenhar os quatro parâmetros da equação do mensurando como ramificações principais.

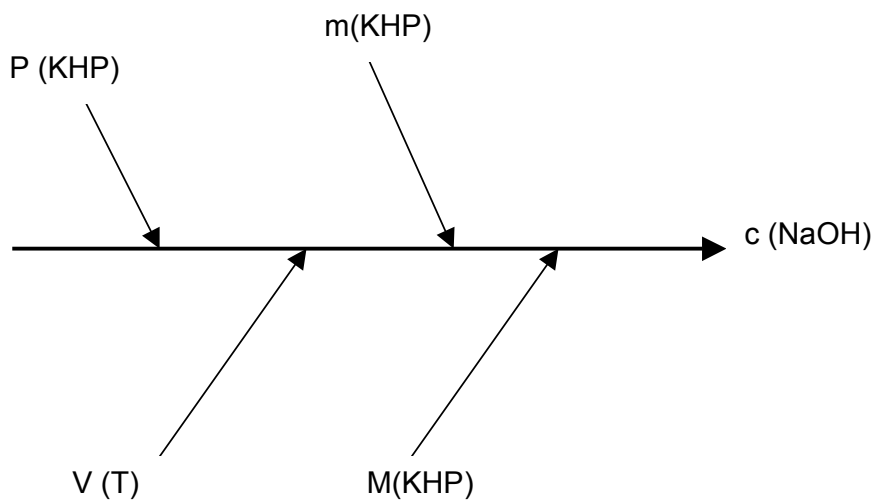


Figura A2.5: Primeira etapa na montagem de um diagrama de causa e efeito

Depois disso, cada etapa do método é considerado e qualquer outra quantidade de influência é acrescentada como um fator do diagrama se afastando do efeito principal, localizado no centro. Isto é realizado para cada ramificação até que os efeitos se tornem suficientemente remotos, ou seja, até que os efeitos sobre o resultado sejam desprezíveis.

Massa m_{KHP}

Aproximadamente 388 mg de KHP são pesados para padronizar a solução de NaOH. O procedimento é o de pesagem por diferença. Isto significa que uma ramificação para a determinação da tara (m_{tara}) e outra ramificação para o peso bruto (m_{bruto}) têm de ser desenhadas no diagrama de causa e efeito. Cada uma das duas pesagens está sujeita à variabilidade pela repetitividade e à incerteza da calibração da balança. A calibração em si possui duas possíveis fontes de incerteza: a sensibilidade e a linearidade da função de calibração. Se a pesagem for feita na mesma escala e para uma faixa pequena de peso, então a contribuição da sensibilidade pode ser desprezada.

Todas essas fontes de incerteza são acrescentadas no diagrama de causa e efeito (ver Figura A2.6).

Pureza P_{KHP}

A pureza do KHP é expressa, no catálogo do fornecedor, como estando dentro dos limites de 99,95% e 100,05%. P_{KHP} é portanto, $1,0000 \pm 0,0005$. Não há qualquer outra fonte de incerteza se o processo de secagem tiver sido realizado de acordo com a especificação do fornecedor.

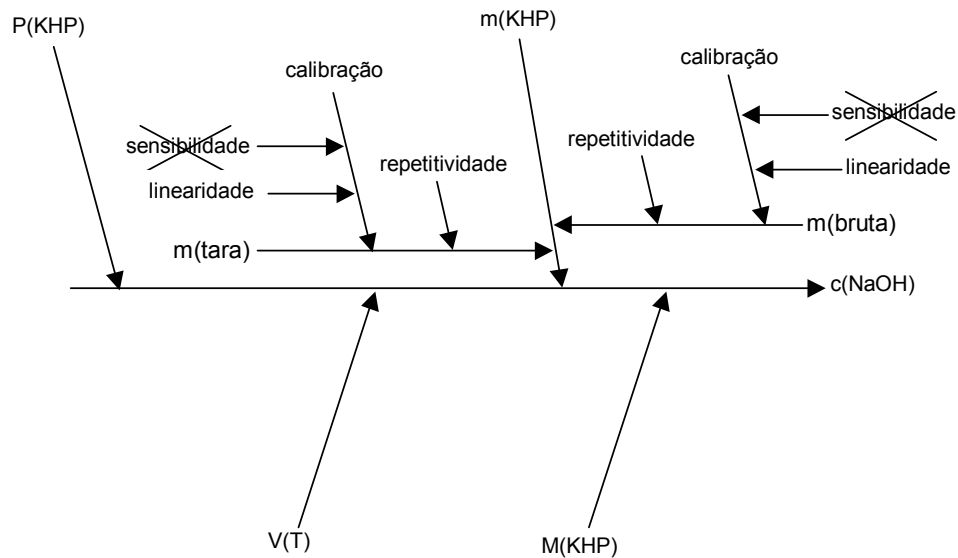


Figura A2.6: Diagrama de causa e efeito com fontes de incerteza acrescentadas para o procedimento de pesagem

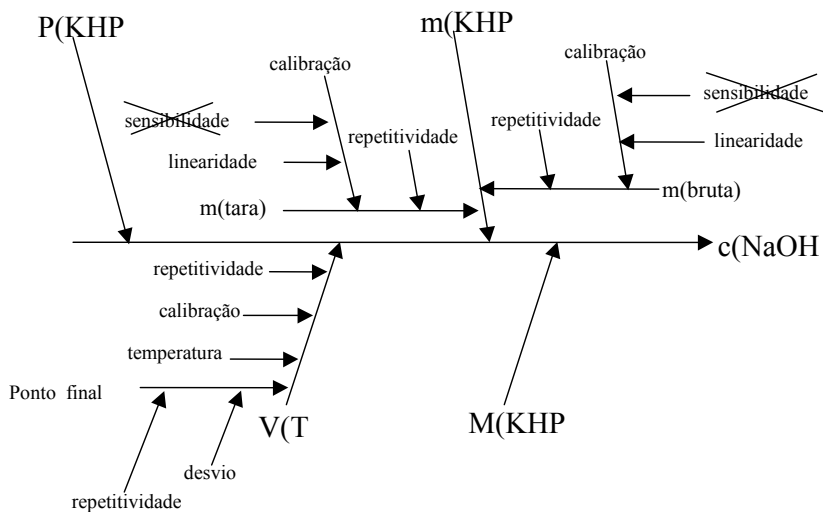


Figura A2.7: Diagrama de causa e efeito (todas as fontes)

Massa molar M_{KHP}

O ftalato ácido de potássio (KHP) possui uma fórmula empírica $C_8H_5O_4K$. A incerteza associada à massa molar do composto pode ser determinada combinando a incerteza associada aos pesos atômicos de seus elementos constituintes. Uma tabela de pesos atômicos incluindo estimativas de incerteza é publicada a cada dois anos pela IUPAC no *Journal of Pure and Applied Chemistry*. A massa molar pode ser calculada diretamente destes valores; o diagrama de causa e efeito (Figura A2.7) omite as massas atômicas individuais por questão de clareza.

Volume V_T

A titulação é realizada utilizando uma bureta de pistão de 20 mL. O volume de NaOH transferido da bureta de pistão está sujeito às mesmas três fontes de incerteza do enchimento do frasco volumétrico no exemplo anterior. Essas fontes de incerteza são a repetitividade do volume transferido, a incerteza da calibração daquele volume e a incerteza resultante da diferença entre a temperatura no laboratório e a da calibração da bureta de pistão. Além disso, há a contribuição da detecção do ponto final, que possui duas fontes de incerteza.

1. A repetitividade da detecção do ponto final, que é independente da repetitividade do volume transferido.
2. A possibilidade de uma diferença sistemática entre o ponto final determinado e o ponto de equivalência, devido à absorção de carbonato durante a titulação e a imprecisão na avaliação matemática do ponto-final, a partir da curva de titulação.

Esses itens estão incluídos no diagrama de causa e efeito mostrado na Figura A2.7.

A2.4 Etapa 3: Quantificando componentes de incerteza

Na etapa 3, a incerteza de cada fonte identificada na etapa 2 deve ser quantificada e então convertida em uma incerteza padrão. Todos os experimentos sempre incluem pelo menos a repetitividade do volume transferido da bureta de pistão e a repetitividade da operação de pesagem. Portanto é razoável combinar todas as contribuições de repetitividade em uma contribuição para todo o experimento e utilizar os valores da validação do método para quantificar seu tamanho, levando ao diagrama revisado de causa e efeito na Figura A2.8.

A validação do método mostra uma repetitividade para o experimento de titulação de 0,05%. Este valor pode ser usado diretamente para o cálculo da incerteza padrão combinada.

Massa m_{KHP}

As pesagens relevantes são:

Recipiente e KHP:	60,5450	g
	(observado)	
Recipiente menos KHP:	60,1562	g
	(observado)	
KHP	0,3888 g	(calculado)

Devido ao termo de repetitividade combinada observado acima, não há necessidade de se levar em conta a repetitividade de pesagem. Qualquer deslocamento sistemático da escala da balança também se cancelará.

A incerteza, portanto, é originária somente da incerteza da linearidade da balança.

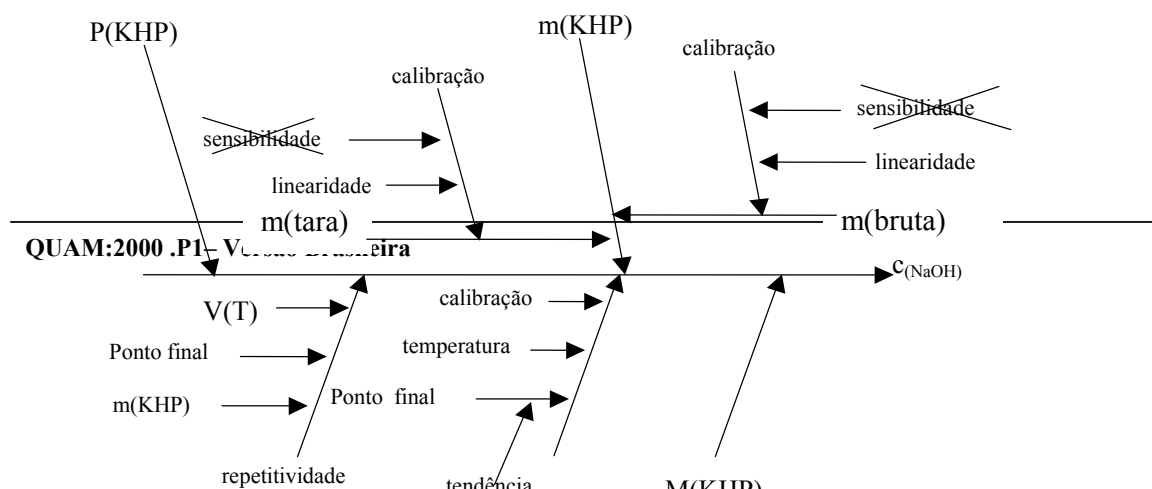


Figura A2.8: Diagrama de causa e efeito (Repetitividades combinadas)

Linearidade: O certificado de calibração da balança cita $\pm 0,15$ mg para a linearidade. Este valor é a diferença máxima entre a massa real no recipiente e a leitura da balança. A avaliação de incerteza do fabricante da balança recomenda a utilização de uma distribuição retangular para converter a contribuição de linearidade para uma incerteza padrão.

A contribuição de linearidade da balança é portanto:

$$\frac{0,15 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0,09 \text{ mg}$$

Esta contribuição tem de ser contada duas vezes, uma vez para a tara e uma para o peso bruto, porque cada um deles é uma observação independente e os efeitos da linearidade não são correlacionados.

Isto dá para a incerteza padrão $u(m_{KHP})$ da massa m_{KHP} , um valor de

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times (0,09^2)}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = 0,13 \text{ mg}$$

NOTA 1: A correção do empuxo não é considerada porque todos os resultados de pesagens são expressos em bases convencionais para pesagem no ar [H19]. As demais incertezas são pequenas demais para serem consideradas. Consultar Nota 1 no Apêndice G.

NOTA 2: Existem outras dificuldades quando se pesa um padrão de titulação. Uma diferença de temperatura de apenas 1°C entre o padrão e a balança causa uma deriva da mesma ordem de magnitude que a contribuição da repetitividade.

O padrão de titulação foi completamente seco, mas o procedimento de pesagem é realizado a uma umidade relativa de aproximadamente 50%, portanto a absorção de alguma umidade é esperada.

Pureza P_{KHP}

P_{KHP} é $1,0000 \pm 0,0005$. O fornecedor não dá outras informações relativas à incerteza no catálogo. Portanto, esta incerteza é considerada como tendo uma distribuição retangular, então a incerteza padrão $u(P_{KHP})$ é

$$0,0005 / \sqrt{3} = 0,00029$$

Massa molar M_{KHP}

Com base na mais recente tabela IUPAC, os pesos atômicos e incertezas enumeradas para os elementos constituintes são:

Elemento	Peso atômico	Incerteza expressa	Incerteza padrão
C	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Para cada elemento, a incerteza padrão é encontrada tratando-se a incerteza expressa IUPAC como formadora dos limites de uma distribuição retangular. A incerteza padrão correspondente é portanto obtida dividindo-se esses valores por $\sqrt{3}$.

As contribuições separadas dos elementos à massa molar, juntamente com a contribuição de incerteza para cada um, são:

	Cálculo	Resultado	Incerteza padrão
C ₈	8x12,0107	96,0856	0,0037
H ₅	5x1,00794	5,0397	0,00020
O ₄	4x15,9994	63,9976	0,00068
K	1x39,0983	39,0983	0,000058

A incerteza em cada um desses valores é calculada multiplicando a incerteza padrão na tabela anterior pelo número de átomos.

Isto fornece uma massa molar para KHP de

$$M_{KHP} = 96,0856 + 5,0397 + 63,9976 + 39,0983 = 204,2212 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como esta expressão é uma soma de valores independentes, a incerteza padrão $u(M_{KHP})$ é uma raiz quadrada simples da soma dos quadrados das contribuições:

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,0002^2 + 0,00068^2 + 0,000058^2}$$

$$\Rightarrow u(M_{KHP}) = 0,0038 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

NOTA: Uma vez que as contribuições dos elementos para M_{KHP} são simplesmente a soma das contribuições do átomo único, pode-se esperar da regra geral para se combinar contribuições de incerteza, que a incerteza para cada contribuição de elemento seria calculada pela soma dos quadrados das contribuições do átomo único, isto é, para carbono,

$$u(M_C) = \sqrt{8 \times 0,00037^2} = 0,001.$$

Lembrar, no entanto, que esta regra se aplica somente a contribuições independentes, isto é, contribuições de determinações separadas do valor. Neste caso, o total é obtido multiplicando o valor único por 8. Observar que as contribuições dos diferentes elementos são independentes, e portanto irão combinar no modo usual.

Volume V_T

1. *Repetitividade da transferência do volume*: Como anteriormente, a repetitividade já foi levada em conta através do termo de repetitividade combinada para o experimento.

2. *Calibração*: Os limites de exatidão do volume transferido estão indicados pelo fabricante como \pm -número. Para uma bureta de pistão de 20 mL, este número é tipicamente $\pm 0,03$ mL.

Presumindo uma distribuição triangular temos uma incerteza padrão de $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ mL.

NOTA: O Guia ISO (F.2.3.3) recomenda a adoção de uma distribuição triangular se houver motivos para se esperar que valores ocorrendo no centro da faixa sejam mais prováveis que aqueles próximos das extremidades. Para a vidraria nos exemplos A1 e A2, uma distribuição triangular foi presumida (ver a discussão em incertezas de volume no exemplo A1).

3. *Temperatura*: A incerteza decorrente da falta de controle de temperatura é calculada da mesma maneira que o exemplo anterior, mas desta vez com uma possível variação de temperatura de $\pm 3^\circ\text{C}$ (com um nível de confiança de 95%). Mais uma vez, utilizando o coeficiente de expansão de volume para água como $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, temos um valor de:

$$\frac{19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 3}{1,96} = 0,006 \text{ mL}$$

Assim a incerteza padrão decorrente de controle incompleto de temperatura é 0,006 mL.

Nota: Ao lidar com incertezas decorrentes de controle incompleto de fatores ambientais como temperatura, é essencial levar em consideração qualquer correlação nos efeitos em diferentes valores intermediários. Neste exemplo, o efeito dominante na temperatura da solução é considerado como sendo os efeitos diferenciais de aquecimento de diferentes solutos, ou seja, as soluções não são equilibradas à temperatura ambiente. Os efeitos da temperatura sobre cada concentração de solução não são, portanto, correlacionados neste exemplo e, conseqüentemente, são tratados como contribuições de incerteza independentes.

4. *Tendência da detecção do ponto final*: A titulação é realizada sob uma camada de argônio para excluir qualquer tendência decorrente da absorção de CO_2 na solução de titulação. Essa abordagem segue o princípio de que é melhor prevenir qualquer tendência do que corrigi-la. Não há qualquer outra indicação de que o ponto final determinado a partir da forma da curva de pH, não corresponda ao ponto de equivalência, porque um ácido forte é titulado com uma base forte. Portanto, pressupõe-se que a tendência da detecção do ponto final e sua incerteza sejam desprezíveis.

V_T foi constatado como sendo 18,64 mL e combinando-se as contribuições restantes à incerteza $u(V_T)$ do volume V_T , temos um valor de:

Tabela A2.2: Valores e incertezas para titulação

	Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
rep	Repetitividade	1,0	0,0005	0,0005
m_{KH} P	Peso de KHP	0,3888 g	0,00013g	0,00033
P_{KH} P	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
M_K HP	Massa molar de KHP	204,2212 mol^{-1}	0,0038 g.mol^{-1}	0,000019
V_T	Volume de NaOH para titulação de KHP	18,64 mL	0,013 mL	0,0007

$$u(V_T) = \sqrt{0,012^2 + 0,006^2}$$

$$\Rightarrow u(V_T) = 0,013 \text{ mL}$$

A2.5 Etapa 4: Calculando a incerteza padrão combinada

c_{NaOH} é dada por

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \left[\text{mol.L}^{-1} \right]$$

Os valores dos parâmetros nesta equação, suas incertezas padrão e sua incertezas padrão relativas estão relacionadas na Tabela A2.2

Utilizando os valores dados acima:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0}{204,2212 \times 18,64} = 0,10214 \text{ mol.L}^{-1}$$

Para uma expressão multiplicativa (como acima) as incertezas padrão são utilizadas da seguinte maneira:

$$\frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{0,0005^2 + 0,00033^2 + 0,00029^2 + 0,000019^2 + 0,00070^2} = 0,00097$$

$$\Rightarrow u_c(c_{NaOH}) = c_{NaOH} \times 0,00097 = 0,00010 \text{ mol.L}^{-1}$$

Uma planilha de cálculo é utilizada para simplificar o cálculo acima da incerteza padrão combinada (ver Apêndice E.2). A planilha preenchida com os valores apropriados está apresentada na Tabela A2.3, aparece com explicação adicional.

É instrutivo examinar as contribuições relativas dos diferentes parâmetros. As contribuições podem facilmente ser visualizadas utilizando um histograma. A Figura A2.9 mostra os valores calculados $|u(x,y_i)|$ da Tabela A2.3.

A contribuição da incerteza do volume da titulação V_T é de longe a maior, seguida da repetitividade. O procedimento de pesagem e a pureza do padrão de titulação mostram a mesma ordem de magnitude, enquanto que a incerteza na massa molar é ,mais uma vez, quase uma ordem de magnitude menor.

A2.6 Etapa 5: Reavaliar os componentes significativos

A contribuição de $V(T)$ é a maior. O volume de NaOH para titulação de KHP ($V(T)$) em si é afetado por quatro quantidades de influência: a repetitividade da transferência de volume, a calibração da bureta de pistão, a diferença entre a repetitividade da temperatura operacional e de calibração do volume transferido, a calibração da bureta de pistão, a diferença entre a temperatura operacional e de calibração da bureta e a repetitividade da detecção do ponto final. Verificando o tamanho de cada contribuição, a calibração é de longe a maior. Portanto esta contribuição precisa ser investigada mais profundamente.

Figura A2.9: Contribuição da incerteza na padronização de NaOH

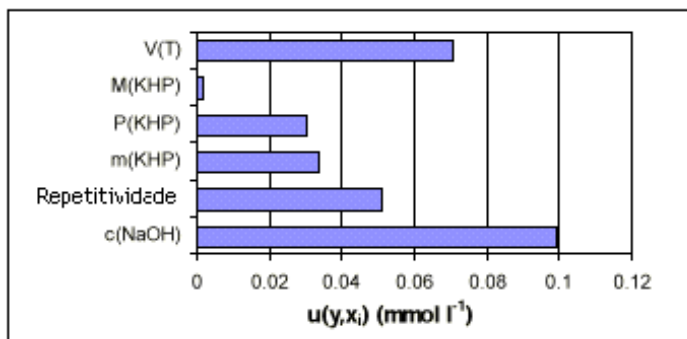


Tabela A2.3: Planilha de cálculo da incerteza de titulação

	A	B	C	D	E	F	G
1			Rep	m(KHP)	P(KHP)	M(KHP)	V(T)
2		Valor	1,0	0,3888	1,0	404,2212	18,64
3		Incerteza	0,0005	0,00013	0,00029	0,0038	0,013
4							
5	rep	1,0	1,0005	1,0	1,0	1,0	1,0
6	m(KHP)	0,3888	0,3888	0,38893	0,3888	0,3888	0,3888
7	P(KHP)	1,0	1,0	1,0	1,00029	1,0	1,0
8	M(KHP)	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2250	204,2212
9	V(T)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,64	18,653
10							
11	c(NaOH)	0,102136	0,102187	0,102170	0,102166	0,102134	0,102065
12	u(y,x _i)		0,000051	0,000034	0,000030	-0,000002	-0,000071
13	u(y) ² , u(y,x _i) ²	9,72 E-9	2,62 E-9	1,16 E-9	9 E-10	4 E-12	5,04 E-9
14							
15	u(c(NaOH))	0,000099					

Os valores dos parâmetros são dados na segunda linha de C2 a G2. Suas incertezas padrão são fornecidas na linha abaixo (C3-G3). A planilha copia os valores de C2-G2 na segunda coluna de B5 a B9. O resultado (c(NaOH)) utilizando estes valores é dado em B11. C5 mostra o valor da repetitividade de C2 mais sua incerteza dada em C3. O resultado do cálculo utilizando os valores C5-C9 é dado em C11. As colunas D e G seguem um procedimento semelhante. Os valores mostrados na linha 12 (C12-G12) são as diferenças da linha (C11-G11) menos o valor dado em B11. Na linha 13 (C13-G13) os valores da linha 12 (C12-G12) são elevados ao quadrado e somados para se obter os valores mostrados em B13. B15 dá a incerteza padrão combinada, que é a raiz quadrada de B13.

A incerteza padrão da calibração de $V(T)$ foi calculada a partir dos dados fornecidos pelo fabricante pressupondo uma distribuição triangular. A influência da escolha da forma da distribuição está mostrada na Tabela A2.4

De acordo com o Guia ISO 4.3.9 Nota 1:

“Para uma distribuição normal com média μ e desvio padrão σ , o intervalo $\mu \pm 3\sigma$ compreende aproximadamente 99,73 por cento da distribuição. Assim, se os limites superior e inferior a_+ e a_- definem limites de 99,73 por cento e não limites de 100 por cento, pode-se pressupor que X_i seja aproximadamente normalmente distribuído ao invés de se assumir que não há conhecimento específico sobre X_i [entre os limites], então $u^2(x_i) = a^2/9$. Comparativamente, a variação de uma distribuição retangular simétrica da metade da largura a é $a^2/3$... e a de uma distribuição triangular simétrica da metade da largura a é $a^2/6$... As magnitudes da variação das três distribuições são surpreendentemente semelhantes em vista das diferenças nas pressuposições nas quais são baseadas.”

Assim, a escolha da função de distribuição desta quantidade de influência tem pouco efeito sobre o valor da incerteza padrão combinada ($u_c(c_{NaOH})$) e é conveniente pressupor que é triangular.

A incerteza expandida $U(c_{NaOH})$ é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada por um fator de cobertura de 2.

$$U(c_{NaOH}) = 0,00010 \times 2 = 0,0002 \text{ mol L}^{-1}$$

Assim a concentração da solução de NaOH é **(0,1021 ± 0,0002) mol.L⁻¹**.

Tabela A2.4: Efeito de suposições de diferentes distribuições

Distribuição	fator	$u(V(T;cal))(\text{ml})$	$u(V(T))(\text{ml})$	$u_c(c_{NaOH})$
Retangular	$\sqrt{3}$	0,017	0,019	0,00011 mol.L ⁻¹
Triangular	$\sqrt{6}$	0,012	0,015	0,00009 mol.L ⁻¹
Normal Nota 1	$\sqrt{9}$	0,010	0,013	0,000085 mol.L ⁻¹

Nota 1: O fator de $\sqrt{9}$ provém do fator de 3 na Nota 1 do Guia ISO 4.3.9 (ver anterior para mais detalhes).

Exemplo A3: Uma Titulação Ácido/Base

Resumo

Objetivo

Uma solução de ácido clorídrico (HCl) é padronizada contra uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração conhecida.

Procedimento de medição

Uma solução de ácido clorídrico (HCl) é titulada contra uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), que foi padronizada contra o padrão de titulação ftalato ácido de potássio (KHP), para determinar sua concentração. As etapas do procedimento estão mostradas na Figura A3.1.

Mensurando:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \left[mol.L^{-1} \right]$$

onde os símbolos são fornecidos na Tabela A3 e o valor de 1000 é um fator de conversão de mL para litro.

Identificação das fontes de incerteza:

As fontes de incerteza relevantes estão mostradas na Figura A3.2.

Quantificação dos componentes de incerteza

A incerteza final é estimada como sendo 0,00016 mol.L⁻¹. A Tabela A3.1 resume os valores e suas incertezas; a Figura A3.3 mostra os valores diagramaticamente.

Figura A3.1: Procedimento de titulação

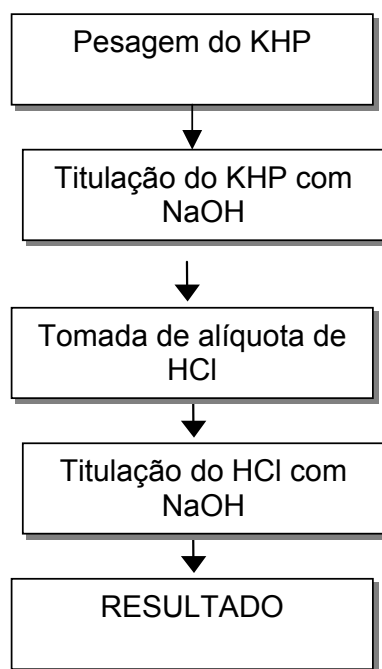


Figura A3.2: Diagrama de causa e efeito para titulação ácido-base

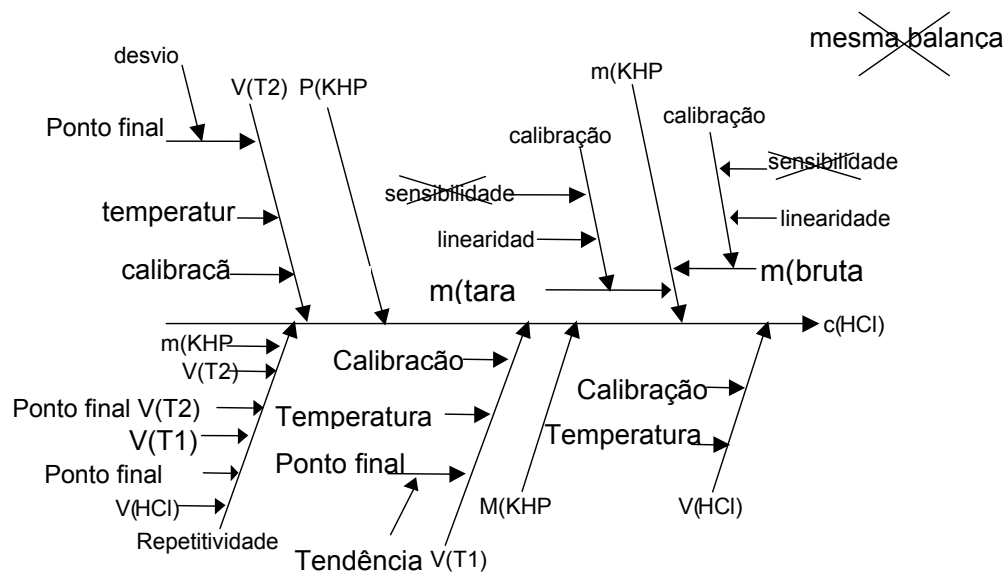
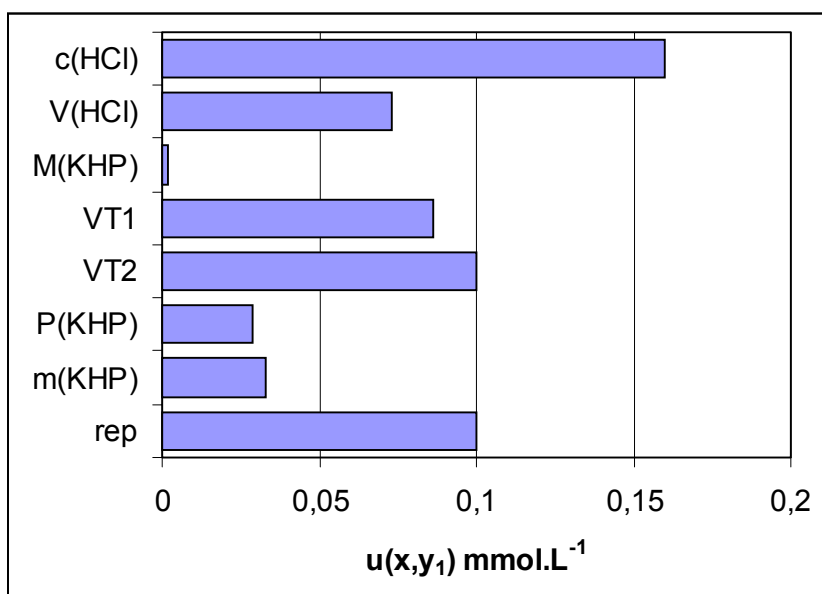


Tabela A3.1: Valores e incertezas da titulação ácido-base

	Descrição	Valor de x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
re_p	Repetitividade	1	0,001	0,001
m_{KHP}	Peso de KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
P_{KHP}	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	Volume de NaOH para titulação de HCl	14,89 mL	0,15 mL	0,0010
V_{T1}	Volume de NaOH para titulação de KHP	18,64 mL	0,016 mL	0,00086
M_{KHP}	Massa molar de KHP	204,2212 g.mol ⁻¹	0,0038 g.mol ⁻¹	0,000019
V_{HCL}	Aliquota de HCl para titulação de NaOH	15 mL	0,011 mL	0,00073
c_{HCL}	Concentração da solução de HCl	0,10139 mol.L ⁻¹	0,00016 mol.L ⁻¹	0,0016

Figura A3.3: Contribuições de incerteza na titulação ácido-base



Os valores de $u(y, x_1) = (\partial y / \partial x_1) \cdot u(x_i)$ são retirados da Tabela A3.3

Exemplo A3: Uma titulação de ácido/base. Discussão detalhada

A3.1 Introdução

Este exemplo examina uma seqüência de experimentos para determinar a concentração de uma solução de ácido clorídrico (HCl). Além disso, são destacados diversos aspectos especiais da técnica de titulação. O HCl é titulado contra solução de hidróxido de sódio (NaOH), que foi recentemente padronizada com ftalato ácido de potássio (KHP). Como no exemplo anterior (A2), pressupõe-se que a concentração de HCl é considerada como sendo da ordem de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e que o ponto final da titulação é determinado por um sistema automático de titulação utilizando a forma da curva de pH. Esta avaliação dá a incerteza da medição em termos da unidade SI de medição.

