



Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE
Laboratório Associado à Combustão e propulsão - LCP
Laboratório de Análise de Propelentes Líquidos - LAPL



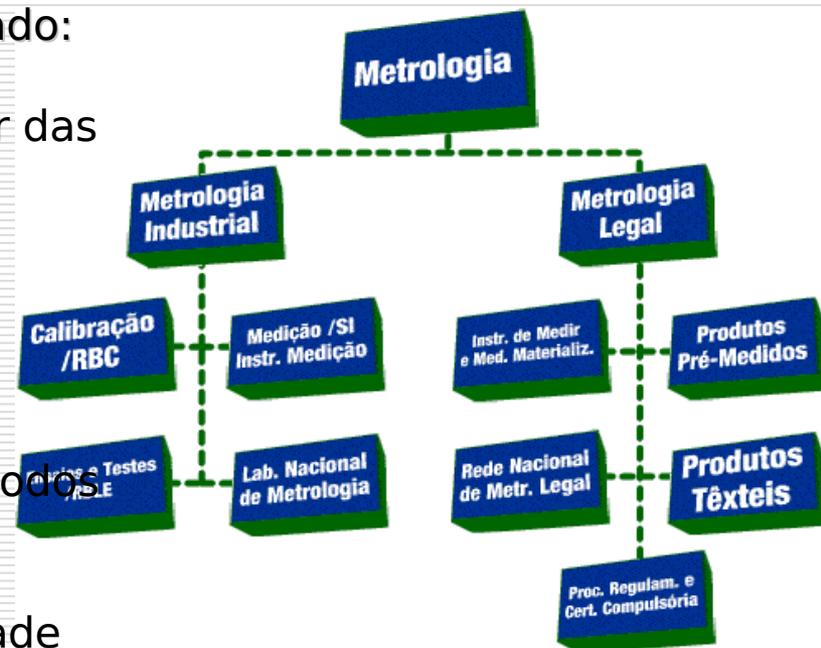
Avaliação da Incerteza em Química Analítica.

Vocabulário

- Metrologia: Estudo do processo de medição.
É um conjunto de conhecimentos científico e tecnológicos abrangendo todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições.

Importância da Metrologia no mundo globalizado:

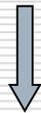
- Requer organização permanente para cuidar das mudanças impostas pela ciência, tecnologia e sociedade.
- Requer procedimentos para quantificar incertezas de medições.
- É elemento essencial para qualidade, produtividade e competitividade.
- É essencial para dar valor significativo para todos os resultados científicos que dependem de medidas quantitativas.
- Deve ser entendida em adequada profundidade por todo profissional que execute medições.



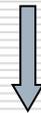
Vocabulário

- Mensurando: Objeto da medição (o que estou medindo).
- Calibração: comparação com o padrão.

AFERIÇÃO = CALIBRAÇÃO



Somente Metrologia
Legal aceita.



Termo mais usado

Vocabulário

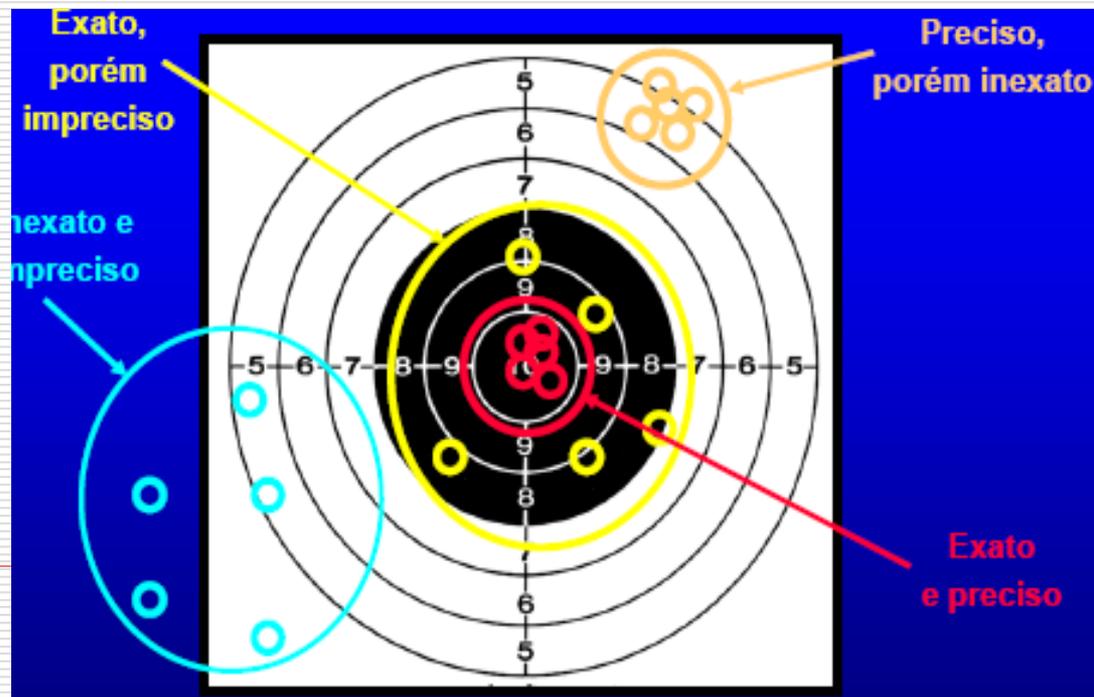
- Exatidão: grau de concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro do mensurando.
- Precisão: grau de concordância entre os valores obtidos na análise de uma amostra.