A3.2 Etapa 1: Especificação

Uma descrição detalhada do procedimento de medição é dada na primeira etapa, compreendendo uma enumeração das etapas de medição e uma expressão matemática do mensurando.

Procedimento

A determinação da concentração da solução de HCl consiste das seguintes etapas (Ver também Figura A3.4):

- i) O padrão de titulação ftalato ácido de potássio é seco para garantir a pureza expressa no certificado do fornecedor. Aproximadamente 0,388 g do padrão seco é então pesado para obter-se um volume de titulação de 19 mL de NaOH.
- ii) O padrão de titulação KHP é dissolvido com $\approx 50 \text{ mL}$ de água desionizada e então titulado utilizando-se a solução de NaOH. Um sistema de titulação controla automaticamente a adição de NaOH e faz uma amostragem da curva de pH. O ponto final é avaliado a partir da forma da curva registrada.
- iii) 15 mL da solução de HCl são transferidos por meio de uma pipeta volumétrica. A solução de HCl é diluída em água desionizada para dar $\approx 50 \text{ mL}$ de solução no recipiente de titulação.
- iv) o mesmo titulador automático realiza a medição da solução de HCl

Cálculo:

O mensurando é a concentração da solução de HCl, c_{HCl} . Ela depende da massa de KHP, sua pureza, seu peso molecular, os volumes de NaOH no ponto final das duas titulações e da alíquota de HCl:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \left[\text{mol.L}^{-1} \right]$$

onde

- c_{HCl} : concentração da solução de HCl [mol.L^{-1}]
 1000 : fator de conversão [mL] para [L]
 m_{KHP} : massa de KHP retirada [g]
 P_{KHP} : pureza de KHP dada como fração de massa
 V_{T2} : volume da solução de NaOH para titular HCl [mL]
 V_{T1} : volume da solução de NaOH para titular KHP [mL]
 M_{KHP} : massa molar de KHP [g.mol^{-1}]
 V_{HCl} : volume de HCl titulado com solução de NaOH [mL]

Figura A3.4: Determinação da concentração de uma solução de HCl

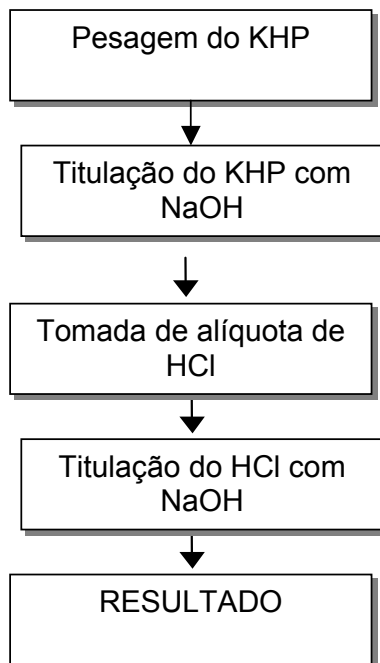
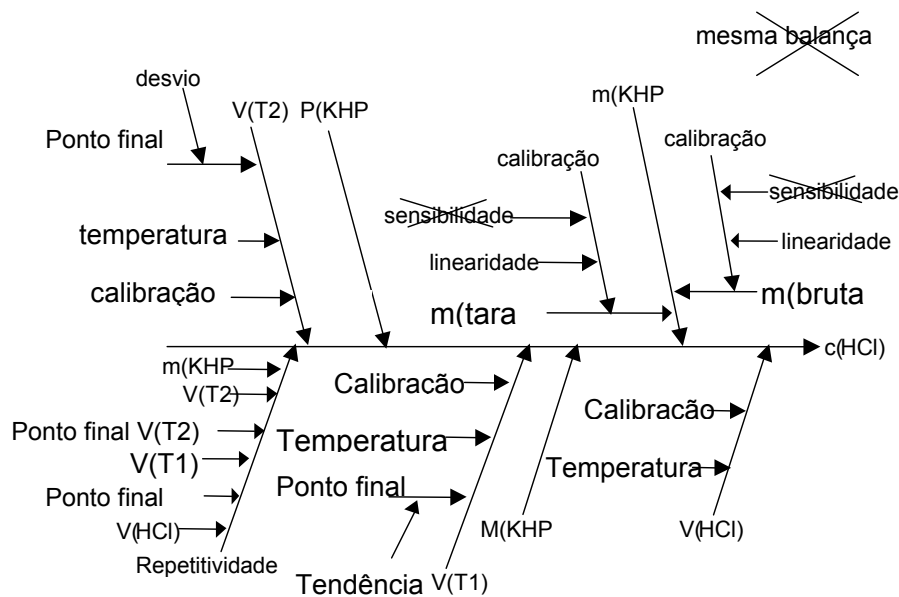


Figura A3.5: Diagrama final de causa e efeito



A3.3 Etapa 2: Identificando e analisando as fontes de incerteza

As diferentes fontes de incerteza e suas influências sobre o mensurando são melhor analisadas visualizando-as primeiramente em um diagrama de causa e efeito (Figura A3.5).

Como a estimativa de repetitividade está disponível nos estudos de validação para o procedimento como um todo, não há necessidade de considerar todas as contribuições de repetitividade individualmente. Estas estão

portanto agrupadas em uma contribuição (apresentadas no diagrama revisado de causa e efeito na Figura A3.5).

As influências nos parâmetros V_{T2} , V_{T1} , m_{KHP} , P_{KHP} e M_{KHP} foram examinadas extensivamente no exemplo anterior, portanto, somente as novas quantidades de influência de V_{HCl} serão tratadas mais detalhadamente nesta seção.

Volume V_{HCl}

15 mL da solução de HCl investigada serão transferidos por meio de uma pipeta volumétrica. O volume transferido do HCl da pipeta está sujeito às mesmas três fontes de incerteza que todos os instrumentos de medição volumétrica.

1. A variabilidade ou repetitividade do volume transferido
2. A incerteza no volume apresentado da pipeta
3. Temperatura da solução diferente da temperatura de calibração da pipeta.

A3.4 Etapa 3: Quantificando os componentes da incerteza

O objetivo desta etapa é quantificar cada fonte de incerteza analisada na etapa 2. A quantificação das ramificações, ou melhor, dos diferentes componentes foi descrita detalhadamente nos dois exemplos anteriores. Portanto, somente um resumo para cada uma das diferentes contribuições será fornecido.

Repetitividade

A validação do método mostra uma repetitividade para a determinação de 0,1% (como % DPR). Este valor pode ser utilizado diretamente para o cálculo da incerteza padrão combinada associada aos diferentes termos de repetitividade.

Massa m_{KHP}

Calibração/linearidade: O fabricante da balança declara como sendo de $\pm 0,15$ mg a contribuição da linearidade. Este valor representa a diferença máxima entre a massa real no recipiente e a leitura da balança. Assume-se que a contribuição de linearidade apresente uma distribuição retangular, sendo convertida para uma incerteza padrão:

$$\frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,087 \text{ mg}$$

A contribuição para a linearidade tem de ser considerada duas vezes, uma vez para a tara e uma vez para a massa bruta, levando a uma incerteza $u(m_{KHP})$ de

$$\begin{aligned} u(m_{KHP}) &= \sqrt{2 \times (0,087)^2} \\ \Rightarrow u(m_{KHP}) &= 0,12 \text{ mg} \end{aligned}$$

NOTA 1: A contribuição é aplicada duas vezes porque não são feitas suposições quanto à forma da não-linearidade. A não-linearidade é, dessa maneira, tratada como um efeito sistemático em cada pesagem, que varia aleatoriamente em magnitude ao longo da faixa da medição.

NOTA 2: A correção do empuxo não é considerada porque todos os resultados de pesagens são expressos em bases convencionais para pesagem no ar [H.19]. As demais incertezas são pequenas demais para serem consideradas. Consultar Nota 1 no Apêndice G.

P(KHP)

$P(KHP)$ é dada no certificado do fornecedor como $100\% \pm 0,05\%$. A incerteza expressa é assumida como uma distribuição retangular, então a incerteza padrão $u(P_{KHP})$ é

$$u(P_{KHP}) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,00029$$

V(T2)

i) *Calibração:* Valor dado pelo fabricante ($\pm 0,03$ mL) e assumida uma distribuição triangular $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ mL.

ii) *Temperatura:* A variação de temperatura possível está dentro dos limites de $\pm 4^\circ\text{C}$ e assumida uma distribuição retangular

$$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,007 \text{ mL.}$$

iii) *Tendência da detecção do ponto final:* Uma tendência entre o ponto final determinado e o ponto de equivalência devido ao CO_2 atmosférico pode ser evitada realizando a titulação sob atmosfera de Argônio. Não é feita qualquer consideração quanto à incerteza.

V_{T2} é expresso como sendo 14,89 mL, e combinando as duas contribuições à incerteza $u(V_{T2})$ do volume V_{T2} temos um valor de

$$u(V_{T2}) = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = 0,014 \text{ mL}$$

Volume V_{T1}

Todas as contribuições, exceto a da temperatura são as mesmas que para V_{T2}

i) *Calibração:* $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ mL

ii) *Temperatura:* O volume aproximado para a titulação de 0,3888 g KHP é 19 mL NaOH, portanto, sua contribuição à incerteza é $19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,009$ mL.

iii) *Tendência:* Desprezível

V_{T1} é expresso como sendo 18,64 mL com uma incerteza padrão $u(V_{T1})$ de

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = 0,015 \text{ mL}$$

Massa molar M_{KHP}

Pesos atômicos e incertezas (de tabelas IUPAC vigentes) para os elementos constituintes de KHP ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) são:

Elemento	Peso atômico	Incerteza Expressa	Incerteza padrão
C	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

A incerteza padrão é encontrada, para cada elemento, tratando a incerteza expressa IUPAC como formadora dos limites de uma distribuição retangular. A incerteza padrão correspondente é portanto obtida dividindo esses valores por $\sqrt{3}$.

A massa molar M_{KHP} para o KHP e sua incerteza $u(M_{KHP})$ são, respectivamente:

$$M_{KHP} = 8 \times 12,0107 + 5 \times 1,00794 + 4 \times 15,9994 + 39,0983$$

$$= 204,2212 \text{ g mol}^{-1}$$

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{(8 \times 0,00046)^2 + (5 \times 0,00004)^2 + (4 \times 0,00017)^2 + 0,000058^2}$$

$$\Rightarrow u(M_{KHP}) = 0,0038 \text{ g mol}^{-1}$$

NOTA: As contribuições de único átomo não são independentes. A incerteza para a contribuição do átomo é portanto calculada multiplicando-se a incerteza padrão do peso atômico pelo número de átomos.

Volume V_{HCl}

i) *Calibração*: Incerteza expressa pelo fabricante para uma pipeta de 15 mL como sendo de $\pm 0,02$ mL e assumida uma distribuição triangular: $0,02/\sqrt{6} = 0,008$ mL.

ii) *Temperatura*: A temperatura do laboratório está dentro dos limites de $\pm 4^\circ\text{C}$. Utilizando uma distribuição retangular de temperatura, temos uma incerteza padrão de $15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,007$ mL.

Combinando essas contribuições temos

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,008^2 + 0,007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = 0,01 \text{ mL}$$

Tabela A3.2: Valores e incertezas de titulação ácido-base (procedimento de 2 etapas)

	Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
rep	Repetitividade	1	0,001	0,001
m_{KHP}	Massa de KHP	0,3888 g	0,00012 g	0,00031
P_{KHP}	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	Volume de NaOH para titulação de HCl	14,89 mL	0,014 mL	0,00094
V_{T1}	Volume de NaOH para titulação de KHP	18,64 mL	0,015 mL	0,00080
M_{KHP}	Massa molar de KHP	204,2212 g.mol ⁻¹	0,0038 g.mol ⁻¹	0,000019
V_{HCL}	Alíquota de HCl para titulação de NaOH	15 mL	0,011 mL	0,00073

A3.5 Etapa 4: Calculando a incerteza padrão combinada

c_{HCl} é dado por

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \left[mol.L^{-1} \right]$$

NOTA: A estimativa da repetitividade é, neste exemplo, tratada como um efeito relativo; a equação completa do modelo é portanto

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \times rep$$

Todos os valores intermediários do experimento de duas etapas e suas incertezas padrão estão reunidas na Tabela A3.2. Utilizando esses valores:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0 \times 14,89}{18,64 \times 204,2212 \times 15} \times 1 = 0,10139 \text{ mol.L}^{-1}$$

As incertezas associadas com cada componente são combinadas desta maneira:

$$\frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2}$$

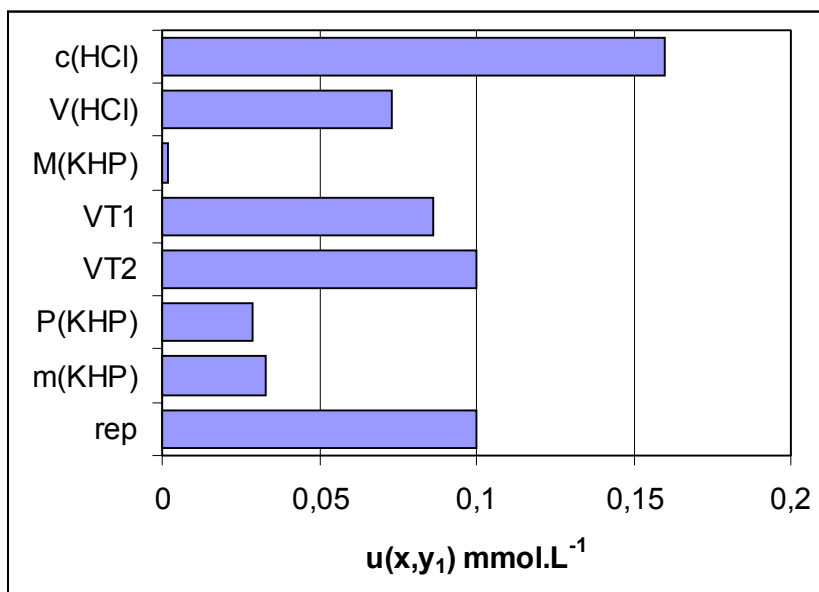
$$= \sqrt{0,00031^2 + 0,00029^2 + 0,00094^2 + 0,00080^2 + 0,000019^2 + 0,00073^2 + 0,001^2} = 0,0018$$

$$\Rightarrow uc(c_{HCl}) = c_{HCl} \times 0,0018 = 0,00018 \text{ mol.L}^{-1}$$

Um método utilizando planilha de cálculo (ver Apêndice E) pode ser usado para simplificar o cálculo da incerteza padrão combinada acima. A planilha preenchida com os valores apropriados está apresentada na Tabela A3.3, com uma explicação.

Os tamanhos das diferentes contribuições podem ser comparados utilizando um histograma. A Figura A3.6 mostra os valores das contribuições $|u(y, x_i)|$ da Tabela A3.3.

Figura A3.6: Incertezas na titulação ácido-base



A incerteza expandida $U(c_{HCl})$ é calculada multiplicando- a incerteza padrão combinada por um fator de abrangência de 2:

$$U(c_{HCl}) = 0,00018 \times 2 = 0,0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

A concentração da solução de HCl é:

$$(0,1014 \pm 0,0004) \text{ mol.L}^{-1}$$

Tabela A3.3: Titulação ácido-base –planilha de cálculo da incerteza

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			rep	m(KHP)	P(KHP)	V(T2)	V(T1)	M(KHP)	V(HCl)
2		valor	1,0	0,3888	1,0	14,89	18,64	204,2212	15
3		Incerteza	0,001	0,00012	0,00029	0,014	0,015	0,0038	0,011
4									
5	rep	1,0	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	m(KHP)	0,3888	0,3888	0,38892	0,3888	0,3888	0,3888	0,3888	0,3888
7	P(KHP)	1,0	1,0	1,0	1,00029	1,0	1,0	1,0	1,0
8	V(T2)	14,89	14,89	14,89	14,89	14,904	14,89	14,89	14,89
9	V(T1)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,64	18,655	18,64	18,64
10	M(KHP)	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212
11	V(HCl)	15	15	15	15	15	15	15	15,011
12									
13	c(HCl)	0,101387	0,101489	0,101418	0,101417	0,101482	0,101306	0,101385	0,101313
14	u(y, x _i)		0,000101	0,000031	0,000029	0,000095	-0,000082	-0,000019	-,000074
15	u(y) ² , u(y, x _i) ²	3,34E-8	1,03E-8	9,79E-10	8,64E-10	9,09E-9	6,65E-9	3,56E-12	5,52E-9
16									
17	u(c(HCl))	0,00018							

Os valores dos parâmetros estão na segunda linha de C2 a I2. Suas incertezas padrão estão na linha abaixo (C3-I3). A planilha copia os valores de C2 a I2 para a segunda coluna de B5 a B11. O resultado (c(HCl)) utilizando esses valores está em B13. C5 mostra o valor da repetitividade dado em C2 mais sua incerteza dada em C3. O resultado do cálculo utilizando os valores C5 a C11 está em C13. As colunas D a I seguem um procedimento semelhante. Os valores apresentados na linha 14 (C14-I14) são as diferenças da linha (C13-H13) menos o valor apresentado em B13. Na linha 15 (C15-I15) os valores da linha 14 (C14-I14) são elevados ao quadrado e somados para darem o valor apresentado em B15. B17 dá a incerteza padrão combinada, que é a raiz quadrada de B15.

A3.6 Aspectos especiais do exemplo de titulação

Três aspectos especiais do experimento de titulação serão tratados nesta segunda parte do exemplo. É interessante notar quais mudanças de efeito na organização do experimento ou na implementação da titulação afetariam o resultado final e a sua incerteza padrão combinada.

Influência de uma temperatura média de 25°C do ambiente

Em análises de rotina, os químicos analíticos raramente corrigem o efeito sistemático da temperatura no laboratório sobre o volume. Esta questão considera a incerteza introduzida pelas correções exigidas.

Os instrumentos de medição volumétrica são calibrados a uma temperatura de 20°C. Mas raramente algum laboratório analítico possui um controlador de temperatura para manter a temperatura do ambiente àquele nível. Para fins de ilustração, considere a correção para uma temperatura média do ambiente de 25°C.

O resultado analítico final é calculado utilizando os volumes corrigidos e não os volumes calibrados a 20°C. Um volume é corrigido para o efeito da temperatura de acordo com

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

onde

V' : volume real à temperatura média T

V : volume calibrado a 20°C

α : coeficiente de expansão de uma solução aquosa [°C⁻¹]

T : temperatura observada no laboratório [°C]

A equação do mensurando deve ser reescrita:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{HCl}}$$

Incluindo os termos de correção da temperatura temos:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{HCl}} \\ = \left(\frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \times \left(\frac{V_{T2} [1 - \alpha (T - 20)]}{V_{T1} [1 - \alpha (T - 20)] \cdot V_{HCl} [1 - \alpha (T - 20)]} \right)$$

Esta expressão pode ser simplificada pressupondo que a temperatura média T e o coeficiente de expansão de uma solução aquosa α são os mesmos para todos os três volumes

$$c_{HCl} = \left(\frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \times \left(\frac{V_{T2}}{V_{T1} \cdot V_{HCl} \cdot [1 - \alpha (T - 20)]} \right)$$

Isto dá um resultado ligeiramente diferente para a concentração de HCl a 20°C:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0 \times 14,89}{204,2236 \times 19,64 \times 15 \times [1 - 2,1 \times 10^{-4} (25 - 20)]} = 0,10149 \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor ainda está dentro da faixa dada pela incerteza padrão combinada do resultado, a uma temperatura média de 20°C, portanto, o resultado não é afetado significativamente. Tampouco a mudança afeta a avaliação da incerteza padrão combinada, porque a variação de $\pm 4^\circ\text{C}$ da temperatura média de 25°C do ambiente ainda é assumida.

Detecção visual do ponto final

Uma tendência é introduzida se o indicador fenolftaleína for usado para detecção visual do ponto final, em vez de um sistema automático de titulação obtendo o ponto de equivalência da curva de pH. A mudança de cor, de transparente para vermelho/roxo, ocorre entre pH 8,2 e 9,8 levando a um volume excedente, introduzindo uma tendência comparado à detecção do ponto final empregando um medidor de pH. Investigações mostraram que o volume excedente está em torno de 0,05 mL com uma incerteza padrão para a detecção visual do ponto final de aproximadamente 0,03 mL. A tendência proveniente do volume excedente tem de ser levado em consideração no cálculo do resultado final. O volume real para a detecção visual do ponto final é dado por

$$V_{T1;Ind} = V_{T1} + V_{Excedente}$$

onde

$V_{T1;Ind}$: volume de uma detecção visual de ponto final

V_{T1} : volume no ponto de equivalência

$V_{Excedente}$: volume excedente necessário para mudar a cor da fenolftaleína

A correção de volume expressa acima leva às seguintes mudanças na equação do mensurando

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot (V_{T2;Ind} - V_{Excesso})}{M_{KHP} \cdot (V_{T1;Ind} - V_{Excesso}) \cdot V_{HCl}}$$

As incertezas padrão $u(V_{T2})$ e $u(V_{T1})$ têm de ser recalculadas utilizando a incerteza padrão da detecção visual do ponto final como o componente de incerteza da repetitividade da detecção do ponto final.

$$u(V_{T1}) = u(V_{T1;Ind} - V_{Excesso})$$

$$= \sqrt{0,004^2 + 0,012^2 + 0,009^2 + 0,03^2} = 0,034 \text{ mL}$$

$$u(V_{T2}) = u(V_{T2;Ind} - V_{Excesso})$$

$$= \sqrt{0,004^2 + 0,012^2 + 0,007^2 + 0,03^2} = 0,033 \text{ mL}$$

A incerteza padrão combinada

$$u_c(c_{HCl}) = 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

É consideravelmente maior do que a anterior.

Determinação tripla para se obter o resultado final

O experimento de duas etapas é realizado três vezes para obter o resultado final. Espera-se que a determinação tripla reduza a contribuição advinda da repetitividade, e desta forma reduza a incerteza total.

Como foi mostrado na primeira parte deste exemplo, todas as variações corrida-a-corrida são combinadas a um único componente, o que representa a repetitividade experimental total como está mostrado no diagrama de causa e efeito (Figura A3.5).

Os componentes de incerteza estão quantificados da seguinte maneira:

Massa m_{KHP}

Linearidade:

$$0,15 / \sqrt{3} = 0,087 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times 0,87^2} = 0,12 \text{ mg}$$

Pureza P_{KHP}

$$\text{Pureza: } 0,0005 / \sqrt{3} = 0,00029$$

Volume V_{T2}

calibração: $0,03 / \sqrt{6} = 0,012 \text{ mL}$

temperatura:

$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,007 \text{ mL}$

$\Rightarrow u(V_{T2}) = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2} = 0,014 \text{ mL}$

Repetitividade

O registro de qualidade da determinação tripla mostra um desvio padrão médio, a longo prazo, de 0,001 (como DPR). Não é recomendado utilizar o desvio padrão real obtido a partir das três determinações porque este valor tem em si uma incerteza de 52%. O desvio padrão de 0,001 é dividido pela raiz quadrada de 3 ($\sqrt{3}$) para obter a incerteza padrão da determinação tripla (três medições independentes)

$\text{Re } p = 0,001 / \sqrt{3} = 0,00058 \text{ (como RSD) DPR}$

Volume V_{HCl}

calibração: $0,02 / \sqrt{6} = 0,008 \text{ mL}$

temperatura:

$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,007 \text{ mL}$

$\Rightarrow u(V_{HCl}) = \sqrt{0,008^2 + 0,007^2} = 0,01 \text{ mL}$

Massa molar M_{KHP}

$u(M_{KHP}) = 0,0038 \text{ g.mol}^{-1}$

Volume V_{T1}

calibração: $0,03 / \sqrt{6} = 0,02 \text{ mL}$

temperatura:

$19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0,009 \text{ mL}$

$\Rightarrow u(V_{T1}) = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2} = 0,015 \text{ mL}$

Todos os valores dos componentes da incerteza estão resumidos na Tabela A3.4. A incerteza padrão combinada é $0,00016 \text{ mol.L}^{-1}$, que é uma redução bastante modesta devido à determinação tripla. A comparação das contribuições de incerteza no histograma, mostrada na Figura A3.7, destaca algumas das razões para esse resultado. Embora a contribuição da repetitividade seja bastante reduzida, as contribuições de incerteza volumétrica permanecem, limitando a melhora.

Figura A3.7: Valores e incertezas de titulação ácido-base repetidas

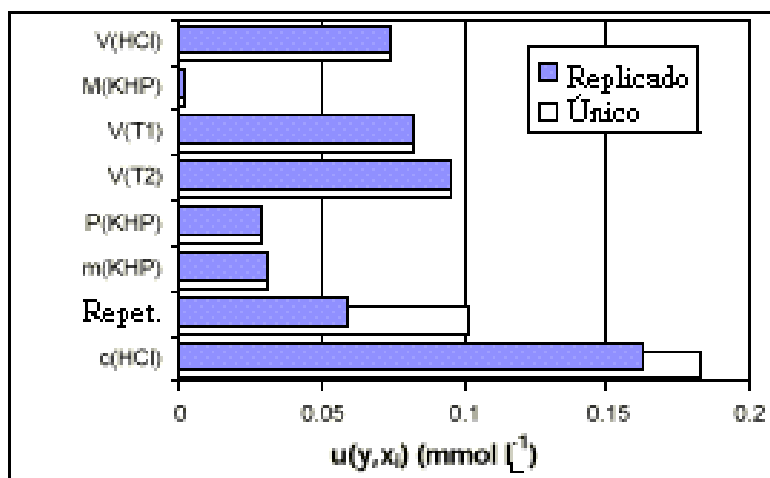


Tabela A3.4: Valores e incertezas da titulação ácido-base repetidas

	Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
Re_p	Repetitividade da determinação	1,0	0,00058	0,00058
m_{KHP}	Massa de KHP	0,3888 g	0,00013 g	0,00033
P_{KHP}	Pureza de KHP	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	Volume de NaOH para titulação de HCl	14,90 mL	0,014 mL	0,00094
V_{T1}	Volume de NaOH para titulação de KHP	18,65 ml	0,015 ml	0,0008
M_{KHP}	Massa molar de KHP	204,2212 g.mol ⁻¹	0,0038 g.mol ⁻¹	0,000019
V_{HCl}	Alíquota de HCl para titulação de NaOH	15 ml	0,01 ml	0,00067

**Exemplo A4: Estimativa de Incerteza decorrente de Estudos Internos de Validação .
Determinação de Pesticidas Organofosforados em Pães.**

Resumo

Objetivo

A quantidade de resíduos de pesticida organofosforado nos pães é determinada empregando-se uma extração e um procedimento de CG.

Procedimento de medição

Os estágios necessários para se determinar a quantidade de resíduos de pesticida organofosforado estão apresentados na Figura A4.1

Mensurando:

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{amostra}} \cdot F_{hom} \cdot 10^6 \text{ mg kg}^{-1}$$

onde

P_{op} : Nível de pesticida na amostra [mg.kg^{-1}]

I_{op} : Intensidade do pico do extrato da amostra

C_{ref} : Concentração de massa do padrão de referência [$\mu\text{g.mL}^{-1}$]

V_{op} : Volume final do extrato [mL]

10^6 : Fator de conversão de [g.g^{-1}] para [mg.kg^{-1}]

I_{ref} : Intensidade do pico do padrão de referência

Rec : Recuperação

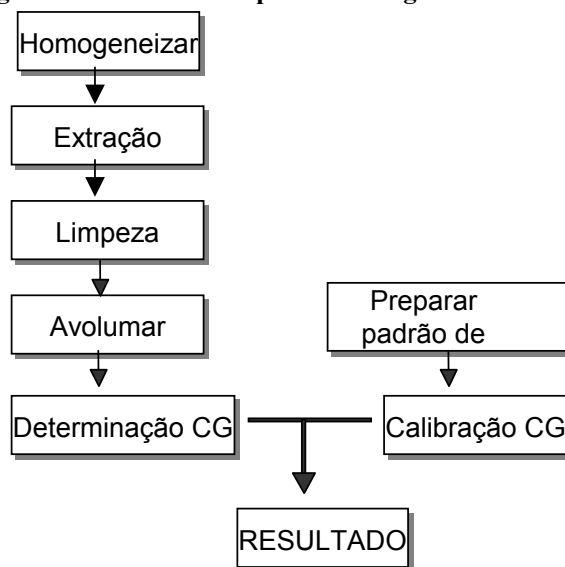
$M_{amostra}$: Massa da sub-amostra investigada [g]

F_{hom} : Fator de correção para heterogeneidade

Identificação das fontes de incerteza:

As fontes de incerteza relevantes estão apresentadas no diagrama de causa e efeito na Figura A4.2.

Figura A4.1: Análise de pesticidas organofosforados



Quantificação dos componentes de incerteza:

Com base nos dados de validação intralaboratoriais, as três principais contribuições estão enumeradas na Tabela A4.1 e apresentadas diagramaticamente na Figura A4.3 (valores da Tabela A4.5).

Tabela A4.1: Incertezas em análise de pesticida

Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$	Comentários
Repetitividade (1)	1,0	0,27	0,27	Baseado em testes duplicados de diferentes tipos de amostras
Tendência (Rec) (2)	0,9	0,043	0,048	Amostras adicionadas
Outras fontes (3) (Homogeneidade)	1,0	0,2	0,2	Estimativa baseada em suposições do modelo
$U(P_{op})/P_{op}$	--	--	0,34	Incerteza padrão relativa

Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ são tirados da Tabela A4.5

Figura A4.2: Fontes de incerteza em análise de pesticida

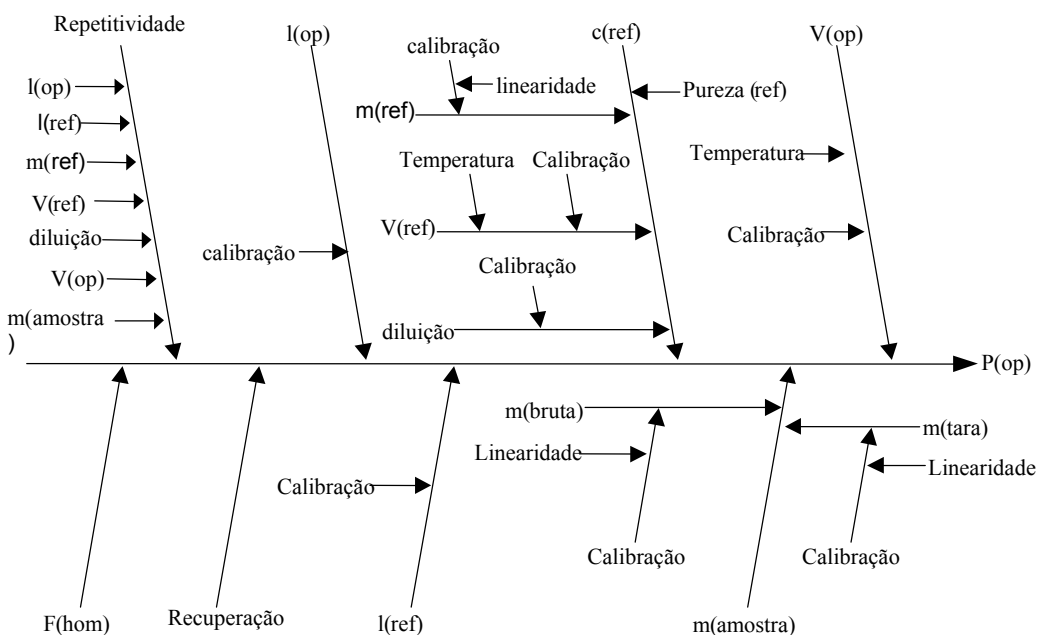
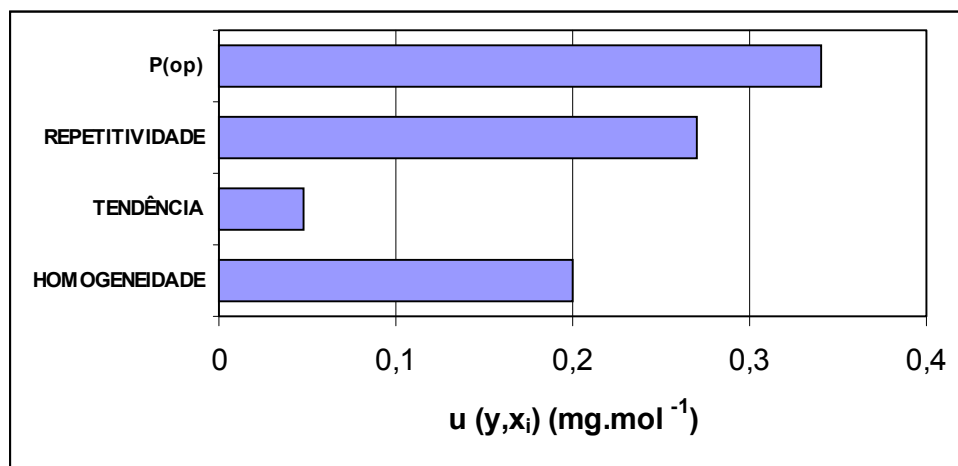


Figura A4.3: Incertezas em análise de pesticida



Determinação de Pesticidas Organofosforados em Pães. Discussão detalhada

A4.1 Introdução

Este exemplo ilustra o modo pelo qual os dados de validação intralaboratoriais podem ser usados para quantificar a incerteza da medição. O objetivo da medição é determinar a quantidade de um resíduo de pesticida organofosforado em pães. O esquema de validação e os experimentos estabelecem rastreabilidade através de medições em amostras *adicionadas*. Assume-se que a incerteza decorrente de qualquer diferença em resposta da medição do *adicionado* e do analito na amostra é pequena se comparada à incerteza total no resultado.

A4.2 Etapa 1: Especificação

A especificação do mensurando para métodos analíticos mais extensos é melhor realizada através de uma descrição mais completa dos diferentes estágios do método analítico e pela equação do mensurando.

Procedimento

O procedimento de medição está ilustrado esquematicamente na Figura A4.4. Os estágios individuais são:

- i) Homogeneização: A amostra completa é dividida em pequenos fragmentos (aproximadamente 2 cm), uma seleção aleatória é feita com cerca de 15 destes, e a sub-amostra é homogeneizada. Onde houver suspeita de extrema heterogeneidade, é usada uma amostragem proporcional antes da mistura.
- ii) A pesagem da sub-amostragem para análise dá a massa $m_{amostra}$
- iii) Extração: Extração quantitativa do analito com solvente orgânico, decantando e secando através de uma coluna de sulfato de sódio, e concentração do extrato usando um aparelho Kuderna-Danish.
- iv) Extração líquido-líquido:
- v) Partição líquida acetonitrila/hexano, lavando o extrato de acetonitrila com hexano, secando a camada de hexano através de uma coluna de sulfato de sódio.
- vi) Concentração do extrato lavado com corrente de gás, até próximo a secura.
- vii) Diluição ao volume padrão V_{op} (aproximadamente 2 ml) em um tubo graduado de 10 ml.
- viii) Medição: Injeção e medição CG de 5 μL de extrato de amostra para dar a intensidade pico I_{op} .
- ix) Preparação de um padrão de aproximadamente 5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (concentração de massa real C_{ref}).
- x) Calibração CG utilizando o padrão preparado e injeção e medição CG de 5 μL do padrão para dar uma intensidade pico de referência I_{ref} .

Cálculo

A concentração de massa C_{op} na amostra final é dada por

$$c_{op} = c_{ref} \cdot \frac{I_{op}}{I_{ref}} \quad \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

e a estimativa P_{op} do nível de pesticida na amostra (em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) é dada por

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{\text{Rec} \cdot m_{amostra}} \cdot 10^6 \quad \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ou, substituindo para c_{op} ,

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot \text{Rec} \cdot m_{amostra}} \cdot 10^6 \quad \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

onde

P_o : Nível de pesticida na amostra [mg.kg^{-1}]

I_{op}

: Intensidade do pico do extrato da amostra

C_r : Concentração de massa do padrão de referência

ef [$\mu\text{g. mL}^{-1}$]

V_o : Volume final do extrato [mL]

10^6

: Fator de conversão de [g.g^{-1}] para [mg.kg^{-1}]

I_{ref} : Intensidade do pico do padrão de referência

Re : Recuperação

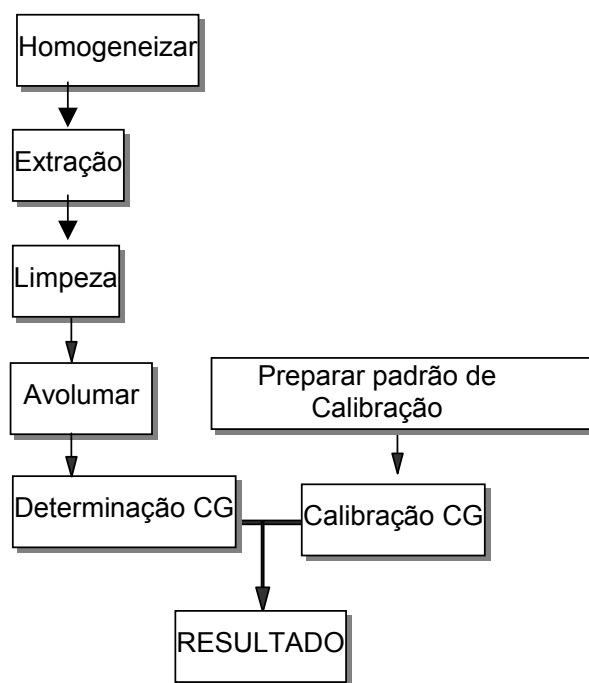
c

m_a : Massa da sub-amostra investigada [g]

mos

tra

Figura A4.4: Análise de pesticidas organofosforados.



Escopo

O método analítico é aplicável a uma pequena extensão de pesticidas quimicamente semelhantes a níveis entre 0,01 e 2 mg.kg^{-1} , tendo como matriz diferentes tipos de pães

A4.3 Etapa 2: Identificando e analisando fontes de incerteza

A identificação de todas as fontes de incerteza relevantes para um procedimento analítico tão complexo é melhor feita esboçando-se um diagrama de causa e efeito. Os parâmetros na equação do mensurando estão representados pelas ramificações principais do diagrama. Fatores adicionais são acrescentados ao diagrama,

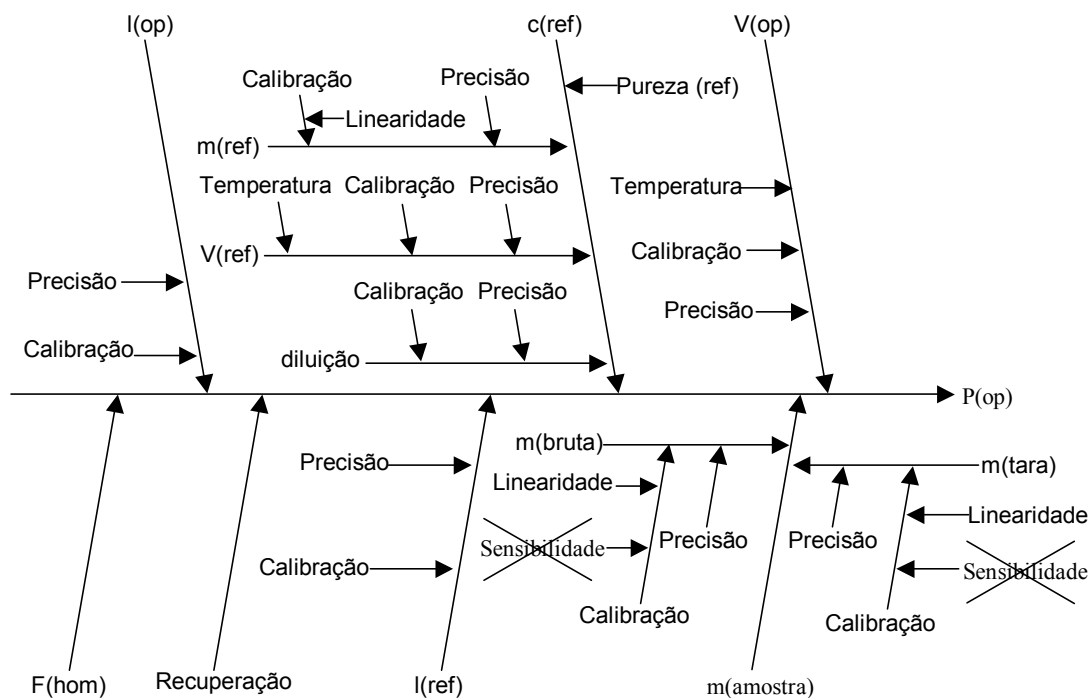
considerando cada etapa no procedimento analítico (A4.2), até os fatores contribuintes se tornarem suficientemente remotos.

A heterogeneidade da amostra não é um parâmetro na equação original do mensurando, mas parece um efeito significativo no procedimento analítico. Uma nova ramificação, $F(\text{hom})$, representando a heterogeneidade da amostra é assim acrescentada ao diagrama de causa e efeito (Figura A4.5).

Finalmente, a ramificação de incerteza decorrente da heterogeneidade da amostra tem de ser incluída no cálculo do mensurando. Para mostrar claramente o efeito das incertezas decorrentes daquela fonte, é útil escrever

$$P_{op} = F_{\text{hom}} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{\text{ref}} \cdot V_{op}}{I_{\text{ref}} \cdot \text{Rec} \cdot m_{\text{amostra}}} \cdot 10^6 \text{ [mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

Figura A4.5: Diagrama de causa e efeito com ramificação principal acrescentada para heterogeneidade da amostra



onde F_{hom} é o fator de correção assumido como sendo igual a um no cálculo original. Isto torna claro que as incertezas no fator de correção devem ser incluídas na estimativa da incerteza total. A expressão final também mostra como a incerteza se aplicará.

NOTA: Fatores de correção: Esta abordagem é bastante geral, e pode ser muito valiosa para se destacar assunções ocultas. Em princípio, toda medição tem associados a si tais fatores de correção, que normalmente são assumidos como iguais a um. Por exemplo, a incerteza em C_{op} pode ser expressa como uma incerteza padronizada para C_{op} , ou como a incerteza padronizada que representa a incerteza num fator de correção. No último caso, o valor é igualmente a incerteza para C_{op} expressa como um desvio padrão relativo.

A4.4 Etapa 3: Quantificando componentes de incerteza

De acordo com a seção 7.7, a quantificação dos diferentes componentes de incerteza utiliza dados dos estudos intralaboratoriais de desenvolvimento e validação:

- A melhor estimativa disponível da variação corrida a corrida total do processo analítico
- A melhor estimativa possível da tendência total (*Rec*) e sua incerteza.
- Quantificação de quaisquer incertezas associadas a efeitos levados em conta de forma incompleta para os estudos de desempenho total.

Alguma redistribuição no diagrama de causa e efeito é útil para tornar mais clara a relação e cobertura desses dados de entrada (Figura A4.6).

NOTA: Em uso normal, as amostras são corridas em pequenas bateladas, cada batelada incluindo um conjunto de calibração, uma amostra de verificação de recuperação para controlar a tendência e duplicata aleatória para verificar a precisão. É adotada uma ação corretiva se essas verificações mostrarem divergências significativas em relação ao desempenho constatado durante a validação. Esse CQ básico preenche as principais exigências para uso dos dados de validação em estimativa de incerteza para ensaios de rotina.

Depois de inserir o efeito extra de ‘Repetitividade’ no diagrama de causa e efeito, o modelo para calcular P_{op} se torna

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec m_{amostra}} \cdot 10^6 \cdot F_{Rep} \text{ mg} \cdot kg^{-1}$$

Isto é, a repetitividade é tratada como um fator multiplicativo F_{Rep} como a homogeneidade. Esta forma é escolhida por conveniência de cálculo, como veremos abaixo.

Figura A4.6: Diagrama de causa e efeito após redistribuição para acomodar os dados do estudo de validação

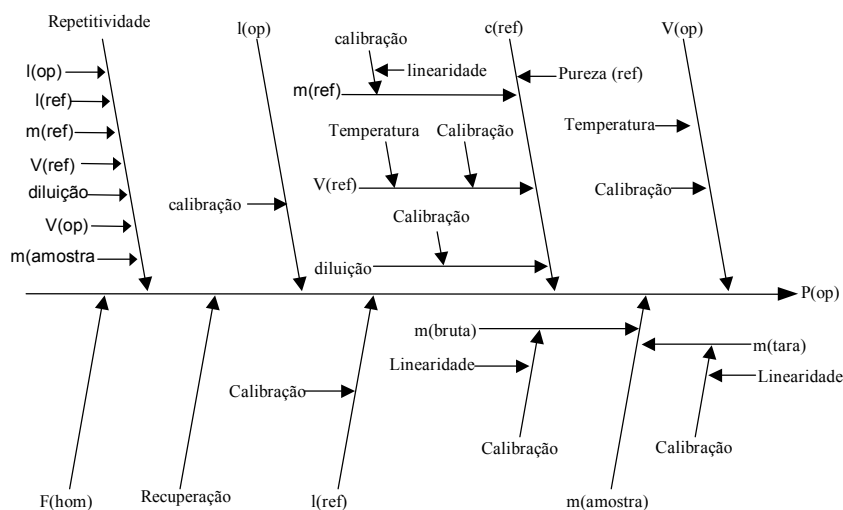


Tabela A4.2: Resultados de análise duplicada de pesticida

Resíduo	D1 [mg kg ⁻¹]	D2 [mg kg ⁻¹]	Média [mg kg ⁻¹]	Diferença D1-D2	Diferença/ média
Malathion	1,30	1,30	1,30	0,00	0,000
Malathion	1,30	0,90	1,10	0,40	0,364
Malathion	0,57	0,53	0,55	0,04	0,073
Malathion	0,16	0,26	0,21	-0,10	-0,476
Malathion	0,65	0,58	0,62	0,07	0,114
Metil Pirimifos	0,04	0,04	0,04	0,00	0,000
Metil Cloropirifos	0,08	0,09	0,085	-0,01	-0,118
Metil Pirimifos	0,02	0,02	0,02	0,00	0,000
Metil Cloropirifos	0,01	0,02	0,015	-0,01	-0,667
Metil Pirimifos	0,02	0,01	0,015	0,01	0,667
Metil Cloropirifos	0,03	0,02	0,025	0,01	0,400
Metil Cloropirifos	0,04	0,06	0,05	-0,02	-0,400
Metil Pirimifos	0,07	0,08	0,75	-0,10	-0,133
Metil Cloropirifos	0,01	0,01	0,10	0,00	0,000
Metil Pirimifos	0,06	0,03	0,045	0,03	0,667

A avaliação dos diferentes efeitos é considerada a seguir.

1. Estudo de precisão

A repetitividade do procedimento analítico foi determinada com diversos testes em duplicatas (mesma amostra homogeneizada, procedimento completo de extração/determinação) para pesticidas organofosforados típicos encontrados em diferentes amostras de pão. Os resultados estão reunidos na Tabela A4.2

O dado de diferença normalizada (a diferença dividida pela média) fornece uma medida da variabilidade total corrida-a-corrida. Para obter a incerteza padrão relativa estimada para determinações únicas, o desvio padrão das diferenças normalizadas é dividido por $\sqrt{2}$ para corrigir, a partir de desvio padrão para diferenças parelhadas da incerteza padronizada para os valores únicos. Isto dá um valor para a incerteza padronizada devido à variação corrida-a-corrida do processo analítico total, incluindo variação recuperada corrida-a-corrida, mas excluindo efeitos de homogeneidade, de $0,382/\sqrt{2} = 0,27$

NOTA: À primeira vista, pode parecer que testes em duplicatas forneçam graus de liberdade insuficientes. Mas o objetivo não é obter números muito precisos para a precisão do processo analítico para um pesticida específico em um tipo especial de pão. É mais importante neste estudo testar uma ampla variedade de diferentes materiais e níveis de amostras, dando uma seleção representativa de pesticidas organofosforados típicos. Isto é feito da maneira mais eficiente com testes duplicados em muitos materiais, fornecendo (para a estimativa de repetitividade) aproximadamente um grau de liberdade para cada material estudado em duplicata.

2. Estudo da tendência

A tendência do procedimento analítico foi investigada durante o estudo de validação intralaboratorial utilizando amostras adicionadas (amostras homogeneizadas foram divididas e uma porção foi adicionada). A Tabela A4.3 reúne os resultados de um estudo a longo prazo de amostras *adicionadas* de diversos tipos.

A linha relevante (marcada em cinza) é a linha de entrada do “pão”, que mostra uma recuperação média para quarenta e duas amostras de 90%, com um desvio-padrão (s) de 28%. A incerteza padronizada foi calculada como o desvio-padrão da média $u(Rec) = 0,28/\sqrt{42} = 0,0432$.

Tabela A4.3: Resultados de estudos de recuperação de pesticida

Substrato	Tipo de Resíduo	Conc. [mg kg ⁻¹]	N ¹⁾	Média ²⁾ [%]	S ²⁾ [%]
Óleo Residual	PCB	10,0	8	84	9
Manteiga	OC	0,65	33	109	12
Ração Animal Composta I	OC	0,325	100	90	9
Gorduras animais & vegetais I	OC	0,33	34	102	24
Brassicac 1987	OC	0,32	32	104	18
Pão	OP	0,13	42	90	28
Roscas	OP	0,13	30	84	27
Rações de carne & ossos	OC	0,325	8	95	12
Rações de glúten de milho	OC	0,325	9	92	9
Ração de colza	OC	0,325	11	89	13
Ração de trigo I	OC	0,325	25	88	9
Ração de soja I	OC	0,325	13	85	19
Ração de cevada I	OC	0,325	9	84	22

(1) Número de experimentos realizados

(2) A média e o desvio padrão s da amostra são dados como recuperações de percentagem.

Um teste de significância é utilizado para determinar se a recuperação média é significativamente diferente de 1,0. O teste estatístico t é calculada usando-se a seguinte equação

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(Rec)} = \frac{(1 - 0,9)}{0,0432} = 2,315$$

Este valor é comparado com o valor crítico t_{crit} , bi-caudal para $n-1$ graus de liberdade com 95% de confiança (onde n é o número de resultados usados para estimar \overline{Rec}). Se t for maior ou igual ao valor crítico t_{crit} , então \overline{Rec} é significativamente diferente de 1.

$$t = 2,31 \geq t_{crit;41} \cong 2,021$$

Neste exemplo um fator de correção ($1/\overline{Rec}$) está sendo aplicado e portanto \overline{Rec} é explicitamente incluído no cálculo do resultado.

3. Outras fontes de incerteza

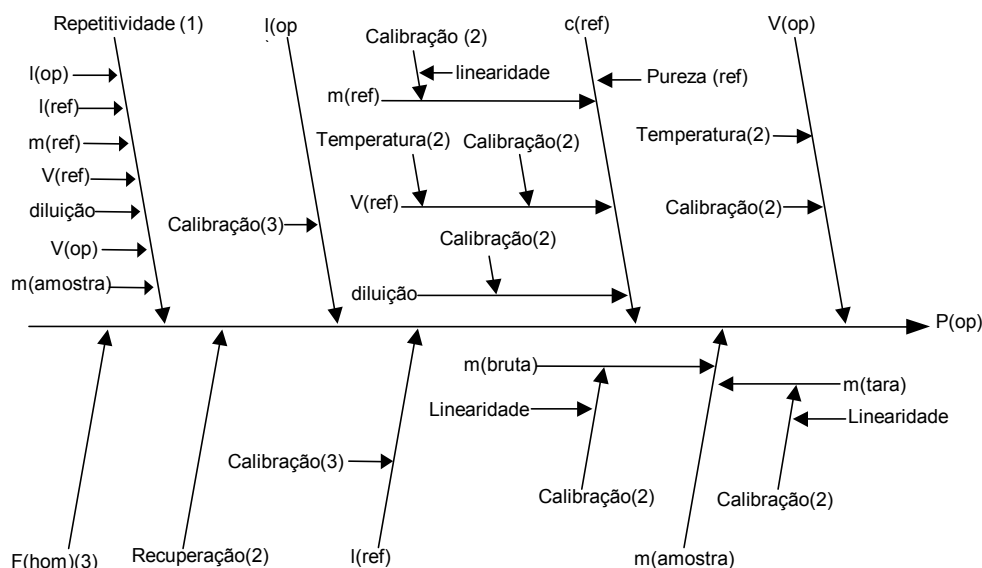
O diagrama de causa e efeito na Figura A4.7 mostra quais outras fontes de incerteza são (1) adequadamente cobertas pelos dados de precisão, (2) cobertos pelos dados de recuperação ou (3) têm de ser examinados mais profundamente e eventualmente considerados no cálculo da incerteza de medição.

Todas as balanças e dispositivos volumétricos de medição importantes estão sob controle regular. Estudos de precisão e recuperação levam em consideração a influência da calibração dos diferentes dispositivos volumétricos de medição porque durante a investigação diferentes frascos volumétricos e pipetas foram utilizados. Os estudos de variabilidade extensiva, que duraram mais de seis meses, também cobrem influências da temperatura ambiente sobre o resultado. Isto deixa somente a pureza do material de referência, possível não-linearidade na resposta GC (representada pelos termos de ‘calibração’ para I_{ref} e I_{op} no diagrama), e a homogeneidade da amostra como componentes exigindo estudo.

A pureza do padrão de referência é dado pelo fabricante como sendo de $99,53\% \pm 0,06\%$. A pureza é uma fonte potencial e adicional de incerteza com uma incerteza padronizada de $0,0006/\sqrt{3} = 0,00035$ (distribuição retangular). Mas a contribuição é tão pequena (comparada, por exemplo, à estimativa de precisão) que é claramente seguro desprezar esta contribuição.

A linearidade de resposta aos pesticidas organofosforados relevantes dentro de um dado limite de concentração é estabelecida durante estudos de validação. Além disso, com estudos multi-níveis do tipo indicado na Tabela A4.2 e na Tabela A4.3, não-linearidade iria contribuir para a precisão observada. Não é necessário qualquer abatimento adicional. O estudo de validação intralaboratorial provou que não é o caso.

Figura A4.7: Avaliação de outras fontes de incerteza



(1) Repetitividade (F_{Rep} na equação A4.1) considerada durante a investigação de variabilidade do procedimento analítico.

(2) Considerada durante o estudo da tendência do procedimento analítico.

(3) A ser considerada durante a avaliação das outras fontes de incerteza.

A homogeneidade da sub-amostra de pão é a última fonte de incerteza remanescente. Não haviam dados de literatura disponíveis quanto à distribuição de traços de componentes orgânicos em produtos de pão, apesar de uma ampla busca na literatura (à primeira vista isto é surpreendente, mas a maioria dos analistas de alimentos

tenta a homogeneização em vez de avaliar a heterogeneidade separadamente). Tampouco era prático medir a homogeneidade diretamente. A contribuição foi portanto estimada com base no método de amostragem utilizado.

Para ajudar a estimativa, foram considerados diversos cenários possíveis de distribuição de resíduos de pesticidas, e foi utilizada uma distribuição estatística binomial simples para calcular a incerteza padronizada para o total incluído na amostra analisada (ver seção A4.6). Os cenários, e as incertezas padronizadas relativas calculadas na quantidade de pesticida na amostra final, foram:

- Resíduo distribuído somente no topo da superfície: 0,58.
- Resíduo distribuído uniformemente somente na superfície: 0,20.
- Resíduo distribuído uniformemente por toda a amostra, porém reduzido em concentração por perda evaporativa ou decomposição próximo à superfície: 0,05-0,10 (dependendo da espessura da “camada superficial”).

O cenário (a) é especificamente formado por amostragem proporcional ou homogeneização completa: Iria surgir no caso de acréscimos decorativos (grãos integrais) acrescentados a uma superfície. O cenário (b) é portanto considerado o pior caso provável. O cenário (c) é considerado o mais provável, mas não pode ser prontamente distinguido de (b). Com isto por base, foi escolhido o valor de 0,20.

NOTA: Para mais detalhes sobre modelagem de heterogeneidade, ver a última seção deste exemplo.

A4.5 Etapa 4: Calculando a incerteza padrão combinada

Durante o estudo de validação intralaboratorial do procedimento analítico, a repetitividade a tendência e todas as outras fontes de incerteza possíveis foram amplamente investigadas. Seus valores e incertezas estão reunidos na Tabela A4.4.

Tabela A4.4: Incertezas em análise de pesticida

Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$	Observação
Repetitividade (1)	1,0	0,27	0,27	Testes duplicados de diferentes tipos de amostras
Tendência (Rec)(2)	0,9	0,043	0,048	Amostras adicionadas
Outras fontes (3) (Homogeneidade)	1,0	0,2	0,2	Estimativas baseadas em hipóteses de modelo
$u(P_{op})/P_{op}$	--	--	0,34	Incerteza padrão relativa

Os valores relativos são combinados porque o modelo (equação A4.1) é inteiramente multiplicativo:

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0,27^2 + 0,048^2 + 0,2^2} = 0,34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0,34 \times P_{op}$$

A planilha para este caso (Tabela A4.5) adquire a forma mostrada na Tabela A4.5. Observe que a planilha calcula uma incerteza de valor absoluto (0,373) para um resultado corrigido nominal de 1,111, dando um valor de $0,373 / 1,11 = 0,34$

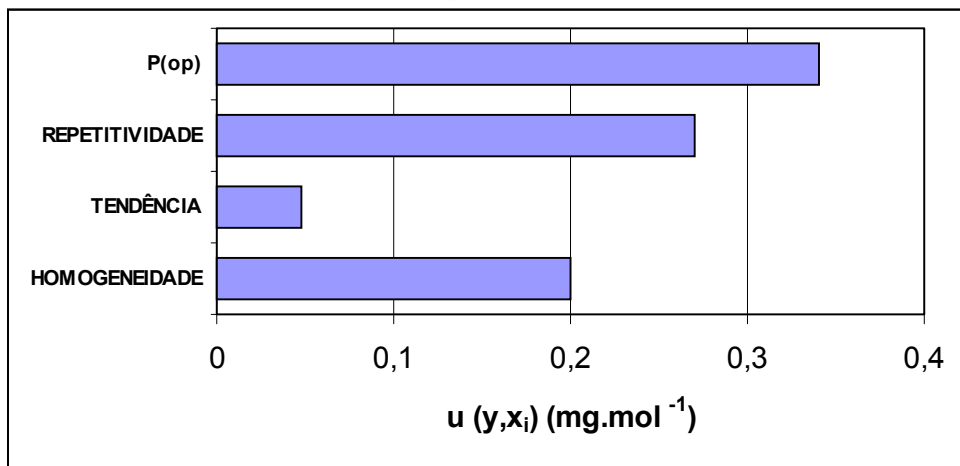
Os tamanhos relativos das três diferentes contribuições podem ser comparados empregando-se um histograma. A Figura A4.8 mostra os valores $|u(y, x_i)|$ tirados da Tabela A4.5.

A repetitividade é a maior contribuição à incerteza de medição. Uma vez que este componente é derivado da variabilidade total no método, seriam necessários experimentos adicionais para mostrar onde poderiam ser feitas melhorias. Por exemplo, a incerteza poderia ser reduzida significativamente homogeneizando-se todo o pão antes de se tirar uma amostra.

A incerteza expandida $U(P_{op})$ é calculada multiplicando-se a incerteza padronizada combinada por um fator de cobertura de 2 para dar:

$$U(P_{op}) = 0,34 \times P_{op} \times 2 = 0,68 \times P_{op}$$

Figura A4.8: Incertezas em análise de pesticida



Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ são tirados da Tabela A4.5

Tabela A4.5: Incertezas em análise de pesticida

	A	B	C	D	E
1			Repetitividade	Tendência	Homogeneidade
2		Valor	1,0	0,9	1,0
3		Incerteza	0,27	0,043	0,2
4					
5	Repetitividade	1,0	1,27	1,0	1,0
6	Tendência	0,9	0,9	0,943	0,9
7	Homogeneidade	1,0	1,0	1,0	1,2
8					
9	P_{op}	1,1111	1,4111	1,0604	1,333
10	$u(y, x_i)$		0,30	-0,0507	0,222
11	$u(y^2), u(y, x_i)^2$	0,1420	0,09	0,00257	0,04938
12					
13	$u(P_{op})$	0,377	(0,377/1,111 = 0,34 como uma incerteza padrão relativa)		

Os valores dos parâmetros estão na segunda linha de C2 a E2. Suas incertezas padrão estão na linha abaixo (C3:E3). A planilha copia os valores de C2-E2 para a segunda coluna de B5 a B7. O resultado utilizando esses valores está em B9 (=B5xB7/B6, baseado na equação A4.1). C5 mostra o valor da repetitividade de C2 mais sua incerteza dada em C3. O resultado do cálculo utilizando os valores C5:C7 está em C9. As colunas D e E seguem um procedimento semelhante. Os valores apresentados na linha 10 (C10:E10) são as diferenças da linha (C9:E9) menos o valor apresentado em B9. Na linha 11 (C11:E11) os valores da linha 10 (C10:E10) são elevados ao quadrado e somados para darem o valor apresentado em B11. B13 dá a incerteza padronizada combinada, que é a raiz quadrada de B11.

A4.6 Aspecto especial: Modelando a heterogeneidade para incerteza de pesticida organofosforado

Supondo-se que todo o material de interesse em uma amostra pode ser extraído para análise independentemente de seu estado, o pior caso para heterogeneidade é a situação em que alguma(s) parte(s) de uma amostra contenha toda a substância de interesse. Um caso mais geral, mas intimamente relacionado, é aquele em que dois níveis, digamos L_1 e L_2 do material estejam presentes em diferentes partes de toda a amostra. O efeito de tal heterogeneidade no caso de sub-amostragem aleatória pode ser estimado utilizando-se estatística binomial. Os valores necessários são a média μ e o desvio padrão σ da quantidade de material em n porções iguais selecionadas aleatoriamente após a separação.

Esses valores são dados por

$$\mu = n.(p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow$$

$$\mu = np_1.(l_1 - l_2) + nl_2 \quad [1]$$

$$\sigma^2 = np_1.(1 - p_1).(l_1 - l_2)^2 \quad [2]$$

onde l_1 e l_2 são a quantidade de substância em porções de regiões na amostra contendo fração total L_1 e L_2 respectivamente, da quantidade total X , e p_1 e p_2 são as probabilidades de selecionar porções dessas regiões (n deve ser pequeno comparado ao número total de porções das quais a seleção é feita).