PRECISÃO \neq EXATIDÃO



Esse termo não é mais utilizado.

Precisão é na verdade a repetitividade de um resultado.



Vocabulário

- Repetitividade: grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição.

As condições incluem:

- ▶ mesmo procedimento de medição
- ▶ mesmo observador
- ▶ mesmo instrumento de medição, sob mesmas condições
- ▶ mesmo local

- Reprodutibilidade: grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob condições variadas de medição. Ex. Programa Interlaboratorial.

As condições alteradas incluem:

- ▶ princípio e método de medição
 - ▶ observador
 - ▶ instrumento de medição
 - ▶ local
 - ▶ padrões de referência
-

Tratamento Estatístico dos Erros



MEDIDAS DE POSIÇÃO:

- **Média:** soma de todos os valores medidos, dividido pelo número de medidas.
Ex. 1,20,1,1,2,2,1,1,2,2
 $X = 33/10 = 3,3$
- **Mediana:** é o valor que divide uma série ordenada de tal forma que 50% dos itens estão abaixo, e outra metade, acima dela.
Utilizada quando os valores extremos são de pouca importância.

Ex. 1,1,1,1,**1,2**,2,2,2,**20** (série ordenada)

Posição do elemento mediano: $n+1/2 = 10+1/2 = 5,5$

Faz-se a média entre o 5º e 6º elemento:

$$X = 1+2/2 = 1,5$$

Se valores aberrantes não forem excluídos, utilizar mediana.

Tratamento Estatístico dos Erros

A média aritmética é muito influenciada por valores extremos da distribuição.

Então, o que nos interessa é saber, além do valor da média, se os dados estão próximos ou afastados deste valor médio, ou seja, se a dispersão em relação à média aritmética é alta ou baixa.

Tratamento Estatístico dos Erros



MEDIDAS DE DISPERSÃO:

- **Variância:** média dos quadrados das diferenças entre os valores em relação à média.
- **Desvio-padrão:** Raiz quadrada da variância.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

- **Coeficiente de variação:** Quociente entre o desvio-padrão e a média.

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

Incerteza de medição

□ Definição:

Parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando.

Pode aumentar devido a várias fontes:

- Amostragem
 - Definição incompleta
 - Efeitos de matriz e interferentes
 - Condições ambientais
 - Incertezas de pesos e equipamentos volumétricos
 - Valores de referência
 - Aproximações e hipóteses incorporadas no procedimento e método de medição.
-

Incerteza de medição

□ Componentes:

- ➔ Incerteza padrão, $u(y)$ – Incerteza expressa como um desvio-padrão
 - ➔ Incerteza padrão combinada, $u_c(y)$ – Estimativa do desvio-padrão combinado, igual à raiz quadrada positiva da variância total obtida pela combinação de todos os componentes de incerteza avaliados, usando a lei da propagação de incerteza.
 - ➔ Incerteza expandida, U – Provém do intervalo dentro do qual o valor do mensurando é acreditado estar com um nível particular de confiança.
 - ➔ Fator de abrangência, k – A escolha do fator k é baseada no nível de confiança desejado.
Para 95%, $k = 2$.
-

Incerteza de medição

□ Componentes:

- ✎ Avaliação do Tipo A: método de avaliação da incerteza pela análise estatística de série de observações.
 - média
 - desvio-padrão experimental

 - ✎ Avaliação do Tipo B: método de avaliação da incerteza por outros meios que não a análise estatística de série de observações.
 - dados de medições prévias
 - especificações do fabricante
 - dados fornecidos em certificados de calibração e outros
 - incertezas relacionadas a dados de referência extraídos de manuais.
-

Incerteza



□ Erro e incerteza

Incerteza é uma faixa, e se estimada de um procedimento analítico e definida o tipo de amostra, pode ser aplicada a todas as determinações descritas. Nenhuma parte da incerteza pode ser corrigida.

Erro é definido como a diferença entre um resultado individual e valor verdadeiro do mensurando. É um valor único.