Os elementos mostrados acima foram calculados da maneira a seguir, supondo-se que um pão de amostra típico tem aproximadamente 12x12x24cm, utilizando um tamanho de porção de 2x2x2 (total de 432 porções) e supondo-se que 15 porções dessas são selecionadas aleatoriamente e homogeneizadas.

Cenário (a)

O material é confinado a uma única face grande (o topo) da amostra. L_2 é portanto zero como o é l_2 ; e $L_1=1$. Cada porção incluindo parte do topo da superfície irá conter uma quantidade l_1 do material. Para as dimensões dadas, claramente uma em seis (2/12) das porções satisfaz este critério, p_1 é portanto 1/6 ou 0,167, e l_1 é $X/72$ (i.e. há 72 “porções do topo”).

Isto dá

$$\begin{aligned}\mu &= 15 \times 0,167 \times l_1 = 2,5l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \times 0,167 \times (1 - 0,17) \times l_1^2 = 2,08l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{2,08l_1^2} = 1,44l_1 \\ \Rightarrow RSD &= \frac{\sigma}{\mu} = 0,58\end{aligned}$$

NOTA: Para calcular o nível X em toda a amostra, μ é multiplicado *back up* por 432/15, dando uma estimativa média de X de

$$X = \frac{432}{15} \times 2,5 \times l_1 = 72 \times \frac{X}{72} = X$$

Este resultado é típico de amostragem aleatória; o valor esperado da média é exatamente o valor médio da população. Para amostragem aleatória, não há portanto contribuição para incerteza total que não a variabilidade corrida a corrida, expressa aqui como σ ou DPR (desvio padrão relativo).

Cenário (b)

O material é distribuído uniformemente sobre toda a superfície. Seguindo argumentos semelhantes e assumindo que todas as porções da superfície contêm a mesma quantidade l_1 de material, l_2 é mais uma vez zero, e p_1 é, utilizando as dimensões acima, dado por

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0,63$$

NOTA: A mudança de valor em relação ao cenário (a)

Isto dá:

$$\begin{aligned}\mu &= 15 \times 0,63 \times l_1 = 9,5l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \times 0,63 \times (1 - 0,63) \times l_1^2 = 3,5l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{3,5l_1^2} = 1,87l_1 \\ \Rightarrow RSD &= \frac{\sigma}{\mu} = 0,2\end{aligned}$$

Cenário (c)

A quantidade de material próximo à superfície é reduzida a zero por perda evaporativa ou outra perda. Este caso pode ser examinado com mais simplicidade considerando-o como o inverso do cenário(b), com $p_1=0,37$ e l_1 igual a $X/160$. Isto dá

$$\mu = 15 \times 0,37 \times l_1 = 5,6l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,37 \times (1 - 0,37) \times l_1^2 = 3,5l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3,5 \times l_1^2} = 1,87l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0,33$$

No entanto, se a perda se estender a uma profundidade menor que o tamanho da porção retirada, como seria esperado, cada porção contém algum material, e l_1 e l_2 seriam portanto ambos diferentes de zero. Tomando o caso em que todas as porções externas contêm 50% partes “centrais” e 50% partes “externas” da amostra

$$l_1 = 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = X / 296$$

$$\mu = 15 \times 0,37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2$$

$$= 15 \times 0,37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20,6l_2$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,37 \times (1 - 0,37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3,5 \times l_2^2$$

dando um DPR de $1,87/20,6=0,09$

No atual modelo, isto corresponde a uma profundidade de 1 cm através do qual o material é perdido. Exames de amostras típicas de pão mostram espessura típica da crosta de 1 cm ou menor, e tomando isto como a profundidade na qual o material de interesse é perdido (a formação da crosta por si inibe perda abaixo desta profundidade), segue-se que variantes realistas no cenário darão valores de σ/μ não acima de 0,09.

NOTA: Neste caso, a redução em incerteza surge porque a heterogeneidade está em uma escala menor do que a porção retirada para homogeneização. Em geral, isto levará a uma contribuição reduzida de incerteza. Portanto, não é preciso se fazer qualquer modelagem adicional para casos em que grandes números de pequenas inclusões (tais como grãos incorporados no pão) contenham quantidades desproporcionais de material de interesse. Desde que a probabilidade de tal inclusão ser incorporada às porções tiradas para homogeneização seja suficientemente grande, a contribuição para a incerteza não excederá qualquer uma já calculada nos cenários acima.

Exemplo A5: Determinação de Liberação de Cádmio de Utensílios Cerâmicos por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

Sumário

Objetivo

A quantidade de cádmio liberado por utensílio cerâmico é determinada com a utilização de espectrometria da absorção atômica. O procedimento empregado é o método empírico BS 6748.

Procedimento de medição

As diferentes etapas da determinação da quantidade de cádmio liberada pelo utensílio cerâmico são dados no fluxograma (Figura A5.1).

Mensurando:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{\text{ácido}} \cdot f_{\text{tempo}} \cdot f_{\text{temp.}} \text{ mg dm}^{-2}$$

As variáveis são descritas na tabela A5.1.

Identificação das fontes de incerteza:

As fontes de relevantes de incertezas são mostradas no diagrama de causa e efeito na Figura A5.2

Quantificação das fontes de incerteza:

Os tamanhos das diferentes contribuições são dados na Tabela A5.1 e mostrados diagramaticamente na Figura A5.2

Figura A5.1: Procedimento para Metal Extraível

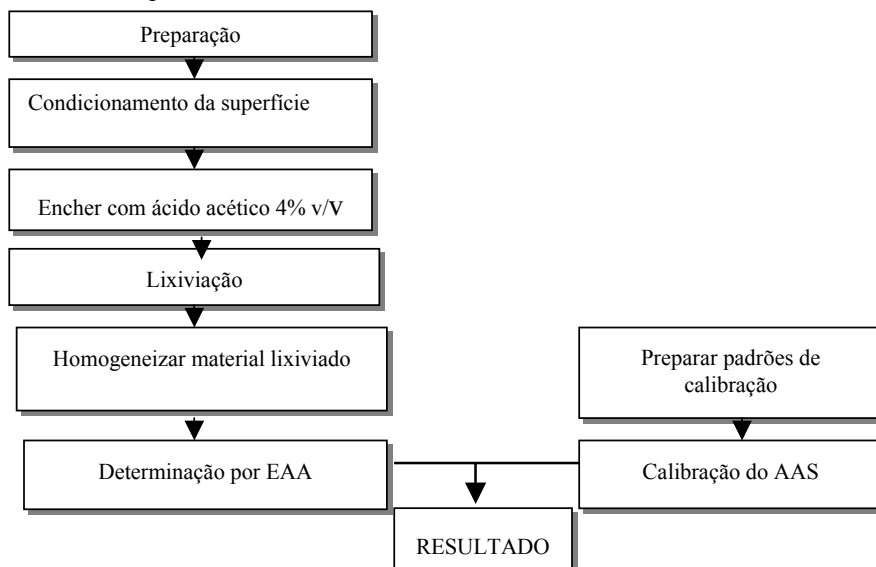


Tabela A5.1: Incertezas na determinação de cádmio extraível

	Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
c_o	Conteúdo de cádmio na solução de extração	0,26 mg.L ⁻¹	0,018 mg.L ⁻¹	0,069
d	Fator de diluição (se utilizado)	1,0 ^{nota 1}	0 ^{nota 1}	0 ^{nota 1}
V_L	Volume do lixiviado	0,332 l	0,0081 l	0,0054
a_v	Área da superfície do vaso	2,37 dm ²	0,06 dm ²	0,025
$f_{\text{ácido}}$	Influência da concentração do ácido	1,0	0,0008	0,0008
f_{tempo}	Influência da duração	1,0	0,001	0,001
$f_{\text{temperatura}}$	Influência da temperatura	1,0	0,06	0,06
r	Massa de cádmio lixiviado por unidade de área	0,036 mg.dm ⁻²	0,0033 mg.dm ⁻²	0,09

Nota 1: Nenhuma diluição foi aplicada no presente exemplo; d é portanto, exatamente 1,0

Figura A5.2: Fontes de incerteza na determinação de cádmio lixiviável

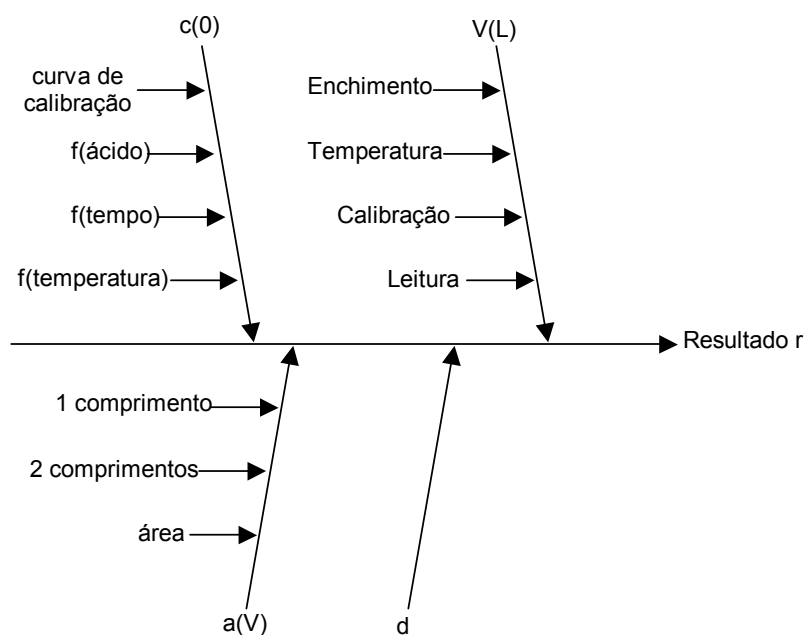
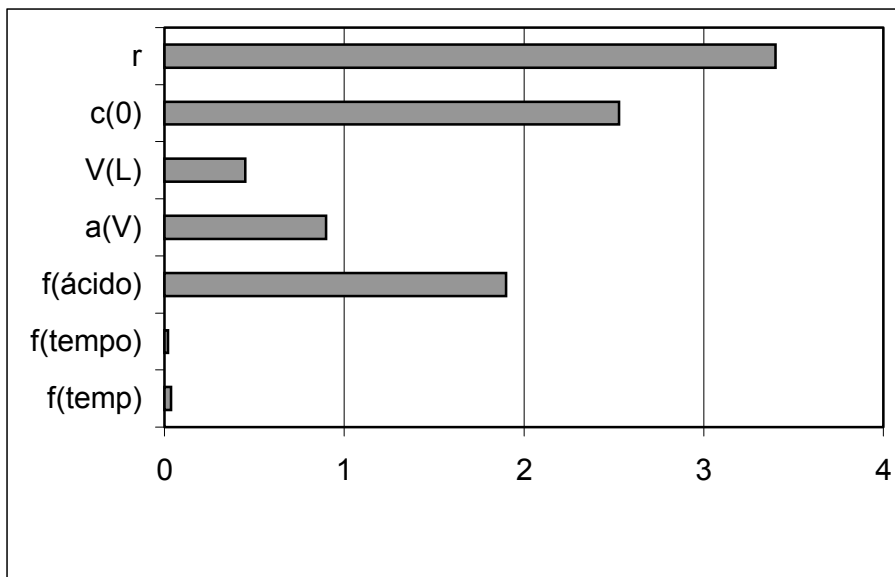


Figura A5.3: Incertezas na determinação de Cd lixiviável



Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ são tirados da Tabela A5.4

Exemplo A5: Determinação de Liberação de Cádmio de Utensílios Cerâmicos por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Discussão detalhada

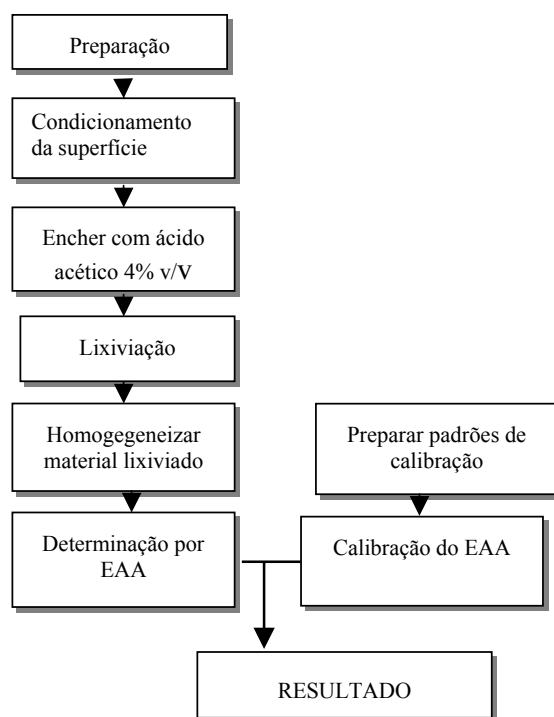
A5.1 Introdução

Esse exemplo demonstra a avaliação da incerteza de um método empírico; nesse caso (BS 6748), a determinação de liberação do metal de utensílios cerâmicos, vidrarias, utensílios vitro/cerâmicos e utensílios esmaltados. O ensaio é utilizado para determinar, por espectroscopia da absorção atômica (EAA), a quantidade de chumbo ou cádmio lixiviado da superfície de produtos cerâmicos por uma solução aquosa a 4%, em volume, de ácido acético. É esperado que os resultados obtidos com esse método analítico sejam comparáveis apenas à outros resultados obtidos pelo mesmo método.

A5.2 Etapa 1: Especificação

O procedimento completo é dado na Norma Inglesa BS 6748:1986 “*Limits of Metal Release from ceramic ware, glass ware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware*” e essa é a especificação para o mensurando. Apenas uma descrição geral é dada aqui.

Figura A5.4: Procedimento para extração do metal



A5.2.1 Especificações de aparelhos e reagentes

A especificações de reagente que afetam o estudo da incerteza são:

- Uma solução de ácido acético glacial a 4% v/v em água recentemente preparada, pela diluição de 40 ml de ácido acético glacial em 1 litro de água.

- Uma solução-padrão de (1000 ± 1) mg.L⁻¹ de chumbo em ácido acético a 4% v/v.

Uma solução-padrão de $(500 \pm 0,5)$ mg.L⁻¹ de cádmio em ácido acético a 4% v/v.

É necessário que a vidraria de laboratório seja, pelo menos, Classe B e incapaz de liberar níveis detectáveis de chumbo ou cádmio em solução de ácido acético 4% durante o procedimento de ensaio.

É requerido que o espectrofotômetro de absorção atômica tenha limites de detecção, quando muito, de 0,2 mg.L⁻¹, para chumbo e 0,02 mg.L⁻¹ para cádmio.

A5.2.2 Procedimento

O procedimento geral é ilustrado esquematicamente na Figura A5.4. As especificações que afetam a estimativa da incerteza, são:

- i) A amostra é condicionada a (22 ± 2) °C. Quando apropriado (artigos da “categoria 1”), a área da superfície do artigo é determinada. Para esse exemplo, foi obtida uma área de superfície de 2,37 dm² (Tabela A5.1 e tabela A5.3 incluem os valores experimentais para o exemplo).
- ii) A amostra condicionada é enchida com solução ácida a 4% v/v, a (22 ± 2) °C, a até 1 mm do ponto de transbordamento, medido a partir do anel superior da amostra, ou até 6 mm do topo da borda de uma amostra com borda plana ou em declive.
- iii) A quantidade exigida ou utilizada de ácido acético a 4% é registrada com uma exatidão de $\pm 2\%$ (nesse exemplo, foram utilizados 332 mL de ácido acético).
- iv) A amostra é posta em repouso por 24 horas (no escuro se o cádmio for determinado) tomando-se as devidas precauções para evitar perda por evaporação.
- v) Após o repouso, a solução é agitada até sua homogeneização, uma porção para ensaio é removida, diluída por um fator *d* se necessário, e analisada por AA, usando comprimentos de ondas apropriados e, nesse exemplo, uma curva de calibração de mínimos quadrados.
- vi) O resultado é calculado (ver abaixo) e relatado como a quantidade de chumbo e/ou cádmio no volume total da solução de extração, expresso em miligramas de chumbo ou cádmio por decímetro quadrado da área da superfície para artigos da categoria 1, ou miligramas de chumbo ou cádmio por litro de volume para artigos das categorias 2 e 3.

NOTA: Cópias completas da BS 6748:1986 podem ser obtidas via correio pelo serviço de atendimento a clientes da BSI, na 389 Chiswick High Road, Londres W4 4AL, Inglaterra (tel: +44(0)208.996.9001)

A5.3 Etapa2: Identificar e analisar fontes de incerteza

A etapa 1 descreve um “método empírico”. Se um método desses é utilizado dentro do campo de aplicação, definido para ele, a tendência do método é definida como sendo zero. Portanto, as estimativas da tendência estão relacionadas com o desempenho do laboratório e não com a tendência intrínseca ao método. Como não

existe material de referência certificado para esse método normalizado, o controle total da tendência está relacionado ao controle dos parâmetros do método que influenciam o resultado. Essas quantidades de influência são tempo, temperatura, massa e volumes, etc.

A concentração c_0 de chumbo ou cádmio no ácido acético após a diluição é determinada por espectrofotometria de absorção atômica e calculada usando:

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \text{ mg l}^{-1}$$

onde:

c_0 : concentração de chumbo ou cádmio na solução de extração [mg.L⁻¹]

A_0 : absorbância do metal no extrato da amostra

B_0 : ponto de interceptação da curva de calibração

B_1 : inclinação da curva de calibração

Para o item da “categoria 1” considerado no presente exemplo, o método empírico requer que o resultado seja expresso como massa r , de chumbo ou cádmio lixiviado, por unidade de área. r é dado por:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1} \cdot d \text{ mg dm}^{-2}$$

onde os parâmetros adicionais são:

r : Massa de Cd ou Pb lixiviado por unidade de área [mg.dm⁻²]

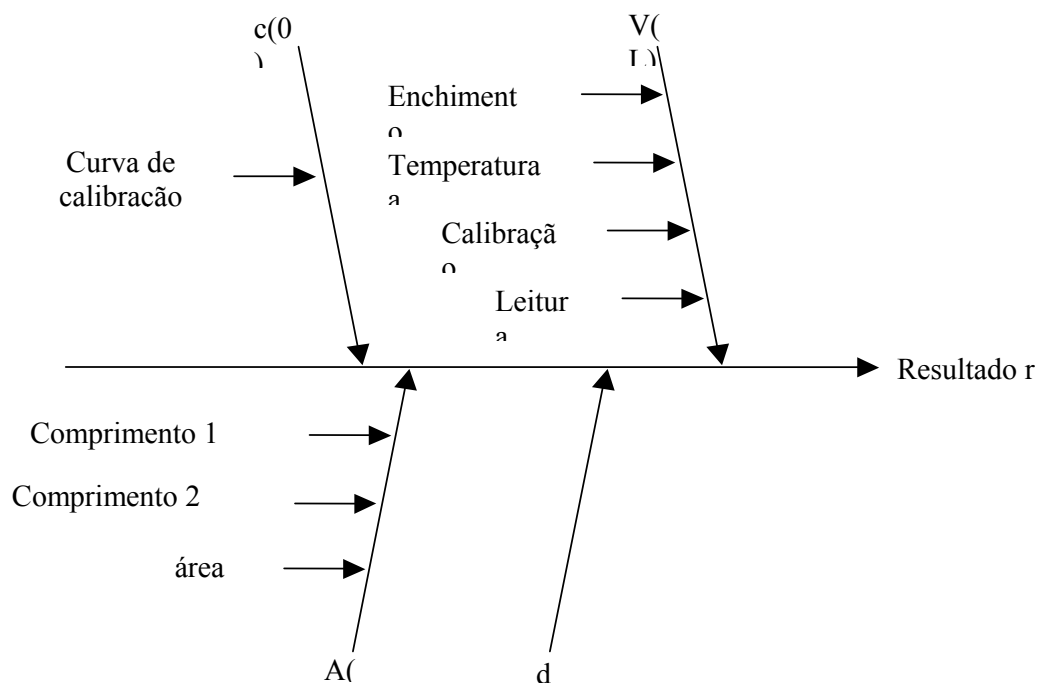
V_L : Volume do material lixiviado [L]

a_v : Área da superfície do vaso [dm²]

d : fator pelo qual a amostra foi diluída

A primeira parte da equação acima do mensurando é utilizada para delinear o diagrama básico de causa e efeito (Figura A5.5).

Figura A5.5: Diagrama de causa e efeito inicial



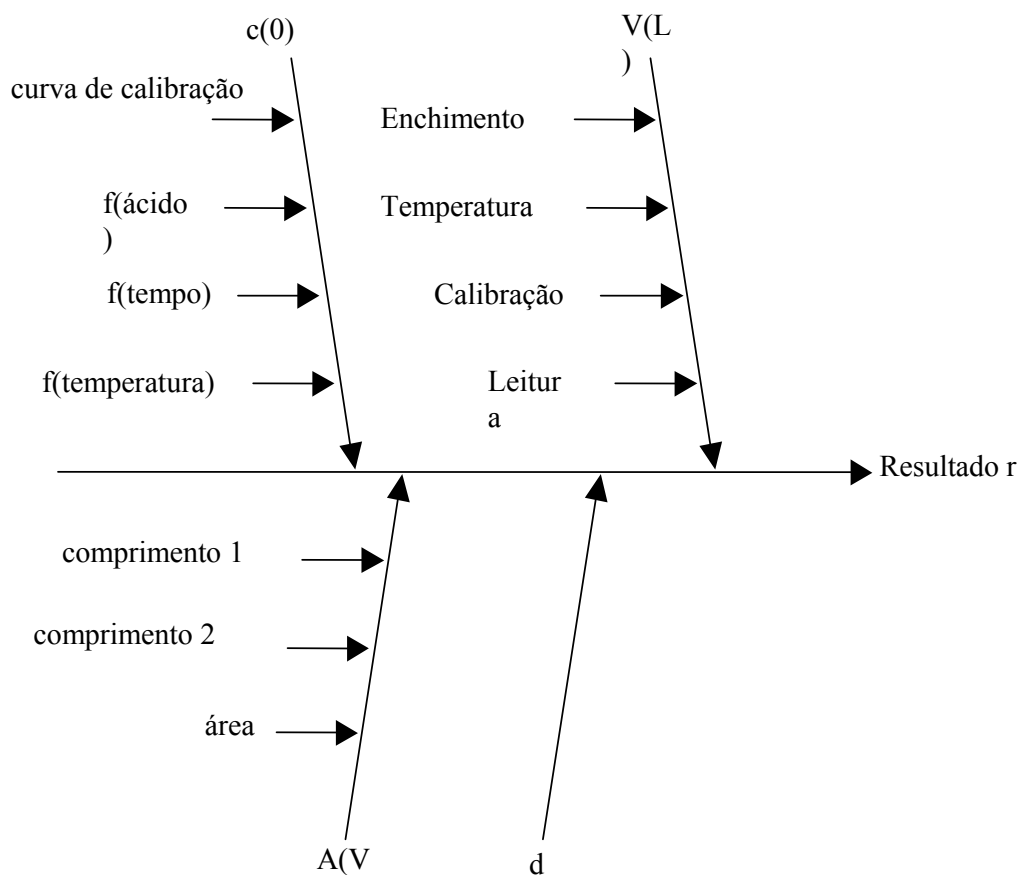
Não existe material de referência certificado para esse método empírico, para avaliar o desempenho do laboratório. Todas as possíveis grandezas de influência, tais como temperatura, tempo do processo de lixiviação e concentração do ácido têm, portanto, que ser consideradas. Para acomodar as grandezas de influência adicionais, a equação é expandida pelos respectivos fatores de correção levando a

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{\text{ácido}} \cdot f_{\text{tempo}} \cdot f_{\text{temperatura}}$$

Esses fatores adicionais são incluídos também no diagrama de causa e efeito revisado (figura A5.6). Eles são mostrados como efeitos em c_0 .

Nota: O intervalo da temperatura permitida pela norma é o caso de uma incerteza de especificação incompleta do mensurando. Considerar o efeito da temperatura, permite a estimativa da faixa de resultados que poderia ser reportada, desde que em concordância com o método empírico, dentro da possibilidade prática. Observar particularmente que as variações no resultado causadas por diferentes temperaturas de operação dentro da faixa, não podem ser razoavelmente descritas como tendência, uma vez que representam resultados obtidos de acordo com a especificação.

Figura A5.6: Diagrama de causa e efeito com suposições (fatores de correção) ocultas adicionadas



A5.4: Etapa 3: Quantificando as fontes de incerteza

O objetivo dessa etapa é quantificar a incerteza gerada por cada uma das fontes identificadas anteriormente. Isso pode ser feito tanto através do uso de dados experimentais, quanto à partir de suposições bem embasadas.

Fator de diluição d

Para o presente exemplo, não é necessária diluição da solução de lixiviação, portanto não há contribuição da incerteza a considerar.

Volume V_L

Enchimento: O método empírico exige que o vaso seja enchido “até a 1 mm da borda”. Para um utensílio típico de cozinha ou para se beber, 1 mm representa cerca de 1% da altura do vaso. O vaso, portanto, estará $99,5 \pm 0,5\%$ cheio (i.e. V_L será aproximadamente $0,995 \pm 0,005$ do volume do vaso).

Temperatura: A temperatura do ácido acético tem que ser 22 ± 2 °C. Essa faixa de temperatura leva a uma incerteza no volume determinado, em decorrência de uma expansão de volume consideravelmente grande do líquido em relação ao vaso. A incerteza padrão de um volume de 332 ml, assumindo uma distribuição de temperatura retangular, é:

$$\frac{2,1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0,08 \text{ ml}$$

Leitura: O volume V_L utilizado é para ser registrado dentro de uma faixa de 2%. Na prática, o uso de uma proveta permite uma exatidão de cerca de 1% (i.e. $0,01 V_L$). A incerteza padrão é calculada assumindo-se uma distribuição triangular.

Calibração: O volume é calibrado de acordo com a especificação do fabricante dentro de uma faixa de $\pm 2,5$ ml, para uma proveta de 500ml. A incerteza padrão é obtida assumindo-se uma distribuição triangular.

Para esse exemplo é utilizado um volume de 332 ml e os quatro componentes de incerteza são desta forma combinados.

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0,05 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,08)^2 + \left(\frac{0,01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2,5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1,83 \text{ ml}$$

Concentração c_0 de cádmio

A quantidade de cádmio lixiviado é calculada usando uma curva de calibração preparada manualmente. Para isto foram preparados cinco padrões de calibração, com concentrações de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$, de um padrão de referência de cádmio de $500 \pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

O procedimento utilizado de ajuste linear dos mínimos quadrados assume que as incertezas dos valores da abscissa são consideravelmente menores do que a incerteza dos valores da ordenada. Portanto, os procedimentos usuais de cálculo da incerteza para c_0 refletem apenas a incerteza na absorbância e não na incerteza dos padrões de calibração, nem nas inevitáveis correlações induzidas pela sucessiva diluição da mesma solução estoque

(concentrada). Nesse caso, porém, a incerteza dos padrões de calibração é pequena o suficiente para ser considerada desprezível.

Os cinco padrões de calibração foram medidos, três vezes cada, fornecendo os resultados constantes da tabela A5.2.

A curva de calibração é dada por

$$A_j = c_i \cdot B_1 + B_0$$

onde:

A_j : é a $j^{\text{ésima}}$ medição da absorbância do $i^{\text{ésimo}}$ padrão de calibração

c_i : é a concentração do $i^{\text{ésimo}}$ padrão de calibração

B_1 : coeficiente angular

B_0 : ponto de intercepção do eixo das ordenadas

e os resultados do ajuste linear pelos mínimos quadrados são:

	Valor	Desvio padrão
B_1	0,2410	0,0050
B_0	0,0087	0,0029

Tabela A5.2: Resultados da calibração

Concentração [mg.L ⁻¹]	1	2	3
0,1	0,028	0,029	0,029
0,3	0,084	0,083	0,081
0,5	0,135	0,131	0,133
0,7	0,180	0,181	0,183
0,9	0,215	0,230	0,216

com um coeficiente de correlação r de 0,997. A reta ajustada é mostrada na Figura A5.7. O desvio padrão residual S é 0,005486.

A solução lixiviada efetiva foi medida, duas vezes, obtendo uma concentração c_0 de 0,26 mg.l⁻¹. O cálculo da incerteza $u(c_0)$ associada ao procedimento de ajuste pelos mínimos quadrados é descrito em detalhes no Apêndice E3. Portanto, apenas uma curta descrição das diferentes etapas do cálculo é dada aqui.

$u(c_0)$ é dado por:

$$u(c_0) = \frac{S}{B} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} = \frac{0,005486}{0,241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0,26 - 0,5)^2}{1,2}}$$

$$\Rightarrow u(c_0) = 0,018 \text{ mg l}^{-1}$$

com o desvio-padrão residual S dado por

$$S = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n-2} = 0,005486$$

e

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1,2$$

onde

B_1 : coeficiente angular

P : número de medições para determinar c_0

N : número de medições para a calibração

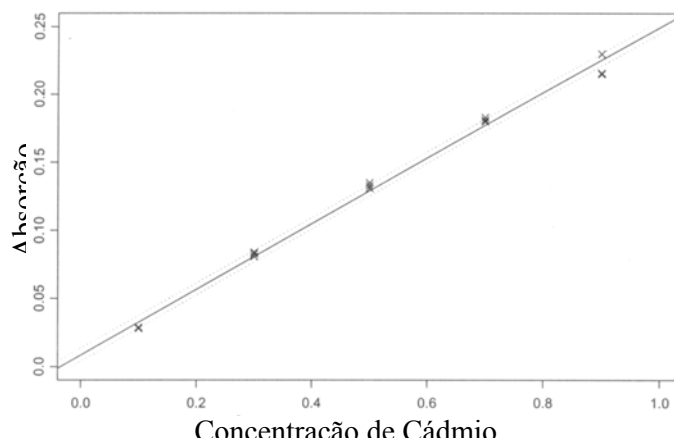
c_0 : concentração de cádmio determinada da solução lixiviada

\bar{c} : valor médio dos diferentes padrões de calibração (para um número n de medições)

I : índice para o número de padrões de calibração

J : índice para o número de medições para obter a curva de calibração

Figura A5.7: Ajuste linear pelos mínimos quadrados e intervalo de incerteza para determinações em duplicata



Área a_V

Medição de comprimento: A área total da superfície do vaso da amostra foi calculada, a partir de dimensões medidas, como tendo 2,37 dm². Como o item é praticamente cilíndrico, mas não perfeitamente regular, a confiança das medições ocorrerem dentro de um intervalo de 2 mm é de 95%. As dimensões típicas estão entre 1,0 dm e 2,0 dm, levando a uma incerteza da medição dimensional de 1 mm (após dividir 95% por 1,96). As medições de área normalmente exigem duas medições de comprimento, altura e largura respectivamente (i.e. 1,45 dm e 1,64 dm).

Área: Como o item não tem um formato geometricamente perfeito, existe também uma incerteza em qualquer cálculo de área; nesse exemplo, estimou-se que isso represente uma contribuição de um adicional de 5% com 95% de confiança.