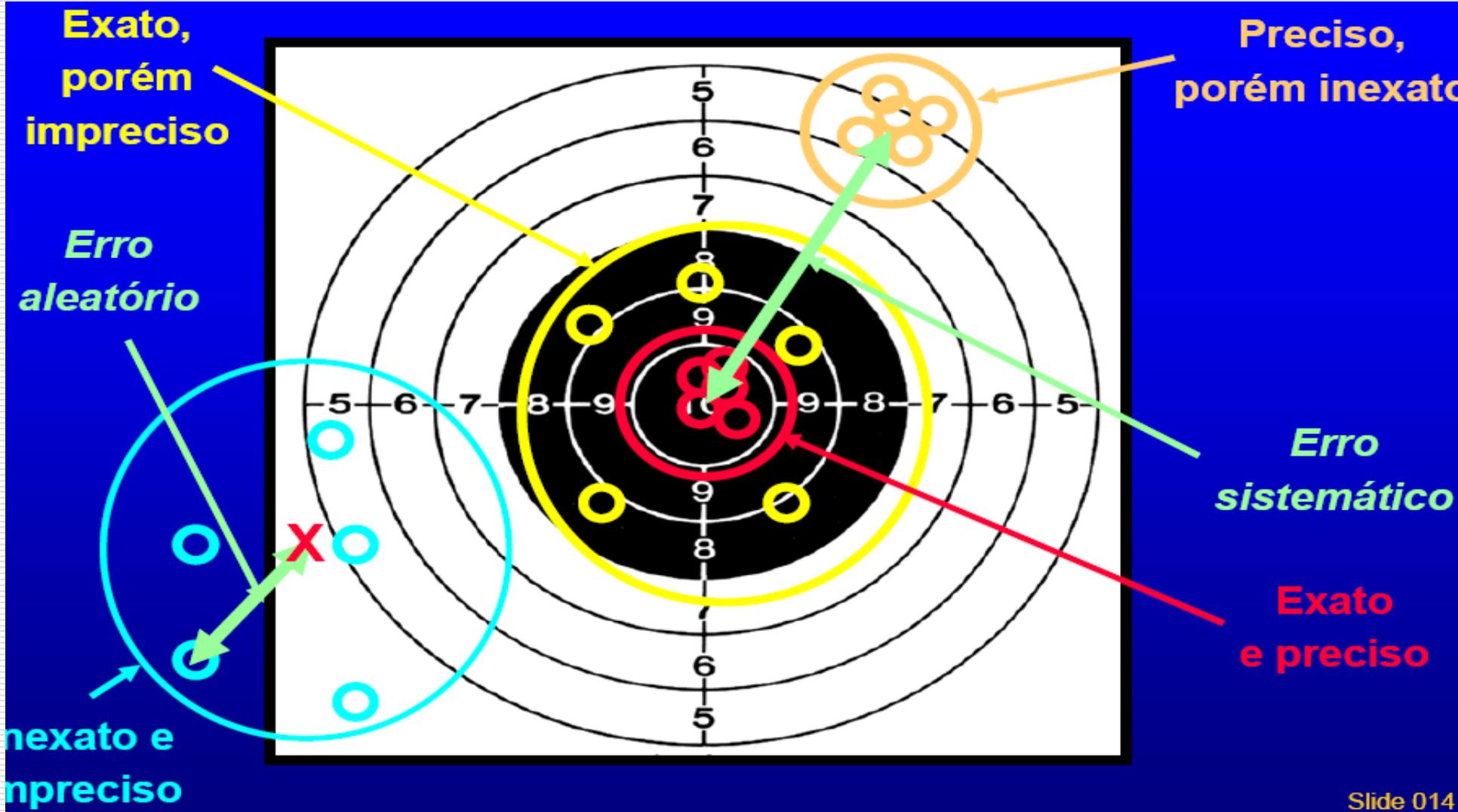
Erro randômico (aleatório)

- Aparece de variações imprevisíveis.
- Esses efeitos aparecem em repetidas observações do mensurando.
- Não pode ser compensado por correção, mas se reduz pelo aumento do número de observações.

Erro sistemático

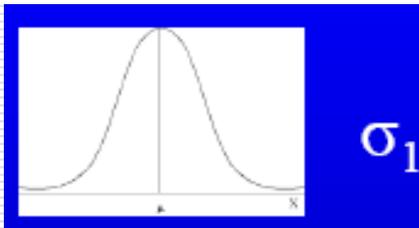
- Um componente do erro no qual, durante uma série de análises do mesmo mensurando, permanece constante ou varia em um mesmo sentido.
- Independente do número de medições feitas e não pode ser reduzido pelo aumento do número de análises sob condições constantes de medida.

Erro aleatório e sistemático



Incerteza

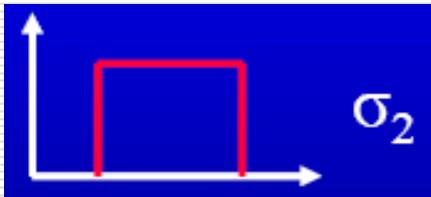
- Distribuição Normal:



$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Usar quando é dada uma incerteza sob a forma de um intervalo $x \pm c$ com % de confiança, sem se especificar a distribuição.