A contribuição para a incerteza da medição dos comprimentos e da área em si é combinada da forma usual.

$$u(a_V) = \sqrt{0,01^2 + 0,01^2 + \left(\frac{0,05 \times 2,37}{1,96}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(a_V) = 0,06 \text{ dm}^2$$

Efeito da temperatura f_{temp}

Diversos estudos sobre o efeito da temperatura na liberação de metal em cerâmica foram realizados⁽¹⁻⁵⁾. De maneira geral, o efeito da temperatura é substancial e é observado um aumento quase exponencial na liberação de metal em função da temperatura até serem atingidos valores limites. Apenas um estudo¹ apresentou uma indicação de efeitos na faixa de 20 a 25°C. Pelas informações gráficas apresentadas, a mudança na liberação de metal em função da temperatura é praticamente linear em torno de 25°C, com um gradiente de aproximadamente 5% °C⁻¹. Para a faixa de ± 2°C permitida pelo método empírico leva a um fator f_{temp} de $1 \pm 0,1$. Convertendo isso a uma incerteza padrão e assumindo uma distribuição retangular, temos:

$$u(f_{temp.}) = 0,1/\sqrt{3} = 0,06 \text{ Efeito do tempo } f_{tempo}$$

Para um processo relativamente lento como a lixiviação, a quantidade lixiviada será aproximadamente proporcional ao tempo para pequenas alterações no tempo. Krinitz e Franco¹ encontraram uma alteração média de concentração ao longo das últimas seis horas de lixiviação de aproximadamente 1,8 mg.L⁻¹ em 86 mg.L⁻¹, ou seja, cerca de 0,3%/h. Para um tempo de (24 ± 0,5)h, c_0 necessitará portanto de correção por um fator f_{tempo} de $1 \pm (0,5 \times 0,003) = 1 \pm 0,0015$. Essa é uma distribuição retangular levando à incerteza padrão.

$$u(f_{tempo}) = 0,0015/\sqrt{3} \cong 0,001.$$

Concentração de ácido $f_{ácido}$

Um estudo do efeito da concentração de ácido na liberação de chumbo mostrou que a mudança de concentração de 4 para 5% v/v aumentou a liberação de chumbo, em um lote específico de um material cerâmico, de 92,9 para 101,9 mg.L⁻¹, i.e. uma mudança de $f_{ácido}$ de $(101,9 - 92,9)/92,9 = 0,097$, ou praticamente 0,1. Outro estudo, usando um método de lixiviação à quente, mostrou uma mudança comparável (50% de mudança em chumbo extraído para uma alteração de 2 para 6% v/v)³. Assumindo esse efeito como praticamente linear em relação à concentração de ácido, temos uma alteração estimada de $f_{ácido}$ de aproximadamente 0,1 por percentual de alteração de v/v na concentração de ácido. Em outro experimento a concentração e sua incerteza padrão foram estabelecidas utilizando uma solução padronizada de NaOH (3,996% v/v; $u = 0,008\%$ v/v). A incerteza de 0,008% v/v para a concentração de ácido sugere uma incerteza de $f_{ácido}$ de $0,008 \times 0,1 = 0,0008$. Como a incerteza para a concentração de ácido já é expressa como uma incerteza padrão, esse valor pode ser usado diretamente como a incerteza associada a $f_{ácido}$.

Nota: A princípio, o valor da incerteza deveria ser corrigido por conta da suposição de que o único estudo acima é suficientemente representativo para todas as cerâmicas. O presente valor dá, entretanto, uma estimativa razoável da magnitude da incerteza.

A5.5 Etapa 4: calculando a incerteza padrão combinada

A quantidade de cádmio lixiviado por unidade de área, assumindo não haver diluição, é dado por:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot f_{ácido} \cdot f_{tempo} \cdot f_{temp.} \text{ mg dm}^{-2}$$

Os valores intermediários e suas incertezas padrão estão na Tabela A5.3. Empregando esses valores temos:

$$r = (0,26 \times 0,332)/2,37 \times 1,0 \times 1,0 \times 1,0 = 0,036 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$$

Para o cálculo da incerteza padrão combinada de uma expressão multiplicativa (como acima) as incertezas padrão são usadas como a seguir:

$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_V)}{a_V}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{ácido}})}{f_{\text{ácido}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{tempo}})}{f_{\text{tempo}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{temp.}})}{f_{\text{temp.}}}\right)^2} =$$

$$= \sqrt{0,069^2 + 0,0054^2 + 0,025^2 + 0,0008^2 + 0,001^2 + 0,06^2} = 0,095$$

$$\Rightarrow u_c(r) = 0,095r = 0,0034 \text{ mg dm}^{-2}$$

A abordagem mais simples para o cálculo da incerteza combinada através de planilha é mostrada na Tabela A5.4. Uma descrição do método é dada no Apêndice E.

As contribuições dos diferentes parâmetros e quantidades de influência, à medição da incerteza, são ilustradas na figura A5.8, comparando o tamanho de cada uma das contribuições (C13:H13 na tabela A5.4) com a incerteza combinada (B16).

A incerteza expandida $U(r)$ é obtida pela aplicação de um fator de abrangência de 2

$$U_r = 0,0034 \times 2 = 0,007 \text{ mg.dm}^{-2}$$

Portanto a quantidade medida de cádmio liberado conforme a BS 6748:1986 é:

$$(0,036 \pm 0,007) \text{ mg.dm}^{-2}$$

onde a incerteza declarada é calculada usando um fator de abrangência de 2.

A5.6 Referências para o Exemplo 5

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC **56** 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC **61**, 1124-1129 (1978)
3. J.H. Gould, S. W. Butler, K. W. Boyer, E. A. Steele, J. AOAC **66**, 610-619 (1983)
4. T.D.Seht, S.Sircar, M. Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **10**, 51-56 9 1973)
5. J.H. Gould, S. W. Butler, E. A. Steele, J. AOAC **66**, 1112-1116 (1983)

Tabela A5.3: Valores intermediários e incertezas para análise de cádmio lixiviável

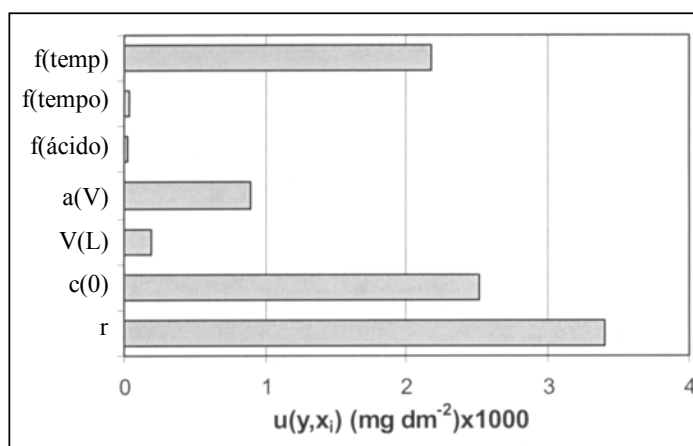
	Descrição	Valor	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
c_0	Quantidade de cádmio na solução de extração	0,26 mg.L ⁻¹	0,018 mg.L ⁻¹	0,069
V_L	Volume do material lixiviado	0,332 l	0,018 l	0,0054
a_V	Área da superfície do vaso	2,37 dm ²	0,06 dm ²	0,025
$f_{\text{ácido}}$	Influência da concentração de ácido	1,0	0,0008	0,0008
f_{tempo}	Influência da duração	1,0	0,001	0,001
$f_{\text{temp.}}$	Influência da temperatura	1,0	0,06	0,06

Tabela A5.4: Planilha de cálculo da incerteza da análise de cádmio lixiviado

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			c_0	V_L	a_V	$f_{\text{ácido}}$	f_{tempo}	$f_{\text{temp.}}$
2		Valor	0,26	0,332	2,37	1,0	1,0	1,0
3		Incerteza	0,018	0,018	0,06	0,0008	0,001	0,006
4								
5	c_0	0,26	0,278	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
6	V_L	0,332	0,332	0,3338	0,332	0,332	0,332	0,332
7	a_V	2,37	2,37	2,37	2,43	2,37	2,37	2,37
8	$f_{\text{ácido}}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0008	1,0	1,0
9	f_{tempo}	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,001	1,0
10	$f_{\text{temp.}}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,06
11								
12	r	0.036422	0.038943	0.036619	0.035523	0.036451	0.036458	0.038607
13	$u(y, x_i)$		0,002521	0,000197	-0,00 0899	0,000029	0,000036	0,002185
14	$u(y)^2$, $u(y, x_i)^2$	1,199 E-5	6,36 E-6	3,90 E-8	8,09 E-7	8,49 E-10	1,33 E-9	4,78 E-6
15								
16	$u_c(r)$	0,0034						

Entrar com os valores dos parâmetros na segunda linha, de C2 a H2, e suas incertezas padrão na linha abaixo (C3:H3). A planilha copia os valores de C2:H2 para a segunda coluna (B5:B10). O resultado (r) usando esses valores é dado em B12. C5 mostra o valor de c_0 a partir de C2, mais a incerteza dada em C3. O resultado do cálculo usando os valores de C5:C10 é dado em C12. As colunas D e H seguem um procedimento análogo. A linha 13 (C13:H13) mostra a diferença da linha (C12:H12) menos o valor dado em B12. na linha 14 (C14:H14) os valores da linha 13 (C13:H13) são elevados ao quadrado e somados para se obter o valor mostrado em B14. B16 dá a incerteza- padrão combinada, que é a raiz quadrada de B14.

Figura A5.8: Incertezas na determinação de Cd lixiviado



Os valores de $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) u(x_i)$ são obtidos da Tabela A5.4

Exemplo A6: A Determinação de Fibras Brutas em Rações para Animais

Sumário

Objetivo

A determinação de fibras brutas por um método normalizado regulatório

Procedimento de medição

O procedimento de medição é um procedimento normalizado envolvendo as etapas gerais delineadas na figura A6.1. Elas são repetidas para uma amostra de branco para se obter uma correção do branco.

Mensurando

A quantidade de fibra expressa como uma porcentagem da amostra, em massa, C_{fibra} , é dada por:

$$C_{fibra} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

Onde:

a é a massa em gramas da amostra, (aproximadamente 1 g).

b é a perda de massa em gramas após *calcinação* durante a determinação.

c é a perda de massa em gramas após *calcinação* durante o teste do branco

Identificação das fontes de incerteza

Um diagrama completo de causa e efeito é dado na Figura A6.9

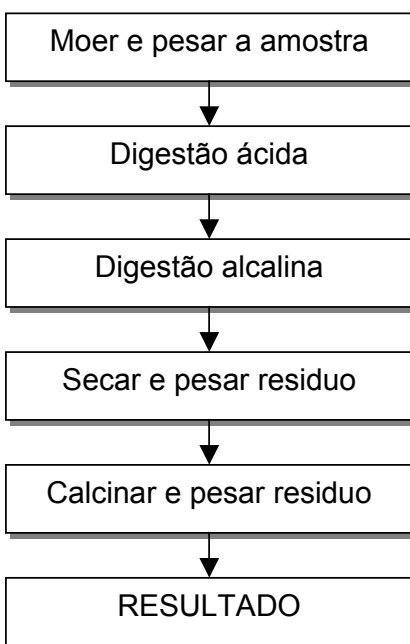
Quantificação dos componentes de incerteza

Experimentos do laboratório mostraram que o método era executado internamente de tal forma, que justificava plenamente a adoção de estudo colaborativo de reprodutibilidade de dados. No geral, não haviam outras contribuições significativas. A baixos níveis foi necessário adicionar uma tolerância para o procedimento de secagem utilizado. Resultados típicos das estimativas da incerteza estão tabulados abaixo (como incertezas padrão) (Tabela A6.1).

Tabela A6.1: Incertezas padrão combinadas

Conteúdo de fibra (% w/w)	Incerteza padrão $u(C_{fibra})$ (% w/w)	Incerteza padrão relativa $u(C_{fibra})/C_{fibra}$
2,5	$\sqrt{0,29^2 + 0,115^2} = 0,31$	0,12
5	0,4	0,08
10	0,6	0,06

Figura A6.1 : Determinação de fibra



Exemplo A6: A determinação de fibra bruta em rações para animais.
Discussão detalhada

A6.1 Introdução

Fibra bruta é definida no escopo do método como a quantidade de substâncias orgânicas isentas de gordura que são insolúveis em meio ácido ou alcalino. O procedimento é normalizado e seus resultados usados diretamente. Mudanças no procedimento mudam o mensurando é portanto, um método empírico.

Existiam dados colaborativos de ensaios (repetitividade e reprodutibilidade) para esse método. Os procedimentos de precisão descritos foram programados como parte da avaliação *intralaboratorial* do desempenho do método. Não há material de referência apropriado para esse método.

A6.2 Etapa 1: Especificação

A especificação do mensurando para métodos analíticos mais extensos é feita de uma melhor maneira através de uma ampla descrição dos diferentes estágios do método analítico e da apresentação da equação do mensurando.

Procedimento

O procedimento, que constitui um procedimento completo de uma digestão complexa, filtração, secagem, pesagem e calcinação, e também repetido para um cadinho de branco, é apresentado de forma resumida na Figura A6.2. O objetivo é a digestão da maioria dos componentes, dispensando-se todo o material indigerível. O material orgânico é calcinado a cinzas, deixando um resíduo inorgânico. A diferença entre peso de resíduo orgânico/inorgânico após a secagem e o peso do resíduo calcinado a cinzas é o “conteúdo de fibras”. Os estágios principais são:

- i) Moer a amostra para fazê-la passar por uma peneira com malha de 1 mm.
- ii) Pesar 1 g de amostra em um cadinho previamente pesado.
- iii) Adicionar uma mistura de reagentes digestivos ácidos com volumes e concentrações conhecidas. Ferver por um tempo padrão estabelecido, filtrar e lavar os resíduos.
- iv) Adicionar reagentes digestivos alcalinos padrão e ferver pelo tempo exigido, filtrar, lavar e enxaguar com acetona.
- v) Secar até um peso constante a uma temperatura padronizada (“peso constante” não é definido no método publicado; nem tampouco as demais condições de secagem tais como circulação de ar ou dispersão do resíduo).
- vi) Registrar o peso do resíduo seco.
- vii) Calcinar a cinzas até um “peso constante”, a uma temperatura declarada (na prática realizada por calcinação por um tempo pré-estabelecido, decidido após estudos intralaboratoriais).
- viii) Pesar as cinzas residuais e calcular o conteúdo de fibras por diferença, subtraindo o peso de resíduo encontrado pelo do cadinho de branco.

Mensurando

O conteúdo de fibra como uma porcentagem da amostra em peso, C_{fibra} , é dado por:

$$C_{fibra} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

Onde:

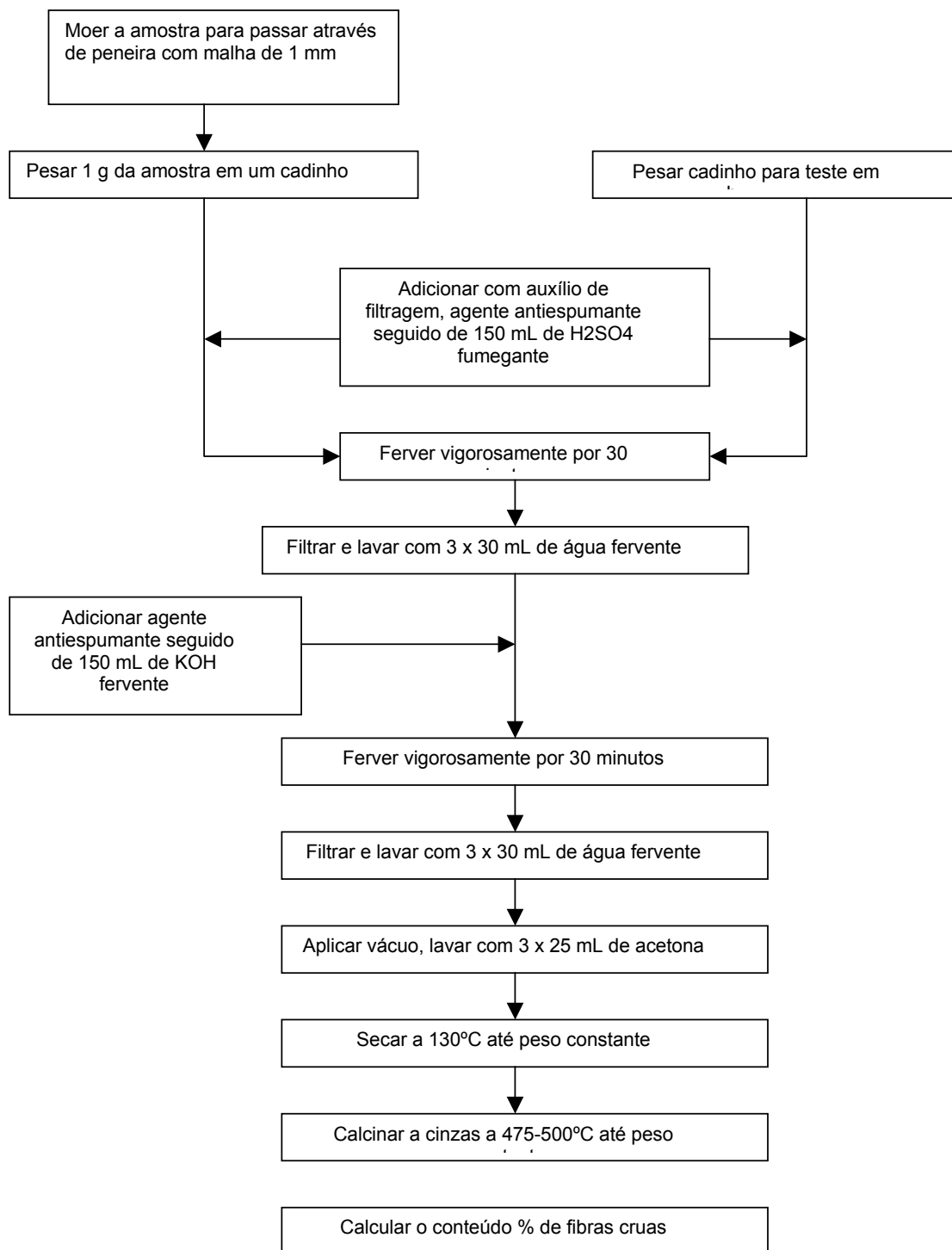
- a* é a massa (g) da amostra. Retira-se aproximadamente 1 g da amostra para análise.
- b* é a perda de massa em gramas após *calcinação* durante a determinação.
- c* é a perda de massa em gramas após *calcinação* durante o teste do branco.

A6.3: Etapa 2: Identificando e analisando as fontes de incerteza

Uma gama de fontes de incerteza foi identificada. Elas são mostradas no diagrama de causa e efeito do método (ver Figura A6.9). Esse diagrama foi simplificado pela retirada da duplicação, seguindo os procedimentos do Apêndice D; e pela remoção dos componentes insignificantes, levando ao diagrama de causa e efeito simplificado da Figura A6.10.

O uso de dados de estudos colaborativos e intralaboratoriais existentes, para método, está intimamente relacionado com a avaliação das diferentes contribuições para a incerteza e é discutido à contento, mais adiante.

Figura A6.2: Fluxograma ilustrativo dos estágios no método regulatório para a determinação de fibra em rações animais



6.4 Etapa3: Quantificando os componentes de incerteza*Resultados de ensaios colaborativos*

O método foi objeto de um ensaio colaborativo. Cinco diferentes rações para animais, representando concentrações típicas de fibra e gordura foram analisadas no ensaio. Os participantes do ensaio cumpriram todos as etapas do método, incluindo a moagem das amostras. As estimativas de repetitividade e reprodutibilidades obtidas no ensaio estão apresentadas na Tabela A6.2.

Como parte da avaliação interna do método, os experimentos foram planejados para avaliar a repetitividade (dentro da precisão do lote) para rações com concentrações de fibra similares às das amostras analisadas no ensaio colaborativo. Os resultados estão resumidos na Tabela A6.2. Cada estimativa interna de repetitividade é baseada em 5 repetições.

Tabela A6.2: Resumo dos resultados do ensaio colaborativo do método e verificação-interna de repetitividade

Amostra	Conteúdo de Fibras (% w/w)			
	Resultados do ensaio colaborativo			Desvio-padrão da repetitividade interna
	Média	Desvio padrão da reprodutibilidade (S_r)	Desvio padrão da repetitividade (s_r)	
A	2,3	0,293	0,198	0,193
B	12,1	0,563	0,358	0,312
C	5,4	0,390	0,264	0,259
D	3,4	0,347	0,232	0,213
E	10,1	0,575	0,391	0,327

As estimativas de repetitividade obtidas internamente foram comparáveis com as obtidas no ensaio colaborativo. Isso indica que a precisão do método nesse laboratório é similar à dos laboratórios que tomaram parte do ensaio colaborativo. É portanto aceitável a utilização do desvio padrão de reprodutibilidade do ensaio colaborativo no cálculo da incerteza para o método. Para completar o cálculo da incerteza, é necessário verificar se existem quaisquer outros efeitos não abrangidos pelo método colaborativo, que precisem ser considerados. O ensaio colaborativo cobriu diferentes matrizes de amostras e o pré-tratamento das amostras, uma vez que os participantes receberam amostras que precisavam ser moídas antes da análise. As incertezas associadas aos efeitos de matriz e pré-tratamento da amostra não necessitam, portanto, de qualquer consideração adicional. Outros parâmetros que afetam o resultado estão relacionados às condições de extração e secagem utilizadas no método. Estas são investigadas separadamente para assegurar que a tendência do laboratório está sob controle (i.e., pequena, se comparada ao desvio padrão de reprodutibilidade). Os parâmetros considerados são discutidos abaixo.

Perda de massa na calcinação

Como não há material de referência apropriado para esse método, a tendência obtida internamente deve ser avaliada considerando as incertezas associadas às etapas individuais do método. Diversos fatores contribuirão para a incerteza associada à perda de massa após *calcinação*:

- concentração do ácido;
- concentração do álcali;

- tempo de digestão ácida;
- tempo de digestão alcalina;
- tempo e temperatura de secagem;
- tempo e temperatura de calcinação.

Concentrações de reagentes e tempos de digestão

Os efeitos da concentração do ácido, da concentração do álcali, do tempo da digestão ácida e da digestão alcalina foram estudados em trabalhos publicados anteriormente. Nesses estudos foi avaliado o efeito das mudanças de parâmetro no resultado da análise. Para cada parâmetro foram calculados a incerteza e o coeficiente de sensibilidade (i.e., a taxa de mudança no resultado final por mudança do parâmetro específico).

As incertezas dadas na Tabela A6.3 são pequenas se comparadas aos valores de reprodutibilidade apresentados na Tabela A6.2. Por exemplo, o desvio padrão da reprodutibilidade para uma amostra contendo 2,3% m/m de fibra é 0,293% m/m. A incerteza associada a variação no tempo de digestão ácida é estimada em 0,021% w/w (i.e., $2,3 \times 0,009$). Podemos portanto desprezar, com segurança, as incertezas associadas às variações desses parâmetros do método.

Temperatura e tempo de secagem

Não existem dados anteriores disponíveis. O método estabelece que a amostra deve ser seca a 130°C até a condição de “peso constante”. Nesse caso a amostra é seca por 3 horas a 130°C e depois pesada. É então seca por mais uma hora e re-pesada.

Tabela A6.3: Incertezas associadas a parâmetros do método

Parâmetro	Coeficiente de sensibilidade ^(Nota 1)	Incerteza associada ao parâmetro	Incerteza associada ao resultado final como DPR ^(Nota 4)
Concentração do ácido	0,23 (mol.L ⁻¹) ⁻¹	0,0013 mol. L ⁻¹ Nota 2	0,00030
Concentração do álcali	0,21 (mol. L ⁻¹) ⁻¹	0,0023mol. L ⁻¹ Nota 2	0,00048
Tempo de digestão ácida	0,0031 min. ⁻¹	2,89 min. Nota 3	0,0090
Tempo de digestão alcalina	0,0025 min ⁻¹	2,89 min. Nota 3	0,0072

Nota 1. Os coeficientes de sensibilidade foram estimados pela plotagem da mudança de conteúdo de fibra normalizada contra a força do reagente ou o tempo de digestão. A taxa de mudança do resultado da análise por alteração do parâmetro, foi então calculada por regressão linear.

Nota 2. As incertezas padrão associadas às concentrações das soluções ácida e alcalina foram calculadas a partir de estimativas de precisão e exatidão da vidraria utilizada em sua preparação, dos efeitos de temperatura, etc. Ver os exemplos A1-A3 que apresentam outros cálculos de incerteza para concentrações de soluções.

Nota 3. O método especifica um tempo de digestão de 30 minutos. O tempo de digestão é controlado com uma tolerância de ± 5 minutos. Essa é uma distribuição retangular que é convertida para uma incerteza padrão dividindo-se por $\sqrt{3}$

Nota 4. A incerteza associada ao resultado final, como desvio padrão relativo (DPR), é calculada pela multiplicação do coeficiente de sensibilidade pela incerteza associada ao parâmetro.

“Peso constante” é definido nesse laboratório como uma mudança de menos de 2 mg entre duas pesagens sucessivas. Em um estudo *interno*, repetições de amostras de quatro rações foram secas a 110, 130 e 150°C e pesadas após 3 e 4 horas de secagem. Na maioria dos casos, a mudança de peso entre 3 e 4 horas foi menos de 2 mg. Isso foi, portanto, assumido como pior caso de estimativa para a incerteza associada à mudança de peso na secagem. A faixa de ± 2 mg descreve uma distribuição retangular, que é convertida a uma incerteza padrão dividindo-se por $\sqrt{3}$. A incerteza associada ao peso registrado após a secagem até um peso constante é portanto 0,00115 g. O método especifica um peso de amostra de 1 g. Para uma amostra de 1 g, a incerteza associada à secagem até peso constante corresponde a uma incerteza padrão de 0,115 % m/m associada ao conteúdo de fibras. Essa fonte de incerteza é independente do conteúdo de fibras da amostra. Haverá, portanto, uma contribuição fixa de 0,115% m/m no cômputo da incerteza para cada amostra, independente da concentração de fibras na amostra. Para todos os valores de concentração de fibras, essa incerteza é menor do que o desvio padrão da reprodutibilidade, e exceto para as mais baixas concentrações, os valores são menores que 1/3 do valor de S_R . *Mais uma vez, essa fonte de incerteza geralmente pode ser desprezada.* Porém, para baixas concentrações de fibras, essa incerteza é maior do que 1/3 do valor de S_R e assim, um termo adicional deve ser incluído no cômputo da incerteza (ver tabela A6.4).

Temperatura e tempo de calcinação

O método exige que a amostra seja calcinada a cinzas a 475-500°C por pelo menos 30 minutos. Um estudo publicado sobre o efeito das condições de calcinação envolvia determinação de conteúdo de fibras a diversas combinações diferentes de tempo/temperatura de calcinação, variando de 450°C por 30 minutos até 650°C por 3 horas. Não foi observada diferença significativa entre os conteúdos de fibras obtidos nas diferentes condições. O efeito no resultado final de pequenas variações de tempo e temperatura de calcinação pode portanto ser assumido como desprezível.

Perda de massa após calcinação de branco

Não haviam dados experimentais disponíveis para esse parâmetro. Porém, como discutido acima, os efeitos de variações nesses parâmetros são provavelmente muito pequenos.

A6.5 Etapa 4: Calculando a incerteza padrão combinada

Esse é o exemplo de um método empírico para o qual haviam dados de ensaio colaborativo disponíveis. A repetitividade interna foi avaliada e determinada como sendo comparável àquela prevista para o ensaio colaborativo. Portanto, é apropriado o uso dos valores de S_R do ensaio colaborativo. A discussão apresentada na Etapa 3 leva a conclusão de que, com exceção do efeito das condições de secagem, para baixas concentrações de fibras, as outras fontes de incerteza identificadas são todas pequenas quando comparadas a S_R . Em casos como esse, a estimativa da incerteza pode ser baseada do desvio padrão da reprodutibilidade, S_R , obtido no ensaio colaborativo. Para amostras com conteúdo de fibras de 2,5% m/m, deve ser incluído um termo adicional para se levar em conta a incerteza associada às condições de secagem.

Incerteza padrão

Incertezas padrão típicas para uma faixa de concentrações de fibras são dadas na Tabela A6.4 abaixo.

Incerteza expandida

Incertezas expandidas típicas são dadas na Tabela A6.5 abaixo, calculadas usando-se um fator de cobertura- k igual a 2, o que dá um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela A6.4: Incertezas padrão combinadas

Conteúdo de fibras (% w/w)	Incerteza padrão $U(C_{\text{fibra}}).(\% \text{ w/w})$	Incerteza padrão relativa $U(C_{\text{fibra}})/C_{\text{fibra}}$
2,5	$\sqrt{0,29^2 + 0,115^2} = 0,31$	0,12
5	0,4	0,08
10	0,6	0,06

Tabela A6.5: Incertezas expandidas

Conteúdo de fibras (% w/w)	Incerteza expandida $U(C_{\text{fibra}}).(\% \text{ w/w})$	Incerteza expandida como CV (%)
2,5	0,62	25
5	0,8	16
10	0,12	12

Figura A6.9: Diagrama de causa e efeito para a determinação de fibra em rações animais.