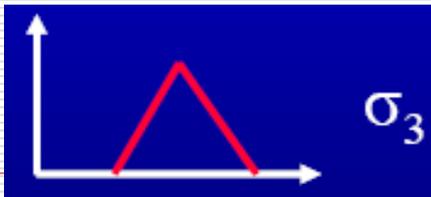
- Distribuição Retangular



$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Usar quando um certificado dá limites sem especificar um nível de confiança (ex. 25ml \pm 0,05ml)

- Distribuição Triangular



$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Usar quando a informação disponível quanto a x é menos limitada do que para uma distribuição retangular.

Princípios da Estimativa de Incerteza da Medição.

- ❑ 1. Especificação ➤ escrever com clareza o que está sendo medido, escrevendo relações entre o mensurando e os parâmetros que ele depende (equações), as unidades utilizadas.
- ❑ 2. Preparação da amostra ➤ efeitos da homogeneização, secagem, moagem, dissolução, extração, etc.
- ❑ 3. Apresentação de Material de Referência Certificado ao sistema de medição ➤ incerteza dos materiais de referência, materiais de referência com mesma concentração da amostra.
- ❑ 4. Calibração do instrumento ➤ precisão do instrumento, faixa de calibração, uso de materiais de referência certificados.
- ❑ 5. Análises ➤ efeitos do operador, interferência de matriz, pureza do reagente, reagentes dentro do prazo de validade, precisão.
- ❑ 6. Processamento dos dados ➤ estatística
- ❑ 7. Apresentação e interpretação dos resultados ➤ resultado final, estimativa de incerteza, nível de confiança.

Porque avaliar a incerteza?



Os resultados analíticos não são perfeitos.

Possibilitar a tomada de decisão – aceitabilidade ou não por um cliente ou um Órgão Fiscalizador

Adaptar o custo analítico à necessidade

Assegurar a comparabilidade de resultados

Só se aprende a desenvolver cálculos de incerteza de medição, calculando incertezas de medição.

Fontes de incerteza em metrologia química

- ❑ A rastreabilidade e a incerteza são os mais importantes elementos do sistema de garantia da qualidade implementado nos laboratórios de química analítica.
 - ❑ Incerteza intimamente relacionado a “dúvida”.
 - ❑ O resultado de uma medição representa somente uma estimativa do valor do mensurando, portanto somente é completo quando acompanhado de uma declaração da incerteza associada.
-

Calculando a Incerteza Padrão Combinada



Regra 1

Para modelos envolvendo somente soma ou diferença, exemplo:
 $y=(p+q+r)$, a incerteza padrão combinada $u_{c(y)}$ é dada por:

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



Regra 2

Para modelos envolvendo somente produto ou quociente,
exemplo: $y=(p.q.r\dots)$, a incerteza padrão combinada $u_{c(y)}$ é dada
por:

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

Calculando a Incerteza Padrão Combinada



Cálculos: Com ou sem equação disponível, há 3 maneiras básicas de calcular a incerteza:

- método por cálculo de derivadas:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial y}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)}$$

ou :

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

- método por combinação de incertezas absolutas e relativas

1. Para os modelos que incluem apenas uma soma ou diferença de grandezas, por exemplo $y = ax_1 + bx_2 + \dots$:

$$u_c(y) = \sqrt{u_{x1}^2 + u_{x2}^2 + \dots + u_{xn}^2}$$

,ou seja, uma soma quadrática de desvios-padrão absolutos.

2. Para os modelos que incluem apenas um produto ou um quociente de grandezas, por exemplo :

$$y = \frac{ax_1 \times bx_2}{cx_3 \times \dots \times zx_n}$$

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u_{x1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u_{x2}}{x_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{xn}}{xn} \right)^2}$$

,ou seja, uma soma quadrática de desvios-padrão relativos.

- método por simulação

Calculando a Incerteza expandida:



Graus de liberdade efetivos:

Calcula-se o grau de liberdade efetivo que é o número de graus de liberdade associado à incerteza padrão combinada, utilizando a equação de Welch-Satterthwaite:

$$v_{ef} = \frac{(u_c)^4}{\sum_{i=1}^n \frac{(u_i)^4}{v_i}}$$

Onde,

v_{ef} = número de graus de liberdade efetivos

v_i = número de graus de liberdade associado a cada incerteza

Ao adotar o nível de confiança de 95,45%, $k = 2$ para quase todos os fins. Porém, quando o número de graus de liberdade for pequeno, este valor de k deverá ser calculado, devido ao valor $k=2$, nestes casos ser insuficiente.

Incerteza expandida:

Essa fase corresponde, conforme equação abaixo, em multiplicar a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência k escolhido a fim de obter uma incerteza expandida.