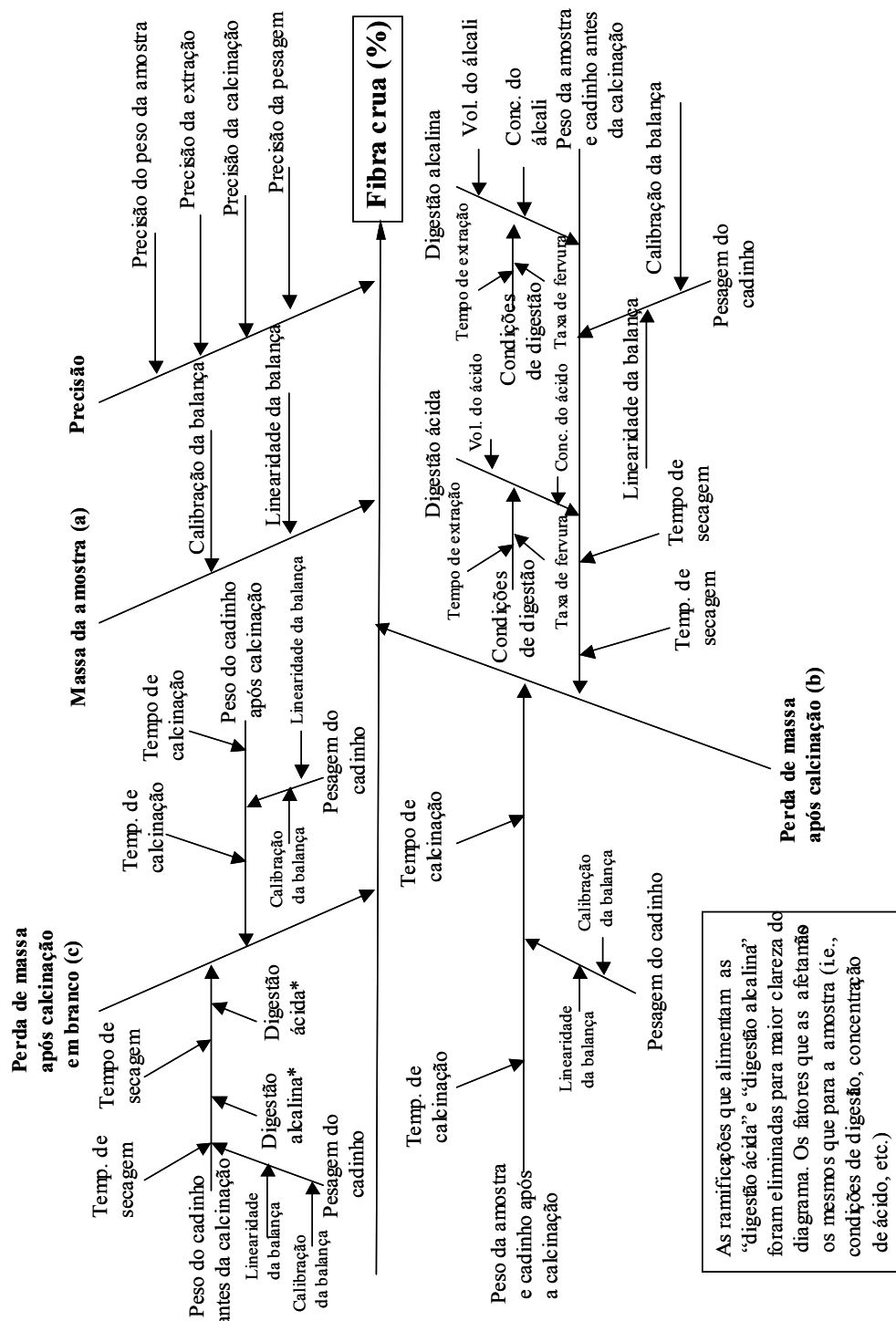
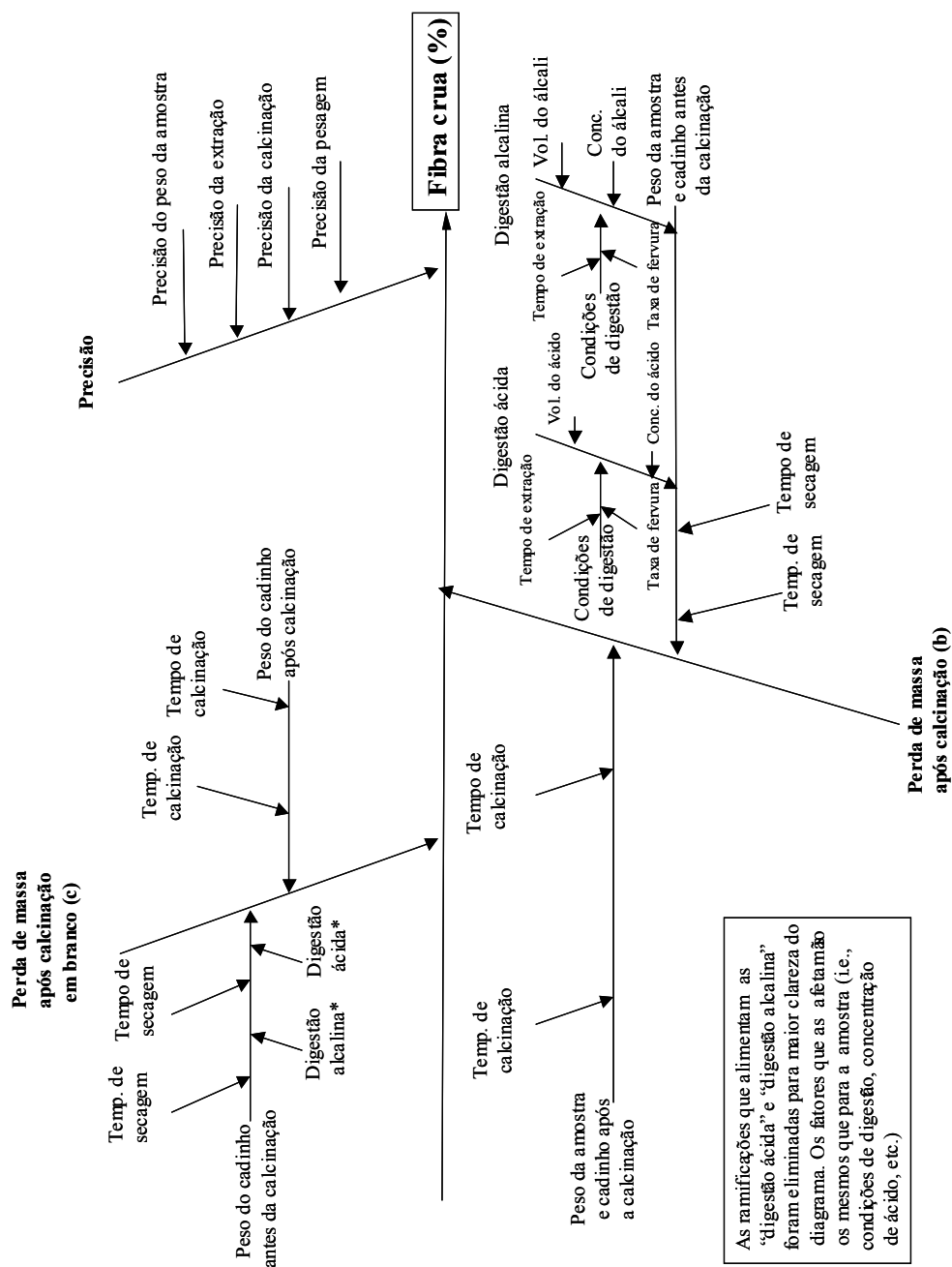


Figura A6.10: Diagrama de causa e efeito simplificado.



Exemplo A7: Determinação do teor de chumbo em água utilizando

diluição isotópica dupla e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

-A7.1 Introdução

Esse exemplo ilustra como o conceito de incerteza pode ser aplicado a uma medição da quantidade de chumbo contida em uma amostra de água usando Espectrometria de Massa com Diluição de Isótopo (IDMS) e Espectrometria de Massa em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Introdução geral a IDMS dupla

A IDMS é uma das técnicas que é reconhecida pelo *Comité Consultatif pour la Quantité de Matière* (CCQM) e que tem o potencial de ser um método primário de medição, e portanto uma expressão bem definida, que descreve como o mensurando é calculado e está disponível. No caso mais simples de diluição de isótopo usando um “*padrão de adição*” certificado, que é um material de referência isotópico enriquecido, as razões de isótopo no “*padrão de adição*”, são medidas na amostra e na mistura b de massas conhecidas de amostra e “*padrão de adição*”. A quantidade c_x do elemento contido na amostra é dada por:

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (1)$$

onde c_x e c_y são quantidades do elemento contidas na amostra e no “*padrão de adição*” respectivamente (o símbolo c é usado aqui para o teor ao invés de k para evitar confusão com fatores- K e fatores de cobertura k). m_x e m_y são massas da amostra e do “*padrão de adição*” respectivamente. R_x , R_y , e R_b são as razões do teor de isótopo. Os índices x , y e b representam a amostra, o “*padrão de adição*” e a mistura respectivamente. Um isótopo, geralmente o mais abundante na amostra, é selecionado, e todas as razões do teor são expressas em relação a ele. Um par específico de isótopos, o isótopo de referência e, preferencialmente, o isótopo mais abundante no “*padrão de adição*”, é então selecionado como razão de monitoração, por exemplo, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$. R_{xi} e R_{yi} são todas as razões de teor de isótopos possíveis na amostra e no “*padrão de adição*”, respectivamente. Para o isótopo de referência essa razão é igual a 1. K_{xi} , K_{yi} e K_b são os fatores de correção para discriminação de massa, para uma razão de teor de isótopo específica, na amostra, para “*padrão de adição*” e mistura respectivamente. Os fatores- K são medidos usando-se um material de referência isotópico certificado, conforme a equação (2)

$$K = K_0 + K_{\text{tendência}}; \text{ onde } K_0 = R_{\text{certificado}} / R_{\text{observado}} \quad (2)$$

onde K_0 é o fator de correção de discriminação de massa no instante 0, $K_{\text{tendência}}$ é um fator de tendência que surge assim que o fator- K é aplicado para corrigir uma razão medida em um momento diferente durante a medição. O $K_{\text{tendência}}$ também inclui outras possíveis fontes de tendência, como correção do tempo morto do multiplicador, efeitos da matriz, etc. $R_{\text{certificado}}$ é a razão da quantidade do isótopo, obtida do certificado de um material de referência isotópico e $R_{\text{observado}}$ é o valor observado desse material de referência isotópico. Nos experimentos IDMS, utilizando Espectrometria de Massa de Plasma Indutivamente Acoplado, (ICP-MS), o fracionamento da massa irá variar com o tempo, o que exige que todas as razões de teor de isótopos na equação (1) sejam individualmente corrigidas quanto à discriminação de massa.

Geralmente não existe material enriquecido certificado disponível para um isótopo específico. Para contornar esse problema a IDMS “dupla” é frequentemente utilizada. O procedimento utiliza um material de adição isotopicamente enriquecido, menos bem caracterizado, em conjunção com um material certificado (simbolizado por z) de composição isotópica natural. O material de composição natural certificado atua como o padrão de ensaio primário. Duas misturas são usadas; a mistura b é

uma mistura de “*padrão de adição*” enriquecido com a amostra, conforme a equação (1). Para a realização da IDMS, uma segunda mistura b’ é preparada a partir do padrão de ensaio primário com quantidade de conteúdo c_z , e o material enriquecido y. Isso nos dá uma expressão similar à equação (1):

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (3)$$

onde c_z é a quantidade de elemento contido na solução padrão de ensaio primário e m_z a massa do padrão de ensaio primário quando da preparação da nova mistura. m'_y é a massa da solução do “*padrão de adição*” enriquecido, K'_b , R'_b , K_{z1} e R_{z1} são os fatores- K , e as razões para a nova mistura e o padrão de ensaio respectivamente. O índice z representa o padrão de ensaio

Tabela A7.1 Resumo dos parâmetros da IDMS

Parâmetro	Descrição	Parâmetro	Descrição
m_x	massa da amostra na mistura b (g)	m_y	massa do “ <i>padrão de adição</i> ” enriquecido na mistura b (g)
m'_y	massa do “ <i>padrão de adição</i> ” enriquecido na mistura b’(g)	m_z	massa de padrão de ensaio primário na mistura b’ (g)
c_x	teor da amostra x [mol.g ⁻¹ ou μ mol.g ⁻¹] ^{Nota 1}	c_z	Teor no padrão primário de ensaio z [mol.g ⁻¹ ou μ mol.g ⁻¹] ^{Nota 1}
c_y	Teor no “ <i>padrão de adição</i> ” y [mol.g ⁻¹ ou μ mol.g ⁻¹] ^{Nota 1}	c_{branco}	teor observado no branco do procedimento [mol.g ⁻¹ ou μ mol.g ⁻¹] ^{Nota 1}
R_b	razão medida da mistura b, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K_b	correção da tendência de massa de R_b
R'_b	razão medida da mistura b’, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K'_b	correção da tendência de massa de R'_b
R_{y1}	razão medida de isótopo enriquecido para o isótopo de referência no “ <i>padrão de adição</i> ” enriquecido	K_{y1}	correção da tendência de massa de R_{y1}
R_{zi}	todas as-razões no padrão de ensaio primário, R_{z1} , R_{z2} , etc.	K_{zi}	fatores de correção da tendência de massa para R_{zi}
R_{xi}	todas as razões na amostra	K	

Nota 1: As unidades para o teor total são sempre especificadas no texto.

Dividindo a equação (1) pela equação (3) temos

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_y \cdot \frac{m'_y}{m'_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

Simplificando esta equação e introduzindo um procedimento branco, c_{branco} , temos:

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m'_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{branco} \quad (5)$$

Essa é a equação final, da qual c_y foi eliminado. Nessa medição o número índice sobre as razões de teores, R , representa as seguintes razões reais de teor de isótopo:

$$\begin{aligned} R_1 &= n(^{208}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb}) & R_2 &= n(^{206}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb}) \\ R_3 &= n(^{207}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb}) & R_4 &= n(^{204}\text{Pb}) / n(^{206}\text{Pb}) \end{aligned}$$

Para referência, os parâmetros são resumidos na Tabela A7.1.

A7.2 Etapa 1: Especificação

O procedimento geral para as medições é mostrado na Tabela A7.2. Os cálculos e as medições envolvidas são descritos abaixo.

Procedimento de cálculo para o teor c_x

Para essa determinação de chumbo na água, quatro misturas de b', (teste + “*padrão de adição*”) e b (amostra + “*padrão de adição*”) foram preparadas. Isso dá um total de 4 valores para c_x . Uma dessas determinações será descrita em detalhes na Tabela A7.2, passos 1 a 4. O valor relatado para c_x será a média das quatro repetições.

Tabela A7.2. Procedimento geral

Passo	Descrição
1	Preparação do padrão de ensaio primário
2	Preparação das misturas b'e b
3	Medição das razões de isótopos
4	Cálculo do teor de Pb na amostra c_x
5	Estimativa da incerteza em c_x

Cálculo da Massa Molar

Devido às variações naturais da composição isotópica de certos elementos, por ex. Pb, a massa molar, M , do padrão básico de análise tem de ser determinada, pois isso afetará o teor c_z . Observe que esse não é o caso quando c_z for expresso em mol.g⁻¹. A massa molar, $M(E)$, para um elemento E, é numericamente igual ao peso atômico do elemento E, $A_r(E)$. O peso atômico pode ser calculado de acordo com a equação geral:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i \cdot M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

quando os valores R_i são todos razões verdadeiras do teor do isótopo para o elemento E e $M(^iE)$ são as massas nuclídeas tabuladas.

Observar que as razões do teor de isótopos na equação (6) têm de ser razões absolutas, isto é, tem de ser corrigidas para discriminação de massas. Com o uso de índices apropriados, isto dá a equação (7). Para o cálculo, as massas nuclídeas, $M(^iE)$, foram tiradas dos valores de literatura², enquanto as taxas, R_{zi} e fatores K_o , $K_o(z_i)$, foram medidos (ver Tabela A7.8). Esses valores dão

$$M(Pb, \text{ Pureza } 1) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi} \cdot M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi}} = 207,21034 \text{ g mol}^{-1} \quad (7)$$

Medição dos fatores K e das razões de teor de isótopos

Para corrigir a discriminação das massas, é usado um fator de correção, K , conforme especificado na equação (2). O fator K_o pode ser calculado usando um material de referência certificado para composição isotópica. Nesse caso, foi utilizado o material de referência isotopicamente certificado NIST SRM 981 para monitorar uma possível mudança do fator K_o . O fator K_o é medido antes e depois da razão ser corrigida. Uma típica seqüência de amostra é: 1. (branco), 2. (NIST SRM 981), 3. (branco), 4. (mistura 1), 5. (branco), 6 (NIST SRM 981), 7. (branco), 8. (amostra) etc...

As medições de branco não são apenas usadas para correção de branco; são também usadas para monitorar o número de contagens para o branco. Nenhuma nova operação de medição foi iniciada até a razão de contagem do branco tornar-se estável e voltar ao nível normal. Notar que a amostra, as misturas, o “padrão de adição” e o padrão de ensaio foram diluídos para um teor antes das medições. Os resultados das medições das razões, fatores K_o calculados e $K_{tendência}$ são resumidos na Tabela A7.8.

Preparando o padrão de ensaio primário e calculando o teor, c_z .

Foram produzidos dois padrões de ensaio primários, cada qual de uma diferente peça metálica de chumbo, com uma pureza química de $m = 99,999\%$. As duas peças vieram do mesmo conjunto de chumbo de alta pureza. As peças foram dissolvidas em cerca de 10 ml de HNO_3 :água a 1:3 m/m, levemente aquecida e depois mais diluída. Foram preparadas duas misturas de cada um desses padrões de ensaio. Os valores de um dos ensaios é descrito em seguida.

0,36544 g de chumbo, m_1 , foi dissolvido numa solução aquosa de HNO_3 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à um total de $d_1 = 196,14 \text{ g}$. Essa solução é chamada *Pureza 1*. Uma solução mais diluída foi necessária, e $m_2 = 1,0292 \text{ g}$ do *Pureza 1* foi diluída na solução aquosa HNO_3 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) à uma massa total de $d_2 = 00,931 \text{ g}$. Essa solução é chamada *Pureza 2*. A quantidade de Pb na *Pureza 2*, c_z , é então calculado conforme a equação (8)

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Ensaio 1})} = 9,2605 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} = 0,092605 \mu\text{mol g}^{-1} \quad (8)$$

Preparação das misturas

É sabido que a fração da massa do “*padrão de adição*” é de aproximadamente 20 μg de Pb por grama de solução, e que a fração da massa de Pb na amostra também está nessa faixa. A Tabela A7.3 mostra os dados de pesagem para as duas misturas usadas neste exemplo.

Tabela A7.3

Mistura	b		b'	
Soluções usadas	“padrão de adição”	Amostra	“padrão de adição”	Pureza 2
Parâmetro	m_y	m_x	m'_y	m_z
Massa (g)	1,1360	1,0440	1,0654	1,1029

Medição do branco do procedimento c_{branco}

Nesse caso, o branco do procedimento foi medido usando calibração externa. Um procedimento mais exaustivo seria acrescentar um “*padrão de adição*” enriquecido a um branco e processá-lo da mesma forma que as amostras. Nesse exemplo, apenas reagentes de alta pureza foram usados e eles levariam a razões extremas nas misturas e uma conseqüente baixa confiabilidade para o procedimento de *adição* enriquecido. O procedimento de branco calibrado externamente foi medido quatro vezes, e c_{branco} chegou a $4,5 \times 10^{-7} \mu\text{mol.g}^{-1}$, com incerteza padrão de $4,0 \times 10^{-7} \mu\text{mol.g}^{-1}$, avaliado como tipo A.

Cálculo do teor desconhecido de c_x

Inserindo os dados medidos e calculados (Tabela A7.8) na equação (5) teremos $c_x = 0,053738 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Os resultados das quatro réplicas são apresentados na Tabela A7.4.

A7.3 Etapas 2 e 3: Identificação e quantificação das fontes de incerteza

Estratégia para o cálculo de incerteza

Se as equações (2), (7) e (8) fossem incluídas na equação final da IDMS (5), o mero número dos parâmetros tornaria a equação praticamente impossível de ser trabalhada. Para torná-la mais simples, os fatores K_o e o teor da solução padrão de ensaio e suas incertezas associadas são tratadas em separado e depois introduzidas na equação da IDMS (5). Nesse caso, ela não afetará a incerteza final combinada de c_x , sendo aconselhável simplificá-la por razões práticas.

Para calcular a incerteza padrão combinada, $u_c(c_x)$ serão usados os valores de uma das medições, como descrito em A7.2. A incerteza combinada de c_x será calculada usando o método da planilha de cálculo descrita no Apêndice E.

Tabela A7.4

	$c_x (\mu \text{ mol g}^{-1})$
Réplica 1 (nosso exemplo)	0,053738
Réplica 2	0,053621
Réplica 3	0,053610
Réplica 4	0,053822
Média	0,05370
Desvio(s) padrão experimental	0,0001

Incerteza do fatores K

i) *Incerteza de K_o*

K é calculado conforme a equação (2) e usando os valores de K_{x1} como no exemplo, temos para K_o :

$$K_o(x1) = \frac{R_{\text{certificado}}}{R_{\text{observado}}} = \frac{2,1681}{2,1699} = 0,9992 \quad (9)$$

Para calcular a incerteza em K_o , olhamos primeiro o certificado, onde a razão certificada de 2,1681 , tem uma incerteza declarada de 0,0008, baseada em um intervalo de confiança de 95%. Para converter uma incerteza baseada em um intervalo de confiança de 95% para uma incerteza padrão, dividimos por 2, o que dá uma incerteza padrão de $u(R_{\text{certificado}})=0,0004$. A razão observada do teor, $R_{\text{observada}}=n^{208}\text{Pb}/n^{206}\text{Pb}$ tem uma incerteza padrão de 0,00025 (como DPR). Para o fator- K , a incerteza combinada pode ser calculada como:

$$\frac{u_c(K_o(x1))}{K_o(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0,0004}{2,1681}\right)^2 + (0,0025)^2} = 0,002507 \quad (10)$$

Isso mostra claramente que as contribuições de incerteza das razões certificadas são insignificantes. Portanto, as incertezas sobre as razões medidas, $R_{\text{observado}}$ serão usadas para as incertezas sobre K_o .

Incerteza sobre $K_{\text{tendência}}$

Esse fator da tendência é introduzido para levar em conta as possíveis tendências no valor do fator de discriminação das massas. Como se pode ver no diagrama de causa e efeito acima, e na equação (2), há uma tendência associada a todos os fatores K . Os valores dessas tendências são, no nosso caso desconhecidas, sendo aplicado o valor 0. Uma incerteza é, naturalmente, associada a todos tendências e isso deve ser considerado quando se calcula a incerteza final. A princípio, uma tendência seria aplicada como na equação (11), usando um trecho da equação (5) e os parâmetros K_{y1} e R_{y1} para demonstrar esse princípio.

$$c_x = \dots \cdot \frac{(K_o(y1) + K_{\text{desvio}}(y1)) \cdot R_{y1} - \dots}{\dots} \quad (11)$$

Os valores de todos as tendências, $K_{\text{tendência}}(y_i, x_i, z_i)$ são $(0 \pm 0,001)$. Essa estimativa baseia-se em uma longa experiência nas medições de chumbo por IDMS. Os parâmetros $K_{\text{tendência}}(y_i, x_i, z_i)$ não são incluídos em detalhe na Tabela A7.5, na Tabela A7.8 ou na equação (5), mas são usados em todos os cálculos da incerteza.

Incerteza das massas pesadas

Nesse caso, um laboratório de metrologia de massa realizou as pesagens. O procedimento aplicado foi a técnica de comparação usando pesos calibrado e um comparador. A técnica de comparação foi repetida pelo menos seis vezes para cada determinação de massa da amostra. Foi aplicada uma correção de empuxo. As correções estequiométricas para a impureza não foram aplicadas neste caso. As incertezas dos certificados de pesagem foram consideradas incertezas padrão e são apresentadas na Tabela A7.8

Tabela A7.5

	Valor	Incerteza padrão	Tipo^{Nota 1}
$K_{\text{tendência}}(z_i)$	0	0,001	B
R_{z1}	2,1429	0,0054	A
$K_0(z1)$	0,9989	0,0025	A
$K_0(z3)$	0,9993	0,0035	A
$K_0(z4)$	1,0002	0,0060	A
R_{z2}	1	0	A
R_{z3}	0,9147	0,0032	A
R_{z4}	0,05870	0,00035	A
M_1	207,976636	0,000003	B
M_2	205,974449	0,000003	B
M_3	206,975880	0,000003	B
M_4	203,973028	0,000003	B

Nota 1. Tipo A (avaliação estatística) ou Tipo B (outro tipo de avaliação)

Incerteza do teor na Solução Padrão de Análise, c_z

i) Incerteza no peso atômico do chumbo

Primeiro será calculada a incerteza combinada da massa molar da solução de ensaio, *Ensaio 1*. Os valores da Tabela A7.5 são conhecido ou foram medidos:

Conforme a equação (7), o cálculo da massa molar tem a seguinte forma:

$$M(\text{Pb}, \text{Ensaio}) = \frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + K_{z2} \cdot R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (12)$$

Para calcular a incerteza padrão combinada da massa molar de Pb na solução padrão de ensaio, foi usado o modelo de planilha descrito no Apêndice E. Havia oito medições de cada taxa e K_o , o que deu uma massa molar $M(\text{Pb}, \text{Análise 1})=207,2103 \text{ g.mol}^{-1}$, com incerteza $0,0010 \text{ g.mol}^{-1}$ calculada através do método de planilha.

ii) Cálculo de incerteza padrão combinada na determinação de c_z

Para calcular a incerteza sobre o teor de Pb na solução padrão de ensaio, c_z , foram usados os dados da Tabela A7.2. e da equação (8). As incertezas foram tiradas dos certificados de pesagem, ver A7.3. Todos os parâmetros usados na equação (8) são dados com suas incertezas na Tabela A7.6.

O teor, c_z , foi calculado por meio da equação (8). Conforme o Apêndice D.5, calcula-se que a incerteza padrão combinada em c_z é de $u_c(c_z)=0,000028$, o que dá $c_z=0,092606 \mu\text{mol.g}^{-1}$ com uma incerteza padrão de $0,000028 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (0,03% como DPR percentual).

Para calcular $u_c(c_x)$, para a repetição 1, foi aplicado o modelo de *planilha* (Apêndice E). A estimativa da incerteza para a repetição 1 será representativa para a medição. (Devido ao número de parâmetros da equação 95), a *planilha* não será apresentada. O valor dos parâmetros e de suas incertezas, assim como da incerteza combinada de c_x , pode ser visto na Tabela A7.8.

Tabela A7.6

	Valor	Incerteza
Massa da peça de chumbo, m_1 (g)	0,36544	0,00005
Massa total da primeira diluição, d_1 (g)	196,14	0,03
Alíquota da primeira diluição, m_2 (g)	1,0292	0,0002
Massa total da segunda diluição, d_2 (g)	99,931	0,01
Pureza da peça metálica de chumbo, w (fração em massa)	0,99999	0,000005
Massa molar de Pb no material de ensaio, M (g . mol ⁻¹)	207,2104	0,0010

A7.4. Passo 4: Cálculo da incerteza padrão combinada

A média e o desvio padrão experimental das quatro repetições são apresentados na Tabela A7.7. Os números são tirados da Tabela A7.4 e da Tabela A7.8.

Tabela A7.7

Réplica 1		Média das réplicas 1-4		
$c_x=$	0,05374	$c_x=$	0,05370	$\mu\text{mol} . \text{g}^{-1}$
$u_c(c_x)=$	0,00018	$s=$	0,00010 ^{Nota 1}	$\mu\text{mol} . \text{g}^{-1}$

Nota 1. Esta é a incerteza padrão experimental, e não o desvio padrão da média.

Em IDMS, e em muitas análises não rotineiras, um completo controle estatístico do procedimento de medição exigiria recursos e tempo ilimitados. Uma boa forma de verificar se alguma fonte de incerteza foi esquecida é comparar as incertezas das avaliações tipo A com o desvio padrão experimental das quatro repetições. Se o desvio padrão experimental for mais alto que as contribuições das fontes de incerteza avaliadas como tipo A, isso poderia indicar que o processo de medição não foi compreendido plenamente. Como aproximação, usando dados da Tabela 8, a soma das incertezas experimentais de avaliação tipo A pode ser calculada tirando 92,2% da incerteza experimental total, que é $0,00041 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Este valor é então nitidamente mais alto que o desvio padrão experimental de $0,00010 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Ver Tabela A7.7. Isso indica que o desvio padrão experimental é coberto pelas contribuições das incertezas de avaliação tipo A e que nenhuma outra contribuição de incerteza de avaliação tipo A precisa ser considerada, devido à preparação das misturas. Poderia porém haver tendência associada às preparações das misturas. Neste exemplo, uma possível tendência na preparação das misturas é considerada insignificante em comparação com as grandes fontes de incerteza.

O teor de chumbo na amostra de água é então de:

$$C_x = (0,05370 \pm 0,00036) \mu\text{mol.g}^{-1}.$$

O resultado é apresentado com uma incerteza expandida usando um fator de abrangência de 2.

Tabela A7.8

Parâmetro	Avaliação da incerteza	Valor	Incerteza Experimental (Nota 1)	Contribuição percentual para o u_c total	Incerteza final (nota 2)	Contribuição percentual para o u_c total
$\Sigma K_{tendência}$	B	0	0,001 ^{Nota 3}	7,2	0,001 ^{Nota 3}	37,6
c_x	B	0,092605	0,000028	0,2	0,000028	0,8
$K_0(b)$	A	0,9987	0,0025	14,4	0,00088	9,5
$K_0(b')$	A	0,9983	0,0025	18,3	0,00088	11,9
$K_0(x1)$	A	0,9992	0,0025	4,3	0,00088	2,8
$K_0(x3)$	A	1,0004	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(x4)$	A	1,001	0,006	0	0,0021	0
$K_0(y1)$	A	0,9999	0,0025	0	0,00088	0
$K_0(z1)$	A	0,9989	0,0025	6,6	0,00088	4,3
$K_0(z3)$	A	0,9993	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(z4)$	A	1,0002	0,006	0	0,0021	0
m_x	B	1,0440	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_{y1}	B	1,1360	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_{y2}	B	1,0654	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_z	B	1,1029	0,0002	0,1	0,0002	0,3
R_b	A	0,29360	0,00073	14,2	0,00026 ^{Nota 4}	9,5
R'_b	A	0,5050	0,0013	19,3	0,00046	12,7
R_{x1}	A	2,1402	0,0054	4,4	0,0019	2,9
R_{x2}	Cons.	1	0		0	
R_{x3}	A	0,9142	0,0032	1	0,0011	0,6
R_{x4}	A	0,05901	0,00035	0	0,00012	0
R_{y1}	A	0,00064	0,00004	0	0,000014	0
R_{z1}	A	2,1429	0,0054	6,7	0,0019	4,4
R_{z2}	Cons.	1	0		0	
R_{z3}	A	0,9147	0,0032	1	0,0011	0,6
R_{z4}	A	0,05870	0,00035	0	0,00012	0
c_{Branco}	A	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$	0	$2,0 \times 10^{-7}$	0
c_x		0,05374	0,00041		0,00018	
			$\Sigma A_{contrib.} =$	92,2	$\Sigma A_{contrib.} =$	60,4
			$\Sigma B_{contrib.} =$	7,8	$\Sigma B_{contrib.} =$	39,6

Notas da Tabela A7.8

Nota 1. A incerteza experimental é calculada sem levar em conta o número de medições para cada parâmetro.

Nota 2. Na incerteza final o número de medições foi levado em conta. Neste caso todos os parâmetros tipo A avaliados foram medidos 8 vezes. Suas incertezas padrão foram divididas por $\sqrt{8}$.

Nota 3. Este valor é para um único $K_{tendência}$. O parâmetro $\sum K_{tendencia}$ é usado em vez de listar todos os $K_{tendencia}(z_i, x_i, y_i)$, que têm todos o mesmo valor ($0 \pm 0,0001$).

Nota 4. R_b foi medido 8 vezes por mistura, dando um total de 32 observações. Quando não há mistura para variação de mistura, como neste exemplo, todas essas 32 observações podem ser consideradas implementando todas as quatro repetições de mistura no modelo. Isto pode consumir muito tempo e como, neste caso, não afeta a incerteza de forma perceptível, não é feito.

Referência para o Exemplo 7

1. T. Cvitas, *Metrologia*, 1996, 33, 35-39
2. G. Audi e A.H. Wapstra, *Nuclear Physics*, A565 (1993)

Apêndice B. Definições

Geral

B.1 Exatidão da medição

Grau de concordância entre o resultado de uma medição e um *valor verdadeiro* do mensurando [H.4].

NOTA

- 1) “Exatidão” é um conceito qualitativo.
- 2) O termo “precisão” não deve ser usado para “exatidão”

B.2 Precisão

Grau de concordância entre resultados independentes de ensaio obtidos sob condições estipuladas [H.5].

NOTAS

- 1). A precisão depende apenas da distribuição de erros aleatórios, e não tem relação com o valor verdadeiro ou o valor especificado.
- 2.) A medida de precisão é em geral expressa em termos de imprecisão, e computada como um desvio padrão dos resultados do ensaio. Menos precisão é refletida por um desvio padrão maior.
- 3). “Resultados independentes de ensaios” significa os resultados obtidos de uma maneira não influenciada por qualquer resultado anterior no mesmo objeto de ensaio ou em objeto similar. As medidas quantitativas de precisão dependem criticamente das condições estipuladas. As condições de repetitividade e produtividade são conjuntos específicos de condições estipuladas extremas.

B.3 Valor verdadeiro (de uma grandeza)

Valor consistente com a definição de uma dada grandeza específica [H.4].

NOTAS

- 1). É um valor que seria obtido por uma medição perfeita.
- 2.) Valores verdadeiros são por natureza indeterminados.
- 3). O artigo indefinido “um” é usado, preferivelmente ao artigo definido “o” em conjunto com “valor verdadeiro”, porque pode haver muitos valores consistentes com a definição de uma dada grandeza específica.