A incerteza expandida fornece um intervalo que abrange uma grande fração da distribuição de valores que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando.

$$U = k \cdot u_c$$

U = incerteza expandida

K = fator de abrangência

u_c = incerteza combinada

Apresentação do resultado:

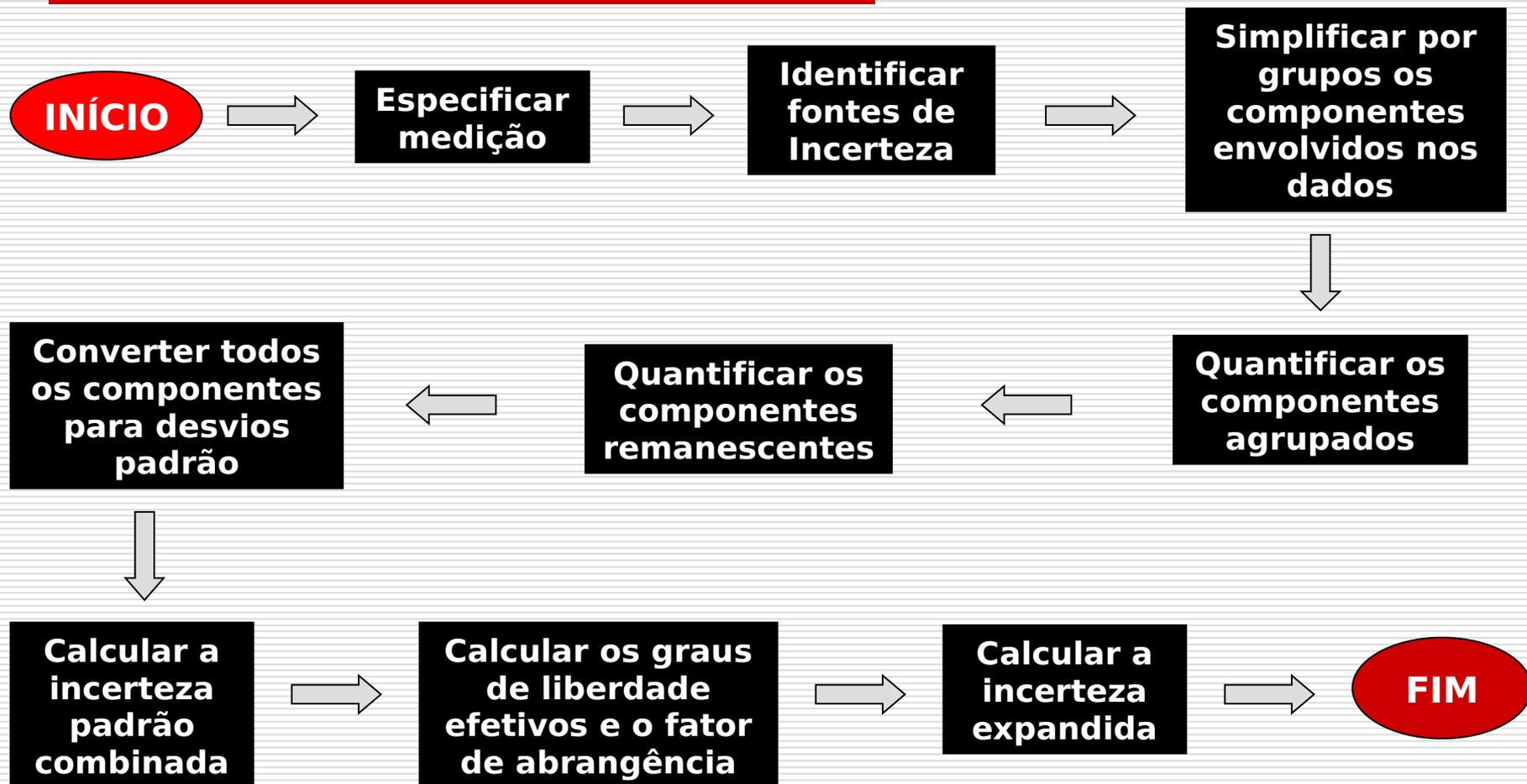
$$R = q \pm U \quad \text{No máximo com 2 algarismos significativos}$$

Exemplo:

~~$$[x] = 1,2152 \pm 0,12 \text{ g/ml}$$~~

$$[x] = \mathbf{1,21 \pm 0,12 \text{ g/ml}}$$

Processo para estimar a incerteza:



Exemplo 1: Preparação de um padrão de Cádmio.

Objetivo:

Preparação de um padrão de calibração de 1000 mg/L de alta pureza de cádmio.

Procedimento:

limpeza da superfície do metal → pesar o metal → dissolver e diluir → resultado.

Medição:

$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mg/L}$$

Fator 1000: conversor de mL para L.