B.4 Valor verdadeiro convencional (de uma grandeza)

Valor atribuído a uma grandeza específica e aceito, às vezes por convenção, como tendo uma incerteza apropriada para uma dada finalidade. [H.4].

EXEMPLOS

- a) Em um determinado local, o valor atribuído a uma grandeza, por meio de um padrão de referência, pode ser tomado como um valor verdadeiro convencional.
- b) O CODATA (1986) recomendou o valor para a constante Avogadro como sendo $A = 6,022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

NOTAS

- 1). “Valor verdadeiro convencional” é às vezes denominado *valor designado, melhor estimativa* do valor, *valor convencional* ou *valor de referência*. “Valor de referência” neste sentido, não deve ser confundido com “valor de referência” no sentido da observação do item 5.7 do VIM.
- 2) Frequentemente, um grande número de resultados das medições de uma grandeza é utilizado para estabelecer um valor verdadeiro convencional.

B.5 Grandeza de influência

Grandeza que não é o mensurando mas que afeta o resultado da medição deste. [H.4].

EXEMPLOS

- 1). A temperatura de um micrômetro usado na medição de um comprimento.
- 2) A frequência na medição da amplitude uma diferença de potencial em corrente alternada.
- 3) A concentração de bilirrubina na medição da concentração de hemoglobina em uma amostra de plasma sanguíneo humano.

B.6 Mensurando

Objeto da medição.

Grandeza específica submetida à medição [H.4].

Exemplo:

Pressão de vapor de uma dada amostra de água a 20 °C.

Observação

A especificação de um mensurando pode requerer informações de outras grandezas como tempo, temperatura ou pressão.

B.7. Medição

Conjunto de operações que tem por objetivo determinar o valor de uma grandeza [H.4].

B.8 Procedimento de medição

Conjunto de operações descritas especificamente, usadas na execução de medições particulares, de acordo com um dado método [H.4].

Observação

Um procedimento de medição é usualmente registrado em um documento, que algumas vezes é denominado procedimento de medição (ou *método de medição*) e normalmente tem detalhes suficientes para permitir que um operador execute a medição sem informações adicionais.

B.9 Método de medição

Seqüência lógica de operações, descritas genericamente, usadas na execução das medições [H.4].

Observação

Os métodos de medição podem ser qualificados de várias maneiras, entre as quais:

- método por substituição
- método diferencial
- método de “zero”.

B.10 Resultado de uma medição

Valor atribuído a um mensurando obtido por medição [H.4].

Observações:

1) Quando um resultado é dado, deve-se indicar, claramente, se ele se refere:

- à indicação;
- ao resultado não corrigido;
- ao resultado corrigido;

e se corresponde ao valor médio de várias medições.

2) Uma expressão completa do resultado de uma medição inclui informações sobre a incerteza da medição.

Incerteza

B.11 Incerteza de medição

Parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando [H.4].

Observações:

1) O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão (ou um múltiplo dele) ou a metade de um intervalo correspondente a um nível de confiança estabelecido.

2.) A incerteza de medição compreende, em geral, muitos componentes. Alguns destes componentes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados das séries de medições e podem ser caracterizados

por desvios padrão experimentais. Os outros componentes, que também podem ser caracterizados por desvios padrão, são avaliados por meio de uma distribuição de probabilidades assumidas, baseadas na experiência ou outras informações.

3) Entende-se que o resultado da medição é a melhor estimativa do valor da mensurando, e que todos os componentes da incerteza, incluindo aqueles resultantes de efeitos sistemáticos, como os componentes associados com correções e padrões de referência, contribuem para a dispersão.

B.12. Rastreabilidade

Propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia ininterrupta de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas. [H.4].

B.13 Incerteza padrão - $u(x_i)$

Incerteza do resultado x_i de uma medição, expressa como um desvio padrão [H.2].

B.14 Incerteza padrão combinada - $u_c(y)$

Incerteza padrão do resultado y de uma medição, quando este resultado é obtido por meio dos valores de várias outras grandezas, sendo igual à raiz quadrada positiva de uma soma de termos, que constituem as variâncias ou covariâncias destas outras grandezas, ponderadas de acordo com quanto o resultado da medição varia com mudanças nestas grandezas [H.2].

B.15 Incerteza expandida - U

Grandeza que define um intervalo em torno do resultado de uma medição com qual se espera abranger uma grande fração da distribuição de valores que possam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando [H.2].

NOTAS

- 1.) A fração pode ser vista como a probabilidade de abrangência nível da confiança do intervalo.
- 2.) Para associar um nível de confiança específico ao intervalo definido pela incerteza expandida, são necessárias suposições explícitas ou implícitas com respeito à distribuição de probabilidade caracterizada pelo resultado da medição e sua incerteza padrão combinada. O nível da confiança que pode ser atribuído a este intervalo será conhecido na medida em que tais suposições possam ser justificadas.
- 3.) Uma incerteza expandida U é calculada a partir de uma incerteza padrão combinada u_c e um fator de abrangência k usando:

$$U = k \times u_c$$

B.16 Fator de abrangência - k

Fator numérico utilizado como um multiplicador da incerteza padrão combinada de modo a obter uma incerteza expandida [H.2].

NOTA. O fator de abrangência, k , está tipicamente na faixa de 2 a 3.

B.17 Avaliação do tipo A (de incerteza)

Método de avaliação de incerteza pela análise estatística de séries de observações [H.2].

B.18 Avaliação do tipo B (de incerteza)

Método de avaliação de incerteza por outros meios que não a análise estatística de séries de observações [H.2].

Erro

B.19 Erro (de medição)

Resultado de uma medição menos um valor verdadeiro do mensurando [H.4].

Observações

- 1) Uma vez que o valor verdadeiro não pode ser determinado, utiliza-se, na prática, um valor verdadeiro convencional.

2) Quando for necessário distinguir “erro” de “erro relativo”, o primeiro é, algumas vezes, denominado erro absoluto da medição. Este termo não deve ser confundido com valor absoluto do erro, que é o módulo do erro.

B.20 Erro aleatório (ou erro randômico)

Resultado de uma medição menos a média que resultaria de um infinito número de medições do mesmo mensurando, efetuadas sob condições de repetitividade [H.4].

Observações

- 1) Erro aleatório é igual ao erro menos o erro sistemático.
- 2.) Em razão de que apenas finito número de medições pode ser feito, é possível apenas determinar uma estimativa do erro aleatório.

B.21 Erro sistemático

Média que resultaria de um infinito número de medições do mesmo mensurando, efetuadas sob condições de repetitividade, menos o valor verdadeiro do mensurando [H4].

Observações

- 1) Erro sistemático é igual a erro menos erro aleatório.
- 2).Analogamente ao valor verdadeiro, o erro sistemático e suas causas não podem ser completamente conhecidos.

Termos estatísticos

B.22 Média aritmética (da amostra) -

Valor da média aritmética de uma amostra de n resultados.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1,n} x_i}{n}$$

B.23 Desvio padrão da amostra - s

Uma estimativa do desvio padrão σ da população, a partir de uma amostra de n resultados.

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

B.24 Desvio padrão da média - $S_{\bar{x}}$

O desvio padrão da média \bar{x} de n valores tirados de uma população é dado por:

$$S_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Os termos “erro padrão” e “erro padrão da média” também foram usados para descrever a mesma grandeza.

B.25 Desvio padrão relativo (DPR)

Uma estimativa do desvio padrão de uma população a partir de uma amostra de n resultados, divididos pela média dessa amostra. Em geral conhecido como coeficiente de variação (CV). Muitas vezes também chamado de percentagem.

$$DPR = \frac{s}{\bar{x}}$$

Apêndice C. Incertezas nos Processos Analíticos

C.1. A fim de identificar as possíveis fontes de incerteza em um procedimento analítico é aconselhável subdividir a análise em um conjunto de etapas genéricas:

1. **Amostragem**
2. **Preparação da amostra**
3. **Apresentação dos Materiais de Referência Certificados para o sistema de medição**
4. **Calibração do (s) Instrumento (s)**
5. **Análise (aquisição de dados)**
6. **Processamento de dados**
7. **Apresentação dos resultados**
8. **Interpretação dos resultados**

C.2. Essas etapas podem ser depois subdivididas por contribuições à incerteza para cada etapa. A lista seguinte, embora não necessariamente abrangente, dá orientação sobre os fatores que devem ser considerados.

1. Amostragem

- Homogeneidade
- Efeitos da estratégia de amostragem específica (por exemplo: aleatória, aleatória estratificada, proporcional etc..)
- Efeitos do movimento do meio (particularmente a seleção da massa específica)
- Estado físico (sólido, líquido ou gasoso)
- Efeitos da temperatura e pressão
- O processo de amostragem afeta a composição? Por.ex., adsorção diferenciada no sistema de amostragem.

2. Preparação da amostra

- Homogeneização e/ou efeitos da sub-amostragem.
- Secagem
- Trituração
- Dissolução
- Extração
- Contaminação
- Derivação (efeitos químicos)
- Erros de diluição
- Pré-concentração
- Controle dos efeitos de especiação.

3. Apresentação de Materiais de Referência Certificados para o sistema de medição

- Incerteza do MRC.
- Equiparação do MRC à amostra

4. Calibração do Instrumento

- Erros da calibração do instrumento usando um Material de Referência Certificado
- Material de referência e sua incerteza.
- Equiparação da amostra ao calibrante
- Precisão do instrumento

5. Análise

- Cálculo da média
- Controle de arredondamento e eliminação de Algarismos
- Estatística
- Algoritmos de processamento (encaixe do modelo, i.e. ajuste pelos mínimos quadrados)

7. Apresentação dos Resultados

- Resultado final.
- Estimativa da incerteza.
- Nível de confiança.

8. Interpretação dos Resultados

- Contra limites
- Conformidade regulatória
- Adequação ao propósito

Apêndice D. Analisando Fontes de Incerteza

D.1. Introdução

É em geral necessário desenvolver e registrar uma lista de fontes de incertezas relevantes para um método analítico. É aconselhável estruturar esse processo, tanto para assegurar uma cobertura abrangente quanto para evitar contagem em excesso. O procedimento seguinte (baseado em um método publicado anteriormente [H.14], oferece um meio possível de desenvolver uma análise adequada e estruturada das contribuições de incerteza.

D.2. Princípios da abordagem

D.2.1. A estratégia tem dois estágios:

- Identificar os efeitos sobre um resultado

Na prática, a análise estruturada necessária é efetuada por meio de um *diagrama de causa e efeito* (também conhecido como diagrama Ishikawa ou “espinha de peixe”) (H.15].

- Simplificar e resolver a duplicação

A lista inicial é aprimorada para simplificar a apresentação e assegurar que os efeitos não sejam duplicados desnecessariamente.

D.3. Análise de causa e efeito

D.3.1. Os princípios de construção de um diagrama de causa e efeito estão descritos detalhadamente em outro tópico. O procedimento empregado segue abaixo:

1. Escrever a equação completa para o resultado. Os parâmetros da equação formam as ramificações principais do diagrama. É quase sempre necessário acrescentar uma ramificação principal representando uma correção nominal para a tendência total, geralmente como recuperação e esta ação, se apropriada é recomendada nesse estágio.
2. Considerar cada etapa do método e acrescentar quaisquer outros fatores ao diagrama, trabalhando em direção às extremidades das ramificações, a partir dos efeitos principais. Os exemplos incluem efeitos ambientais e de matriz.
3. Para cada ramificação, acrescentar fatores contributivos até os efeitos de tornarem suficientemente remotos, isto é, até que os efeitos sobre o resultado sejam desprezíveis.
4. Resolver as duplicações e reorganizar para esclarecer contribuições e causas relacionadas em grupos. Nesse estágio, é conveniente agrupar os termos de precisão em uma ramificação de precisão em separado.

D.3.2. O estágio final da análise de causa e efeito requer mais esclarecimento. As duplicações surgem naturalmente ao se detalhar as contribuições separadamente para cada parâmetro de entrada. Por exemplo, um elemento de variabilidade a cada corrida está sempre presente, pelo menos nominalmente, para cada fator de influência; esses efeitos contribuem para qualquer variância total observada no método como um todo, e não devem ser acrescentados em separado se já tiverem sido levados em conta. Da mesma forma, é comum encontrar o mesmo instrumento usado para pesar materiais, levando a contagem em excesso de suas incertezas de calibração. Essas considerações levam à seguintes regras adicionais para aprimoramento do diagrama (embora apliquem-se igualmente bem a qualquer lista estruturada de efeitos):

- Efeitos de cancelamento: remover ambos. Por exemplo, em uma pesagem por diferença, duas massas são determinadas, ambas sujeitas à “tendência zero” da balança. A tendência zero” será cancelada da massa por diferença, e pode ser retirada das ramificações correspondentes para as pesagens separadas.

- Efeito semelhante, tempo equivalente: combinar em uma entrada única. Por exemplo, a variação corrida a corrida de várias entradas pode ser combinada em uma “ramificação” da precisão total corrida-a-corrida. Um certo cuidado é necessário; pois a variabilidade nas operações efetuadas em separado para cada determinação pode ser combinada, enquanto que a variabilidade nas operações efetuadas em grupos completos (como calibração de instrumento) só será observável em medidas de precisão entre-grupos.
- Diferentes instâncias: É comum encontrar efeitos com nomes semelhantes que na verdade se referem a diferentes instâncias de medições semelhantes, que devem ser claramente distinguidas, antes de se continuar o processo.

D.3.3. Esta forma de análise não leva a listas exclusivamente estruturadas. No presente exemplo, a temperatura pode ser considerada tanto um efeito direto sobre a massa específica a ser medida, quanto um efeito sobre a massa medida do material contido em um picnômetro; quaisquer das duas considerações podem formar a estrutura inicial. Na prática, isso não afeta a utilidade do método. Desde que todos os efeitos significativos apareçam uma vez, em algum ponto da lista, a metodologia geral permanece efetiva.

D.3.4. Terminada a análise de causa e efeito, pode ser conveniente voltar à equação original do resultado e acrescentar quaisquer termos novos à equação (como temperatura, por exemplo).

D.4. Exemplo

D.4.1. O procedimento é ilustrado em referência a medição de massa específica direta simplificada. Considerem o caso de determinação direta da massa específica $d(\text{EtOH})$ de etanol pela pesagem de um volume conhecido V em um frasco volumétrico apropriado, com tara m_{tara} , e peso bruto incluindo etanol m_{bruto} . A massa específica é calculada a partir de

$$d(\text{EtOH}) = (m_{\text{bruto}} - m_{\text{tara}}) / V$$

Para maior clareza, apenas três efeitos serão considerados: calibração do equipamento, temperatura e precisão de cada determinação. As Figuras D1 a D3 ilustram o processo graficamente.

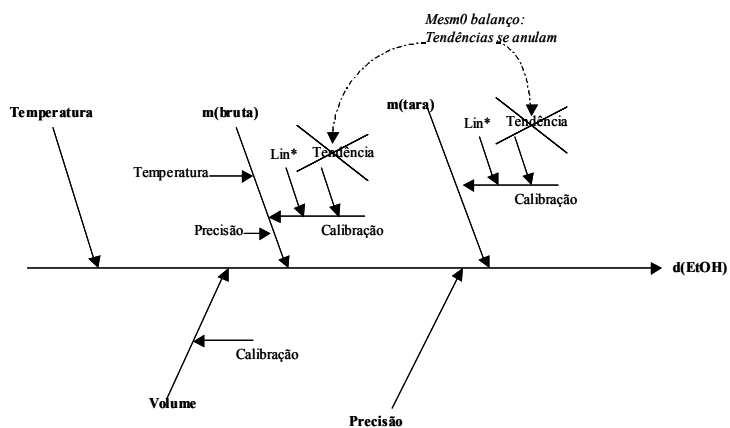
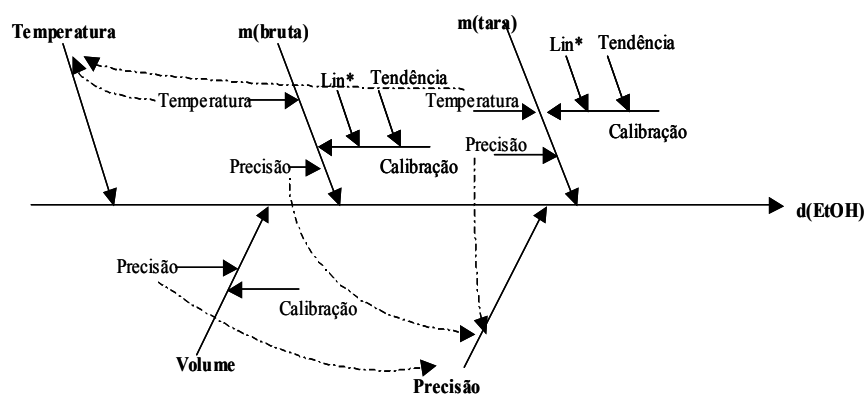
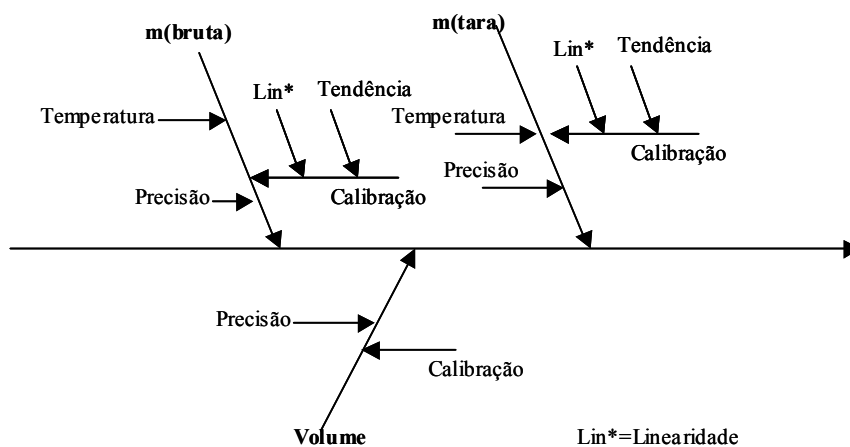
D.4.2. Um diagrama de causa e efeito consiste de uma estrutura hierárquica que culmina em um resultado único. Para o presente propósito, este resultado é um resultado analítico específico ($d(\text{EtOH})$ na Figura D1). As “ramificações” que levam ao resultado são os efeitos contributivos, que incluem os resultados das medições intermediárias e também outros fatores, como os efeitos ambientais e de matriz. Cada ramificação, por sua vez, pode ter outros efeitos contributivos. Esses “efeitos” abrangem todos os fatores que afetam o resultado, seja variável ou constante; as incertezas em qualquer desses efeitos irão obviamente contribuir para a incerteza no resultado.

D.4.3. A Figura D1 mostra um possível diagrama obtido diretamente da aplicação dos passos 1 a 3. As principais ramificações são os parâmetros na equação, e os efeitos sobre cada um deles são representados por ramificações subsidiárias. Notem que há dois efeitos de ‘temperatura’, três efeitos de ‘precisão’ e três efeitos de ‘calibração’.

D.4.4. A Figura D2 mostra os efeitos de precisão e temperatura, agrupados juntos, segundo a segunda regra (mesmo efeito/tempo); a temperatura pode ser considerada um efeito único sobre a massa específica, e as variações individuais em cada determinação contribuem para a variação observada repetições do método inteiro.

D.4.5. A tendência da calibração nas duas pesagens é cancelada e pode ser retirada (Figura D3) segundo a primeira regra de refinamento (cancelamento).

D.4.6. Por fim, as ramificações de ‘calibração’ restantes precisariam ser distinguidas como duas contribuições (distintas) devido à uma possível não-linearidade da resposta da balança, juntamente com a incerteza da calibração associada à determinação volumétrica.



Apêndice E. Procedimentos Estatísticos Úteis

E.1 Funções de Distribuição

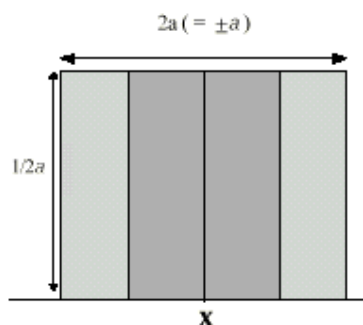
O quadro apresentado a seguir mostra como calcular uma incerteza padrão a partir dos parâmetros das duas mais importantes funções de distribuição, e dá uma indicação das circunstâncias nas quais cada uma deve ser usada.

EXEMPLO

Um químico estima um fator de contribuição como sendo não menor que 7 ou maior que 10, mas sente que o valor poderia estar em qualquer ponto desse intervalo, sem qualquer idéia de que parte dessa faixa seja mais provável que outra. Essa é a descrição de uma função de distribuição retangular com uma amplitude $2a = 3$ (meia amplitude de $a = 1,5$). Através da utilização da função apresentada abaixo para uma distribuição retangular, pode-se calcular uma estimativa da incerteza padrão. Usando a faixa citada acima, $a = 1,5$, temos uma incerteza padrão de $(1,5/\sqrt{3}) = 0,87$

Distribuição retangular

Formato



Usar quando:

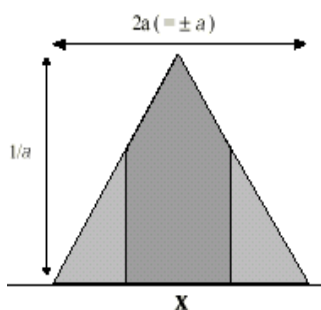
- Um certificado ou outra especificação dá limites sem especificar um nível de confiança (p.ex. 25ml \pm 0,05mL)
- É feita uma estimativa sob a forma de uma faixa máxima ($\pm a$) sem se ter conhecimento do formato da distribuição

Incerteza

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Distribuição triangular

Formato



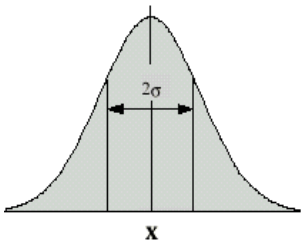
Usar quando:

- A informação disponível quanto a x é menos limitada do que para uma distribuição retangular. Valores próximos de x são mais prováveis do que próximos dos limites
- É feita uma estimativa sob a forma de uma faixa máxima ($\pm a$) descrita por uma distribuição simétrica

Incerteza

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Distribuição normal

Formato	Usar quando:	Incerteza
	<ul style="list-style-type: none"> É feita uma estimativa baseada em observações repetidas de um processo de variação randômica. 	$u(x) = s$
	<ul style="list-style-type: none"> É dada uma incerteza sob a forma de um desvio padrão s, um desvio padrão relativo s/\bar{x}, ou um coeficiente de variância $CV\%$ sem se especificar a distribuição. 	$u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s / \bar{x})$
	<ul style="list-style-type: none"> É dada uma incerteza sob a forma de um intervalo $x \pm c$ com 95% (ou outro percentual) de confiança, sem se especificar a distribuição. 	$u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$
		$u(x) = c/2$ (para c a 95%)
		$u(x) = c/3$ (para c a 99,7%)

E.2 Método da planilha para cálculo da incerteza

E.2.1 Softwares de planilha podem ser utilizados para simplificar os cálculos mostrados na Seção 8. O procedimento leva vantagem em relação a um método numérico aproximado de diferenciação, e exige conhecimento apenas do cálculo utilizado para se derivar o resultado final (incluindo quaisquer influências ou fatores de correção necessários) e dos valores numéricos dos parâmetros e suas incertezas. A descrição aqui apresentada segue a de Kragten [H.12].

E.2.2 Na expressão para $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

desde que tanto $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ seja linear em x_i ou $u(x_i)$ seja pequeno se comparado a x_i , as derivadas parciais (1) podem ser aproximadas por:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

Multiplicando por $u(x_i)$ para se obter a incerteza $u(y, x_i)$ em y devido a incerteza em x_i temos

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

Logo $u(y, x_i)$ é a diferença entre os valores de y calculados para $[x_i + u(x_i)]$ e x_i respectivamente.

E.2.3 A suposição de pequenos valores ou linearidade de $u(x_i)/x_i$ não será estritamente verificada em todos os casos. Entretanto, o método efetivamente fornece uma exatidão aceitável para fins práticos em se considerando as aproximações necessárias para as estimativas dos valores de $u(x_i)$. A referência

H.12 discute esse ponto mais detalhadamente e sugere métodos de verificação da validade da suposição.

E.2.4 A planilha básica é montada conforme descrito a seguir, assumindo que o resultado y é uma função dos quatro parâmetros p , q , r e s :

i) Entrar com os valores de p , q , etc. e a fórmula para cálculo de y na coluna A da planilha. Copiar a coluna A através das colunas seguintes, uma vez para cada variável em y (ver Figura E2.1). É conveniente colocar os valores das incertezas $u(p)$, $u(q)$ e assim por diante, na linha 1, conforme indicado.

ii) Somar $u(p)$ a p na célula B3, $u(q)$ a q na célula C4, etc., como na Figura E2.2. Ao recalculer a planilha, na célula B8 temos $f(p+u(p), q, r, \dots)$ (simbolizada por $f(p', q, r, \dots)$ nas Figuras E2.2 e E2.3), na célula C8 temos $f(p, q+u(q), r, \dots)$ etc.

iii) Entrar na linha 9 com a linha 8 menos A8 (por exemplo, a célula B9 passa a ser B8 - A8). Isso nos dá os valores de $u(y, p)$ como

$$u(y, p) = f(p + u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots) \text{ etc.}$$

iv) Para se obter a incerteza padrão em y , elevar ao quadrado essas contribuições individuais, somá-las e em seguida extrair a raiz quadrada, entrando com $u(y, p)^2$ na linha 10 (Figura E.2.3) e colocar a raiz quadrada de sua soma em A10. Ou seja, a célula 10 é dada pela fórmula

$$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$$

que nos dá a incerteza padrão em y .

E.2.5 Nas células B10, C10, etc., temos as contribuições elevadas ao quadrado $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$ dos componentes individuais de incerteza para a incerteza em y e assim sendo, é fácil se ver quais componentes são significativos.

E.2.6 A planilha permite realizar os diretamente cálculos atualizados à medida que os valores dos parâmetros mudam ou as incertezas são refinadas. Na etapa i) acima, ao invés de se copiar a coluna A diretamente nas colunas B-E, copiar os valores de p a s por referência, isto é, as células B3 a E3 todas referenciadas a A3, B4 a E4 referenciadas a A4, etc. As setas horizontais na Figura E2.1 mostram a referência à linha 3. Observar que as células B8 a E8 devem ainda fazer referência aos valores nas colunas E a E respectivamente, como mostrado para a coluna B pelas setas verticais na Figura E2.1. na etapa ii), adicionar as referências à linha 1 por referência(como mostrado pelas setas na Figura E2.1). Por exemplo, a célula B3 passa a ser A3+B1, a célula C4 passa a ser A4+C1, etc. Logo, as mudanças tanto nos parâmetros quanto nas incertezas se refletirão imediatamente no resultado total em A8 e a incerteza padrão combinada em A10.

E.2.7 Se quaisquer das variáveis forem correlacionadas, o termo adicional necessário é adicionado ao SUM (somatório) em A10. Por exemplo, se p e q são correlacionados, com um coeficiente de correlação $r(p, q)$, então o termo extra $2xr(p, q)u(y, p)u(y, q)$ é adicionado ao somatório calculado antes de se extrair a raiz quadrada. Portanto, a correlação pode facilmente ser incluída pela adição de termos extras adequados à planilha.

Figure E2.1

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$
9					
10					
11					

Figure E2.2

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p',...,)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10					
11					

Figure E2.3

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p',...,)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10	$u(y)$	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,s)^2$
11					

E.3 Incertezas pela calibração linear dos mínimos quadrados

E.3.1 Um método ou instrumento analítico é geralmente calibrado pela observação das respostas, y , aos diferentes níveis do analito x . Na maioria dos casos assume-se que essa relação é linear, ou seja:

$$y = b_0 + b_1x \quad \text{Eq. E3.1}$$

Essa reta de calibração é então utilizada para se obter a concentração $x_{pred.}$ do analito de uma amostra que produz uma resposta observada $y_{obs.}$ através de:

$$x_{pred.} = (y_{obs.} - b_0)/b_1 \quad \text{Eq. E3.2}$$

É usual se determinar as constantes b_1 e b_0 através de regressões lineares pesadas ou não-pesadas de um conjunto de n pares de valores (x_i, y_i) .

E.3.2 Existem quatro principais fontes de incerteza a se considerar para se chegar a uma incerteza associada a concentração estimada $x_{pred.}$.

- *Variações aleatórias na medição de y , afetando tanto as respostas de referência y_i , quanto as respostas medidas $y_{obs.}$.*
- Efeitos aleatórios resultando em erro nos valores de referência designados x_i .
- Valores de x_i e y_i podem estar sujeitos a um deslocamento constante desconhecido, surgidos, por exemplo, quando da obtenção dos valores de x por diluição serial de uma solução concentrada
- A assunção de linearidade pode não ser válida

Destas, as mais significativas para na prática são as variações aleatórias em y , e são detalhados aqui métodos para estimar a incerteza para essa fonte. As demais fontes também são consideradas resumidamente, dando uma indicação dos métodos disponíveis.

E.3.3 A incerteza $u(x_{pred.}, y)$ em um valor previsto $x_{pred.}$ decorrente da variabilidade em y pode ser estimado de diversas formas:

A partir da variância e covariância calculadas.

Se os valores de b_1 e b_0 , suas variâncias $\text{var}(b_1)$, $\text{var}(b_0)$ e sua covariância, $\text{covar}(b_1, b_0)$, são determinadas pelo método dos mínimos quadrados, a variância em x , $\text{var}(x)$, obtida usando a fórmula no capítulo 8 e derivando as equações normais^(a), é dada por:

$$\text{var}(x_{pred.}) = \frac{\text{var}(y_{obs.}) + x_{pred.}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{pred.} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{Eq. E3.3}$$

e a incerteza correspondente $u(x_{pred.}, y)$ é $\sqrt{\text{var}(x_{pred.})}$.

A partir dos dados de calibração

A fórmula acima para $\text{var}(x_{pred.})$ pode ser escrita em termos do conjunto de n pontos de dados, (x_i, y_i) , usados para determinar a função de calibração:

$$\text{var}(x_{pred.}) = \text{var}(y_{obs.})/b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{pred.} - \bar{x})^2}{\left(\sum (w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i \right)} \right)$$

onde $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{fi})^2}{(n-2)}$, $(y_i - y_{fi})$ é o resíduo para o $i^{\text{ésimo}}$ ponto, n é o número de pontos de dados na calibração, b_1 o gradiente calculado mais próximo, w_i o peso declarado para y_i e $(x_{pred.} - \bar{x})$ a diferença entre $x_{pred.}$ e a média \bar{x} dos n valores x_1, x_2, \dots

Para dados não pesados e onde $\text{var}(y_{\text{obs}})$ é baseada em p medições, a equação E3.4 se torna

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\left(\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right)} \right) \quad \text{Eq. E3.5}$$

Esta é a fórmula que é usada no exemplo 5 com

$$S_{xx} = \left| \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right| = \sum (x_i - \bar{x})^2.$$

A partir de informações dadas por softwares utilizados para derivar as curvas de calibração.