P = pureza do metal valor do certificado

m = massa do metal valor pesado

V = volume do balão

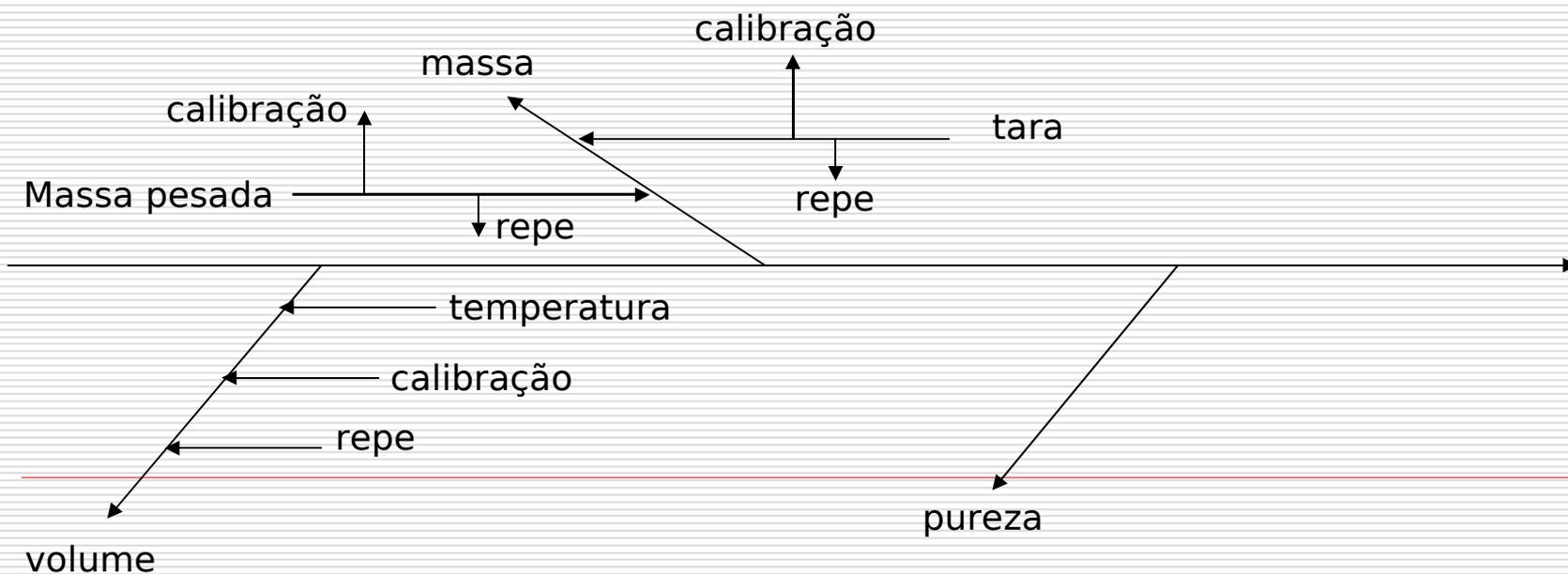
C_{Cd} = concentração do padrão de calibração.

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mg/L}$$

$$C_{Cd} = \frac{1000 \cdot 100,28 \cdot 0,9999 \text{ mg/L}}{100} = C_{Cd} = 1002,7 \text{ mg/L}$$

Identificação das fontes de incerteza: Diagrama de causa e efeito:



Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

Quantificando os componentes da incerteza:

- PUREZA DO CÁDMIO:

A pureza do cádmio é dada no certificado como: **0,9999 ± 0,0001**.

Como não existe informação adicional sobre o valor da incerteza, assumiu-se uma distribuição retangular (). $\sqrt{3}$

Para se obter a incerteza padrão $u(P)$:

$$U = u(P) \cdot K$$

$$u(P) = \frac{U}{K} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058 \text{ } \triangleright \text{ incerteza padrão da pureza.}$$

Nos certificados, a incerteza apresentada é sempre a expandida.

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmiu.

- Massa: A incerteza associada à massa é estimada usando os dados do certificado de calibração: 0,06 mg.

$$u(m) = \frac{0,06}{\sqrt{3}} = 0,03464 \text{ } \blacktriangleright \text{ incerteza padrão da tara da balança.}$$

$$u(m) = \frac{0,06}{\sqrt{3}} = 0,03464 \text{ } \blacktriangleright \text{ incerteza padrão da massa pesada.}$$

Para a fonte de incerteza massa, devemos combinar os dois valores encontrados, utilizando a REGRA 1.

$$u_{c(m)} = \sqrt{(u_{(m)} \text{ tara})^2 + (u_{(m)} \text{ pesada})^2}$$

$$u_{c(m)} = \sqrt{(0,03464)^2 + (0,03464)^2}$$

$$u_{c(m)} = 0,05 \text{ mg } \blacktriangleright \text{ incerteza da massa}$$

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

- Volume: Foram encontradas 3 fontes de incerteza para o volume:

- 1) Calibração: o fabricante atesta que o balão volumétrico tem volume de 100ml \pm 0,1ml a uma temperatura de 20°C.
O valor foi dado sem nível de confiança, logo a incerteza padrão é calculada assumindo uma distribuição triangular.

$$u_{(c)} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,04\text{ml} \rightarrow \text{incerteza padrão da calibração}$$

- 2) Repetitividade: Uma série de 10 enchimentos e pesagens em um frasco típico gerou uma incerteza de 0,02ml (incerteza-padrão)
-

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmiio.

3) Temperatura: De acordo com o fabricante, o balão foi calibrado a temperatura de 20°C.

A temperatura do laboratório varia nos limites $\pm 4^\circ\text{C}$.

A incerteza do efeito pode ser calculada, estimando a faixa de temperatura e o coeficiente de expansão do volume. O volume de expansão do líquido é consideravelmente maior do que do balão, podendo desconsiderar este. O coeficiente de expansão da água é $2,1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$, sendo assim:

$$V = V_0 \cdot \Delta T$$

$$V = 100\text{ml} \cdot 2,1 \times 10^{-4}^\circ\text{C} \cdot \pm 4^\circ\text{C}$$

$$V = \pm 0,084\text{ml} \rightarrow \text{incerteza expandida}$$

A incerteza padrão é calculada, assumindo a distribuição como retangular.

$$u_{(c)} = \frac{0,084}{\sqrt{3}} = 0,05\text{ml} \rightarrow \text{incerteza padrão da temperatura}$$

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

As 3 contribuições (calibração, repetitividade e temperatura) são combinadas para a incerteza padrão do volume:

0,04ml ➤ incerteza padrão da calibração

0,02ml ➤ incerteza-padrão da repetitividade

0,05ml ➤ incerteza padrão da temperatura

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

Os valores intermediários, suas incertezas-padrão e incertezas-padrão relativas estão na tabela a seguir:

Descrição	Valor x	u(x)	variável	u(x)/x
Pureza do metal P	0,9999	0,000058	uP/P	0,000058
Peso do metal m (mg)	100,28	0,05 mg	um/m	0,0005
Volume do balão V (ml)	100,00	0,07 ml	uV/V	0,0007

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

Utilizando a REGRA 2, podemos calcular a incerteza padrão combinada da concentração do padrão cádmio:

$$\left(\frac{uc}{c}\right)^2 = \left(\frac{uP}{P}\right)^2 + \left(\frac{um}{m}\right)^2 + \left(\frac{uV}{V}\right)^2$$

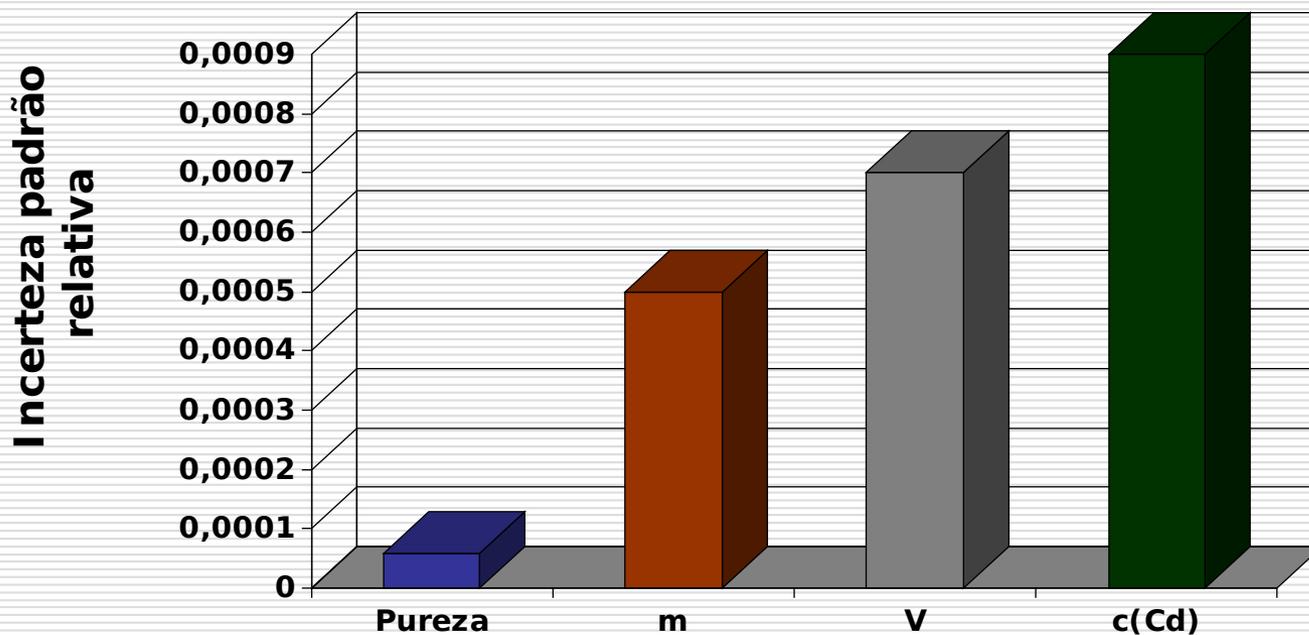
$$uc = \sqrt{\left(\frac{uP}{P}\right)^2 + \left(\frac{um}{m}\right)^2 + \left(\frac{uV}{V}\right)^2} \times c$$

$$uc = \sqrt{0,000058^2 + 0,0005^2 + 0,0007^2} \times 1002,7 \text{ mg/L}$$

$$uc = 0,9 \text{ mg/L} \longrightarrow \text{Incerteza padrão combinada}$$

Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

Contribuições da incerteza na preparação de uma padrão de cádmio.