Alguns softwares dão o valor de S , descrito de formas variadas como, por exemplo, erro RMS ou erro padrão residual. Essa forma pode ser usada na equação E3.4 ou na E3.5. Entretanto, alguns softwares também podem fornecer o desvio padrão $s(y_c)$ em um valor de y calculado a partir da linha ajustada para alguns novos valores de x , e com isso podemos calcular $\text{var}(x_{\text{pred}})$, uma vez que para $p=1$

$$s(y_c) = \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\left(\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right)}}$$

temos, comparando com a equação E3.5,

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = [s(y_c) / b_1]^2 \quad \text{Eq. E3.6}$$

E3.4 Cada um dos valores de referência x_i podem ter incertezas que se propagam até o resultado final. Na prática, as incertezas nesses valores geralmente são pequenas se comparadas às incertezas nas respostas y_i do sistema, e podem ser ignoradas. Uma estimativa aproximada da incerteza $u(x_{\text{pred}}, x_i)$ em um valor previsto x_{pred} devido a incerteza em um valor de referência x_i específico é $u(x_{\text{pred}}, x_i) \approx u(x_i) / n$ Eq. E3.7

onde n é o número de valores x_i utilizados na calibração. Essa expressão pode ser usada para se verificar a significância de $u(x_{\text{pred}}, x_i)$.

E3.5 A incerteza advinda da assunção de que há uma relação linear entre y e x não é normalmente grande o suficiente para que seja necessária uma estimativa adicional. Desde que os resíduos demonstrem que não há desvio sistemático significativo por se assumir a relação linear, a incerteza advinda dessa assunção (adicionada à incerteza coberta pelo decorrente aumento na variância de y) pode ser assumida como desprezível. Caso os resíduos mostrem uma tendência sistemática, pode então ser necessária a inclusão de termos mais altos na função de calibração. Métodos para o cálculo de $\text{var}(x)$ nesses casos são dados em textos padrões. É também possível se fazer um julgamento baseado na dimensão da tendência sistemática.

E3.6 Os valores de x e de y podem estar sujeitos a um desalinhamento desconhecido (por exemplo quando os valores de x são obtidos a partir de diluições seriadas de uma solução concentrada, que tem uma incerteza em seu valor certificado). Se as incertezas padrão em y e x decorrentes desses efeitos são $u(y, \text{const})$ e $u(x, \text{const})$, então a incerteza no valor interpolado x_{pred} é dado por:

$$u(x_{\text{pred}})^2 = u(x, \text{const})^2 + (u(y, \text{const}) / b_1)^2 + \text{var}(x) \quad \text{Eq. E3.8}$$

E3.7 Os quatro componentes de incerteza descritos em E3.2 podem ser calculados usando as equações E3.3 a E3.8. A incerteza total obtida por cálculos a partir de uma calibração linear pode então ser calculada pela combinação desses quatro componentes na forma normal.

E.4: Documentando a incerteza dependente do nível de analito

E.4.1 Introdução

E.4.1.1 É frequentemente observado em medições químicas que, para uma ampla gama de níveis de analito, as contribuições dominantes para a incerteza total variam aproximadamente de forma proporcional ao nível de analito, isto é (1). Em tais casos, é geralmente interessante que as incertezas sejam expressas em desvios padrão relativos ou, por exemplo, coeficiente de variação (%CV).

E.4.1.2 Quando a incerteza não é afetada pelo nível, por exemplo a níveis baixos, ou quando se trata de uma faixa relativamente estreita de níveis de analito, é geralmente mais interessante termos um valor absoluto para a incerteza.

E.4.1.3 Em alguns casos, tanto os efeitos constantes quanto os proporcionais são importantes. Essa seção apresenta uma abordagem genérica para o registro de informações relativas a incerteza quando se trata de variação da incerteza com o nível de analito e também quando é inadequado relatá-la como um simples coeficiente de variação.

E.4.2 Abordagem básica

E.4.2.1 Para se obter tanto proporcionalidade da incerteza quanto a possibilidade de um valor essencialmente constante em relação ao nível, é utilizada a seguinte expressão geral:

$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2} \quad [1]$$

onde

$u(x)$ é a incerteza padrão combinada no resultado x (isto é, a incerteza expressa como desvio padrão)

s_0 representa uma contribuição constante à incerteza total.

s_1 é uma constante de proporcionalidade.

A expressão é baseada no método normal de combinação de duas contribuições à incerteza total, assumindo uma contribuição (s_0) como constante e uma ($x s_1$) proporcional ao resultado. A Figura E.4.1 mostra a forma desta expressão.

Nota: A abordagem acima é prática apenas quando é possível calcular um grande número de valores.

Em estudos experimentais, muitas vezes não é possível se estabelecer a relação parabólica relevante. Em tais circunstâncias, uma aproximação adequada pode ser obtida por regressão linear simples por meio de quatro ou mais incertezas combinadas obtidas a diferentes concentrações de analito. Esse procedimento é consistente com o procedimento empregado em estudos de reprodutibilidade e repetitividade conforme a ISO 5725:1994. A expressão relevante é então

$$u(x) \approx s_0 + x \cdot s_1$$

E.4.2.2 A figura pode ser dividida em regiões aproximadas (de A a C na figura):

A: A incerteza é dominada pelo termo s_0 , e é aproximadamente constante e próxima de s_0 .

B: Ambos os termos contribuem significativamente; a incerteza resultante é significativamente maior, tanto de s_0 quanto de $x s_1$, e alguma curvatura é visível.

C: O termo $x s_1$ domina; a incerteza ocorre de forma aproximadamente linear com o aumento de x e está próxima de $x s_1$.

E.4.2.3 Observar que em muitos casos experimentais a forma completa da curva não será aparente. Muito frequentemente, toda a faixa de nível de analito a relatar permitido pelo escopo do método, cai dentro de uma única região do gráfico; o resultado é um número de casos especiais que serão abordados mais detalhadamente abaixo.

E.4.3 Documentando dados de incerteza dependentes do nível

E.4.3.1 De uma maneira geral, as incertezas podem ser documentadas sob a forma de um valor para cada um dos S_0 e S_I . Os valores podem ser utilizados para fornecer uma estimativa da incerteza referente ao escopo do método. Isso é particularmente útil quando os cálculos executados para métodos bem caracterizados são implementados em sistemas computadorizados, onde a forma geral da equação pode ser implementada independentemente dos valores dos parâmetros (um dos quais pode ser zero - ver abaixo). É portanto recomendável que, exceto nos casos especiais delineados abaixo ou quando a dependência é forte mas não-linear*, as incertezas

* Um exemplo importante de dependência não-linear é o efeito do ruído do instrumento na medição de absorbância para altas absorbâncias, próximo ao limite superior de capacidade do instrumento. Isso é particularmente acentuado quando a absorbância é calculada pela transmitância (como em espectroscopia infravermelho). Nestas circunstâncias, ruídos na linha de base causam incertezas muito grandes em configurações de alta absorbância, e a incerteza aumenta bem mais rápido do que uma simples estimativa linear preveria. A abordagem usual é reduzir a absorbância, normalmente por diluição, para trazer os valores de absorbância para dentro da faixa de trabalho; o modelo linear usado aqui normalmente será adequado. Outros exemplos incluem a resposta “sigmoideal” de alguns métodos de teste de imunidade sejam documentadas sob a forma de valores para um termo constante representado por s_0 e um termo variável representado por s_I .

E.4.4 Casos especiais

E.4.4.1 Incerteza não dependente do nível de analito (s_0 dominante).

A incerteza de maneira geral será efetivamente independente da concentração de analito observada quando:

- O resultado é próximo de zero (por exemplo, dentro de um limite de detecção estabelecido para o método). Região A na figura E.4.1.
- A faixa de resultados possíveis (estabelecida no escopo do método ou em uma declaração de escopo para a estimativa da incerteza) é pequena se comparada ao nível observado.

Sob estas circunstâncias, o valor de s_I pode ser registrado como zero. s_0 é normalmente a incerteza padrão calculada.

E.4.4.2 Incerteza totalmente dependente do analito (s_I dominante)

Quando o resultado é distante de zero (por exemplo, acima de um “limite de determinação”) e há clara evidência de que a incerteza muda proporcionalmente com o nível de analito permitido dentro do escopo do método, o termo xs_I é dominante (ver região C na Figura E.4.1). Nestas circunstâncias, e quando o escopo do método não inclui níveis de analito próximos de zero, é razoável se registrar s_0 como sendo zero e s_I é simplesmente a incerteza expressa como um desvio padrão relativo.

E.4.4.3 Dependência intermediária

Em casos intermediários, e em particular quando a situação corresponde a região B na Figura E.4.1, existem duas abordagens possíveis:

a) aplicação de dependência variável

A abordagem mais genérica é se determinar, registrar e usar tanto s_0 quanto s_1 . Estimativas de incerteza, quando exigidas, podem então ser produzidas tendo como base o resultado relatado. Esta é a abordagem recomendável, sempre que exequível.

Nota: ver a nota na seção E.4.2

b) aplicação de uma aproximação fixa

É uma alternativa que pode ser usada em ensaios em geral, quando

- a dependência não é forte (isto é, a evidência de proporcionalidade é fraca)

ou

- a faixa dos resultados esperados é moderada,

levando em ambos os casos a incertezas que não variam mais do que aproximadamente 15% do valor de uma estimativa de incerteza média, sendo assim geralmente razoável se calcular e atribuir@ um valor fixo de incerteza para uso geral, baseado no valor médio dos resultados esperados. Isto é,

ou

um valor médio ou típico para x é usado para calcular uma estimativa de incerteza fixa, que é usada no lugar de estimativas calculadas individualmente

ou

foi obtido um único desvio padrão, baseado em estudos de materiais cobrindo toda a faixa de níveis de analito permitida (dentro do escopo da estimativa de incerteza), e existe pouca evidência para justificar uma assunção de proporcionalidade. Tal situação deve geralmente ser tratada como um caso de dependência zero, e o desvio padrão relevante registrado como sendo s_0 .

E.4.5 Determinação de s_0 e s_1

E.4.5.1 Nos casos especiais em que um termo domina, normalmente será suficiente se usar a incerteza como sendo desvio padrão, ou desvio padrão relativo, como valores de s_0 e s_1 respectivamente. Porém, quando a dependência é menos óbvia, pode ser necessário se determinar s_0 e s_1 indiretamente através de uma série de estimativas de incerteza a diferentes níveis de analito.

E.4.5.2 Conhecendo o cálculo da incerteza combinada pelos vários componentes, algum dos quais dependem do nível de analito enquanto outros não, normalmente será possível se investigar a dependência da incerteza total ao nível de analito por simulação, conforme o procedimento a seguir:

- 1: Calcular (ou obter experimentalmente) incertezas $u(x_i)$ para pelo menos dez níveis x_i de analito, cobrindo toda a faixa permitida.
- 2: Plotar $u(x_i)^2$ contra x_i^2
- 3: Obter, por regressão linear, estimativas de m e c para a curva@ $u(x)^2 = mx^2 + c$
- 4: Calcular s_0 e s_1 para (I)
- 5: Registrar s_0 e s_1

E.4.6 Relatório

E.4.6.1 A abordagem aqui delineada permite se fazer a estimativa de uma incerteza padrão para qualquer um resultado. A princípio, quando informações quanto a incerteza devem ser relatadas, o serão sob a forma

$$[\text{resultado}] \pm [\text{incerteza}]$$

onde a incerteza sob a forma de desvio padrão é calculada como descrito acima, e se necessário expandida (geralmente por um fator de 2) para maior confiança. Entretanto, quando diversos resultados são relatados juntos, pode ser possível, e é perfeitamente aceitável, se dar uma estimativa de incerteza aplicável a todos os resultados relatados.

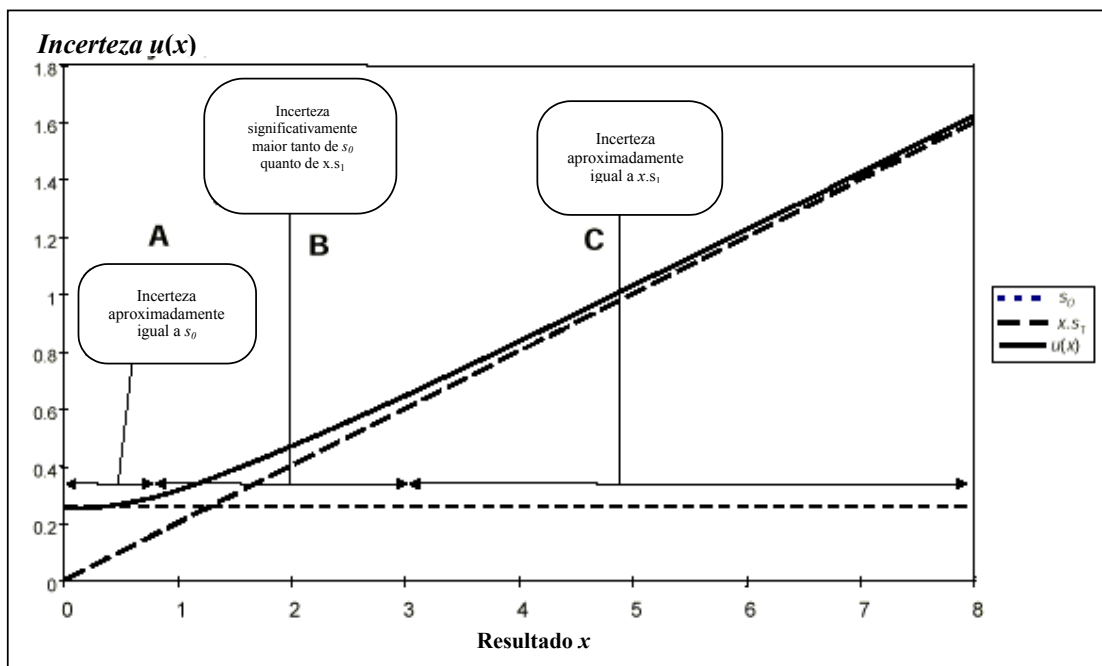
E.4.6.2 A Tabela E.4.1 mostra alguns exemplos. Os valores de incerteza para uma lista de diferentes analitos podem ser convenientemente tabulados seguindo princípios análogos.

Nota: Quando um “limite de detecção” ou “limite do relatável” é utilizado para se dar resultados sob a forma de “<x” ou “nd”, normalmente será necessário se estabelecer os limites usados em adição às incertezas aplicáveis a resultados acima dos limites do relatável.

Tabela E.4.1: Resumindo a incerteza para diversas amostras

Situação	Termo Dominante	Exemplo(s) relatado(s)
Incerteza essencialmente constante ao longo de todos os resultados	s_0 ou aproximação fixa (seções E.4.4.1 ou E.4.4.3.a)	Desvio padrão: incerteza expandida; intervalo de confiança de 95%
Incerteza geralmente proporcional ao nível	xs_I (ver seção E.4.4.2)	Desvio padrão relativo (dpr); coeficiente de variância (%CV)
Mistura de proporcionalidade e valor limite inferior para a incerteza	Caso intermediário (ver seção E.4.4.3)	Estabelecer %CV ou rsd (dpr) juntamente com o limite inferior como desvio padrão.

Figura E.4.1: Variação da incerteza com o resultado observado



Apêndice F: Incerteza de medição no limite de detecção / limite de determinação

F.1 Introdução

F.1.1 À baixas concentrações, uma maior variedade de efeitos se torna importante, incluindo, por exemplo,

- a presença de ruído ou linha de base instável
- a contribuição de interferências ao sinal (bruto)
- a influência de qualquer branco analítico utilizado, e
- perdas durante a extração, isolamento ou limpeza.

Devido a efeitos tais como queda do nível de analito, a incerteza relativa associada ao resultado tende a aumentar, inicialmente para uma fração significativa do resultado e finalmente ao ponto em que o intervalo (simétrico) de incerteza inclui zero. Essa região é tipicamente associada ao limite prático de detecção para um dado método.

Nota: A terminologia e as convenções associadas a medição e relato de baixos níveis de analito foram amplamente discutidas em outras publicações (ver bibliografia [H.16, H.17, H.18] para exemplos e definições). Aqui, o termo “limite de detecção” significa apenas um nível a partir do qual a detecção se torna problemática, e não é associada a nenhuma definição em particular.

F.1.2 É amplamente aceito que o uso mais importante do “limite de detecção” é mostrar quando a performance do método se torna insuficiente para uma determinação aceitável, de modo que possam ser feitos melhoramentos. O ideal, entretanto, é que as medições quantitativas não sejam feitas nessa região. Contudo, tantos materiais são importantes a níveis muito baixos, que é inevitável que as medições sejam feitas, e os resultados relatados, nessa região.

F.1.3 O Guia ISO para a Expressão da Incerteza de Medição [H.2] não fornece instruções explícitas para a estimativa da incerteza quando os resultados são pequenos e as incertezas grandes em comparação a esses resultados. De fato, a forma básica da “lei de propagação de incertezas”, descrita no capítulo 8 deste guia, pode deixar de ser aplicável com exatidão nessa região; o cálculo é baseado na suposição de que a incerteza é pequena em relação ao valor do mensurando. Uma dificuldade adicional, quase que filosófica, vem a reboque da definição para incerteza dada no Guia ISO: embora observações negativas sejam bastante possíveis, e até mesmo comuns nessa região, uma dispersão incluindo valores menores que zero não podem ser “... razoavelmente atribuída ao valor do mensurando” quando o mensurando é uma concentração, porque as concentrações propriamente ditas não podem ser negativas.

F.1.4 Essas dificuldades não impedem a aplicação dos métodos delineados nesse guia, mas é preciso algum cuidado na interpretação e relato dos resultados da incerteza estimada nessa região. O objetivo deste apêndice é prover uma orientação limitada para suplementar orientação já disponíveis de outras fontes.

Nota: Consideração análogas podem se aplicar a outras regiões; por exemplo, frações de massa ou de mol próximas de 100% podem levar a dificuldades semelhantes.

F.2 Observações e estimativas

F.2.1 Um princípio fundamental da ciência da medição é que *resultados são estimativas de valores verdadeiros*. Os resultados analíticos, por exemplo, são disponíveis inicialmente em unidades do sinal observado, i.e. mV, unidades de absorbância, etc. Para divulgação para uma maior audiência, particularmente para os clientes de um laboratório ou para outras autoridades, os dados brutos precisam ser convertidos para uma quantidade química, tais como concentração ou quantidade de substância. Essa conversão tipicamente exige um procedimento de calibração (que pode incluir, por exemplo, correções para perdas observadas e bem caracterizadas). Entretanto, qualquer que seja a

conversão, o valor gerado permanece como sendo uma observação, ou sinal. Se o experimento for conduzido adequadamente, essa observação permanece sendo a “melhor estimativa” do valor do mensurando.

F.2.2 Frequentemente as observações não são restritas pelos mesmos limites fundamentais que se aplicam às concentrações reais. Por exemplo, é perfeitamente razoável se relatar uma “concentração observada”, isto é, uma estimativa, menor que zero. É igualmente razoável se falar de uma dispersão de possíveis *observações* que se estendem a uma mesma região. Por exemplo, ao se realizar uma medição isenta de desvio em uma amostra sem presença de analito, *devem* ser constatadas cerca de metade das observações com valores menores que zero. Em outras palavras, relatórios como:

$$\text{concentração observada} = 2,4 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$\text{concentração observada} = -4,2 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$$

são não somente possíveis como devem ser vistos como declarações válidas.

F.2.3 Os métodos de estimativa de incerteza descritos nesse guia são adequados para estimativa de incertezas em observações. Portanto, ao se relatar observações e as incertezas a elas associadas para uma audiência informada, não há qualquer impedimento, ou contradição, em se relatar a melhor estimativa e sua incerteza associada mesmo quando os resultados implicam numa situação de impossibilidade física. De fato, em algumas circunstâncias (por exemplo, ao se relatar um valor para um branco analítico que será subsequente utilizado para corrigir outros resultados) é absolutamente essencial se relatar a observação e sua incerteza (por maior que seja).

F.2.4 Isso permanece sendo verdade mesmo que o uso final do resultado esteja sob dúvida. Uma vez que apenas a observação, e sua incerteza associada, pode ser usada diretamente (por exemplo, em cálculos posteriores, nas análises de tendências ou para re-interpretação), a observação não-censurada deve estar sempre disponível.

F.2.5 O ideal é portanto se relatar observações válidas e sua incerteza associadas independentemente de seus valores.

F.3 Resultados interpretados e declarações de conformidade

F.3.1 A despeito do que foi colocado anteriormente, deve ser aceito o fato de que muitos relatórios de análise e declarações de conformidade incluam alguma interpretação para benefício do usuário final. Normalmente, tal interpretação deve incluir qualquer inferência relevante quanto aos níveis de analito que poderiam razoavelmente estar presente em um material. Uma interpretação como esta é uma inferência sobre a realidade, e conseqüentemente é de se esperar (pelo usuário final) que seja conforme aos limites reais. Da mesma forma o seria quaisquer estimativas de incerteza associada em valores “reais”.

F.3.2 Sob tais circunstâncias, quando o uso final está bem entendido, e quando o usuário final não pode ser realisticamente informado da natureza das observações de medição, a orientação geral dada em outras publicações (por exemplo nas referências H.16, H.17, H.18) para o relato de resultados a baixos níveis, pode ser razoavelmente aplicável.

F.3.3 Porém, há mais uma precaução que é pertinente. Grande parte da literatura sobre capacidades de detecção depende fortemente de estatísticas de observações repetidas. Deve estar claro aos leitores deste guia que variação observada é raramente um bom guia para a incerteza plena dos resultados. Portanto, assim como para os resultados em qualquer outra região, devem ser feitas cuidadosas considerações em relação a todas as incertezas afetando um dado resultado, antes de se relatar os valores.

Apêndice G: Valores e fontes comuns de incerteza

As tabelas apresentadas a seguir resumem alguns dos exemplos típicos de componentes de incerteza. As tabelas fornecem:

- O mensurando ou procedimento experimental específico (determinando massa, volume, etc.)
- Principais fontes e componentes de incerteza em cada caso
- Um método sugerido para a determinação da incerteza associada a cada fonte
- Um exemplo de um caso típico

As tabelas apenas resumem os exemplos e indicam os métodos gerais para estimativa de incertezas em análises. Elas não são detalhadas ou completas e nem devem ser utilizadas diretamente sem uma justificativa independente. Os valores podem, entretanto, ajudar na tomada de decisão quanto a significância de um componente.

Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Massa	Incerteza da Calibração da Balança	Exatidão limitada na calibração	Declarado no certificado de calibração, convertido para desvio padrão	Balança de 4 dígitos	0,5 mg
	Linearidade		i) Experimento, com faixa de pesos certificados ii) Especificação do fabricante		ca. 0,5 x o último dígito significativo
	Legibilidade	Resolução limitada no <i>painel ou escala</i>	Do último dígito significante		0,5 x o último dígito significativo / $\sqrt{3}$
	Desvio diário	Vários, incluindo temperatura	Desvio padrão de pesagens de longo termo. Calcular como RSD se necessário.*		ca. 0,5 x o último dígito significativo
	Variação corrida a corrida	Vários	Desvio padrão de sucessivas pesagens de amostras ou de verificação		ca. 0,5 x o último dígito significativo
	Efeitos de densidade (base convencional) <small>Nota 1</small>	Erro na relação de peso de calibração/densidade da amostra causa uma diferença no efeito da flutuação atmosférica	Calculada a partir de densidades conhecidas ou assumidas e condições atmosféricas típicas	Aço, Níquel, Alumínio, Sólidos orgânicos, Água, Hidrocarbonetos	1 ppm 20 ppm 50-100 ppm 65 ppm 90 ppm
	Efeitos de densidade (base no vácuo) <small>Nota 1</small>	Como acima	Calcular efeito de flutuação atmosférica e subtrair o efeito de flutuação do peso de calibração	100 g de água 10 g de níquel	+0,1 g (efeito) <1 mg (efeito)

Nota 1. Para constantes fundamentais ou definições de unidades do SI, determinações de massa por pesagem são geralmente corrigidas ao seu peso em vácuo. Na maioria das outras situações práticas, o peso é estipulado em uma base *convencional*, como definido pela OIML [H.18]. A convenção é cotar pesos a uma densidade de ar de $1,2 \text{ kg.m}^{-3}$ e uma densidade de amostra de 8.000 kg.m^{-3} , o que corresponde a se pesar aço ao nível do mar sob condições atmosféricas normais. A correção da flutuação para massa convencional@ é zero quando densidade da amostra é 8.000 kg.m^{-3} ou a densidade do ar $1,2 \text{ kg.m}^{-3}$. Como a densidade do ar é geralmente muito próxima deste valor, a correção para peso convencional pode normalmente ser desprezada. Os valores de incerteza padrão dados para efeitos relacionados a densidade em uma base de peso convencional da tabela acima são suficientes para estimativas preliminares nas pesagens em uma base convencional sem correção de flutuação ao nível do mar. Massas determinadas na base convencional podem, entretanto, diferir da “massa verdadeira” (*no vácuo*) em 0,1 % ou mais (ver os efeitos na última linha da tabela acima).

Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Volume (líquido)	de Incerteza calibração	Exatidão limitada na calibração	Declarado na especificação do fabricante, convertido a desvio padrão. Para vidraria ASTM classe A de volume V, o limite é aproximadamente $V^{0,6/200}$	10 ml (Grau A)	$0,02/\sqrt{3}=$ $0,01 \text{ mL}^*$
	Temperatura	Variação de temperatura em relação à temperatura de calibração causa diferença no volume a temperatura padrão	$\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ dá o desvio padrão relativo, onde ΔT é a faixa de temperatura possível e α o coeficiente de expansão de volume do líquido. α é aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para a água e $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para líquidos orgânicos.	100 ml de água	0,03 mL para operação dentro de uma faixa de 3°C em torno da temperatura de operação declarada
	Variação corrida a corrida	Vários	Desvio padrão de sucessivas verificações (obtidas por pesagem)	pipeta de 25 ml	Enchimento/pesagem repetidos $s = 0,0092 \text{ mL}$

*Assumindo uma distribuição retangular

Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Concentração do material de referência	Pureza	Impurezas reduzem a quantidade de material de referência presente. Impurezas reativas podem interferir com a medição.	Declarado no certificado do fabricante. Certificados de referência geralmente dão limites não qualificados; eles devem portanto ser tratados como distribuições retangulares e divididos por $\sqrt{3}$ Nota: quando a natureza das impurezas não é declarada, podem ser necessários verificações ou abatimentos adicionais para se estabelecer os limites para interferência, etc.	Referência: ftalato ácido de potássio, certificado como a concentração de $99,9 \pm 0,1\%$	$0,1/\sqrt{3} = 0,06\%$
	Concentração (certificada)	Incerteza certificada na concentração do material de referência	Declarado no certificado do fabricante. Certificados de referência geralmente dão limites não qualificados; devem portanto ser tratados como distribuições retangulares e divididos por $\sqrt{3}$	Acetato de cádmio em ácido acético a 4%, certificado como $(1.000 \pm 2) \text{ mg.L}^{-1}$	$2/\sqrt{3} = 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (0,0012 como RSD)*
	Concentração (obtida a partir de material certificado)	Combinação de incertezas nos valores de referência e etapas intermediárias	Combinar valores para as etapas anteriores como RSD por todo o processo.	Acetato de cádmio após três diluições de 1.000 mg.l^{-1} para $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$	$\sqrt{0,0012^2 + 0,0017^2 + 0,0021^2 + 0,0017^2}$ como RSD

* Assumindo uma distribuição retangular

Determinação	Componentes de Incerteza	Causa	Método de Determinação	Valores Típicos	
				Exemplo	Valor
Absorbância	Calibração de instrumento Nota: Esse componente está relacionado a leitura da capacidade de absorção versus a capacidade de absorção de referência, e não à calibração da concentração versus a leitura da absorbância	Exatidão limitada na calibração	Declarado no certificado de calibração como limites, convertidos a desvio padrão		
	Varição corrida a corrida	Várias	Desvio padrão de determinações repetidas, ou performance da GQ (garantia da qualidade)	Média de 07 leituras da capacidade de absorção com $s = 1,63$	$1,63/\sqrt{7} = 0,62$
Amostragem	Homogeneidade	Sub-amostragem a partir de material heterogêneo geralmente não representará aquele material com exatidão. Nota: amostragem aleatória geralmente resultará em desvio zero. Pode ser necessário se verificar se a amostragem é de fato aleatória.	i) Desvio padrão dos resultados separados de sub-amostras (se a heterogeneidade é grande em relação a exatidão analítica). ii) Desvio padrão estimado por parâmetros de população conhecidos ou assumidos.	Amostragem em pães com dois valores assumidos de heterogeneidade (Ver Exemplo A4)	Para 15 porções, a partir de 72 porções de material contaminado e 360 porções de material não-contaminado: RSD = 0,58

Determinação	Componentes de incerteza	Causa	Método de determinação	Valores típicos	
				Exemplo	Valor
Recuperação de extração	Recuperação média	Extração raramente é completa e pode adicionar ou incluir interferentes	<p>Recuperação calculada como percentual de recuperação a partir de material de referência comparável ou <i>material de adição</i> representativo.</p> <p>Incerteza obtida a partir de desvio padrão da média dos experimentos de recuperação.</p> <p>Nota: Recuperações também podem ser calculadas diretamente a partir de coeficientes de partição previamente medidos.</p>	Recuperação de pesticida presente em pães; 42 experimentos, média de 90%, s = 28% (Ver exemplo A4)	$28/\sqrt{42} = 4,3\%$ (0,048 como RSD)
	Variação de recuperação de corrida a corrida	Várias	Desvio padrão de experimentos repetidos.	Recuperação de pesticidas presentes em pães a partir de dados repetidos pareados (ver exemplo A4)	0,31 como RSD

Apêndice H- Bibliografia

- H.1. ABNT ISO/IEC 17025:2001 Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e de calibração. ABNT, Brasil. 2001
- H.2. Guia para a expressão da incerteza de medição. 2ª edição brasileira- ABNT, INMETRO, SBM-Brasil. 1998 (ISBN 85-86768-03-0)
- H.3. EURACHEM, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, Londres (1995). (ISBN 0-948926-08-2)
- H.4. INMETRO- Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia-2ª edição. Brasil. 2000 (ISBN 85-87090-90-9)
- H.5. ISO 3534:1993. Statistics – Vocabulary and Symbols. ISO, Genebra, Suíça (1993)
- H.6. Analytical Methods Committee, *Analyst*, Londres, **120** 29-34 (1995)
- H.7. EURACHEM, The Fitness for Purpose of Analytical Methods (1998). (ISBN 0-948926-12-0)
- H.8. ISO/IEC Guide 33:1989. Uses of Certified Reference Materials. ISO, Genebra (1989)
- H.9. International Union of Pure and Applied Chemistry. Pure Appl. Chem., **67**, 331-343 (1995)
- H.10. ISO 5725:1994 (Partes 1-4 e 6). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Genebra (1994). Ver também ISO 5725-5:1998 para métodos alternativos para estimar precisão
- H.11. I.J. Good, “Degree of Belief”, in Encyclopaedia of Statistical Sciences, vol.2, Wiley, Nova York (1982)
- H.12. J. Kragten, *Analyst*, **119**, 2161-2166 (1994)
- H.13. British Standard BS 6748:1986. Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.
- H.14. S.L.R. Ellison, V.J. Barwick. Accred. Qual. Assur. **3** 101-105 (1998)
- H.15. ISO 9004-4:1993, Total Quality Management. Parte 2. Guidelines for quality improvement. ISO, Genebra (1993)
- H.16. H. Kaiser, Anal. Chem. **42**, 24 A (1970)
- H.17. L.A. Curie, Anal. Chem. **40** 583 (1986)
- H.18. IUPAC, Limit of Detection, Spectrochim. Acta **33B** 242 (1978)
- H.19. OIML Recommendations IR 33. Conventional value of the result of weighing in air.
-