Exemplo: Preparação de um padrão de Cádmio.

A incerteza expandida é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência 2.

$$U(c_{Cd}) = u_c \cdot K$$

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

Resultado final: 1002,7 mg/L, $\pm 1,8 \text{ mg/L}$ para 95,4% de confiança.

Exemplo prático

- **Comparação da estimativa de incerteza de medição na determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama por diluição gravimétrica e volumétrica.**

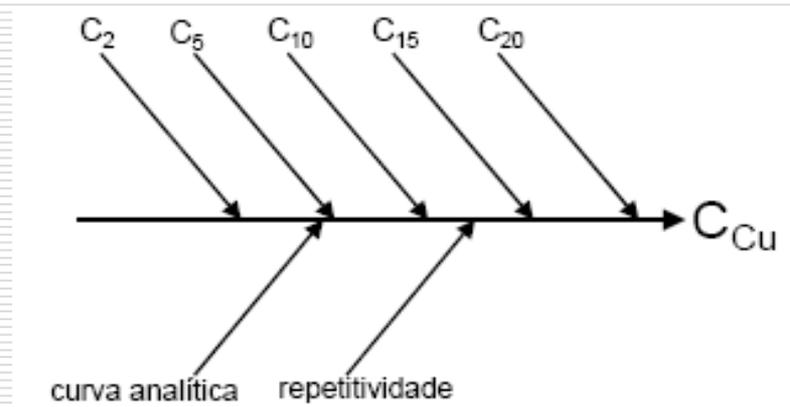
Determinação de metais por AA ➤ quantificação do mensurando e sua incerteza associada está diretamente relacionada com a exatidão dos padrões da curva de calibração.

Metodologia:

1. Instrumento: Espectrômetro de absorção atômica modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer.
 2. Preparo das soluções da curva analítica
 - por meio volumétrico:
 - por meio gravimétrico
-

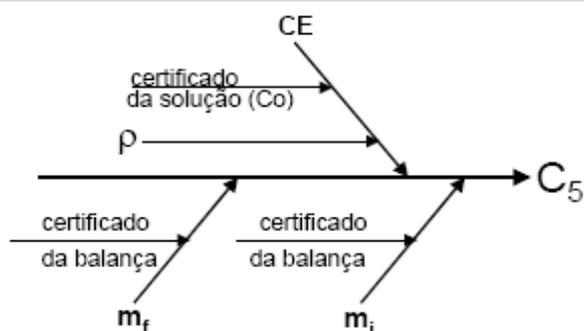
Exemplo prático

Identificação das possíveis fontes de incerteza na medição das grandezas medidas: **diagrama de causa e efeito.**

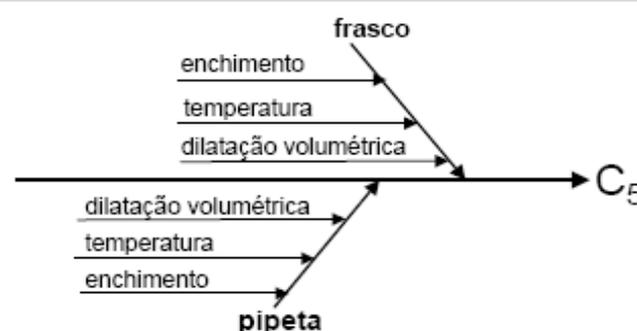


Comparação do diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza associadas à preparação da solução padrão de cobre:

gravimétrico



volumétrico



Exemplo prático:

Concentração:

A solução amostra de cobre foi medida 3 vezes:

$C = 12,82 \text{ mg.L}^{-1}$ (método gravimétrico)

$C = 12,73 \text{ mg.L}^{-1}$ (método volumétrico)

A incerteza da curva analítica associada ao procedimento de ajuste pelos mínimos quadrados é obtido através das equações abaixo:

$$u_{C_0} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 C_j)]^2}{n-2}} \quad \text{e} \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2$$

Exemplo prático:

Incerteza associada a repetitividade da amostra:

$$u_{\text{repet}} = \frac{\sigma_{\text{amostra}}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\text{coef.angular}}$$

onde σ_{amostra} corresponde ao desvio-padrão das absorvâncias medidas da amostra e coef.angular corresponde ao coeficiente angular equação da reta da curva de calibração.

INCERTEZA PADRÃO COMBINADA:

$$u_{(\text{comb})} = \sqrt{u_{(\text{Co})}^2 + u_{(\text{repet})}^2 + u_{(\text{combpad})}^2}$$

INCERTEZA EXPANDIDA: obtida pelo produto da incerteza padrão combinada e o fator de abrangência k, com 95% de abrangência.

Exemplo prático:

- ⇒ Quanto mais diluída a solução padrão, maior a incerteza na diluição volumétrica.
- ⇒ Apenas na incerteza associada à repetitividade da amostra, a estimativa é maior na diluição gravimétrica ➤ pode estar associada à flutuação do sinal no ato da leitura.

Estimativa das incertezas dos componentes considerados.

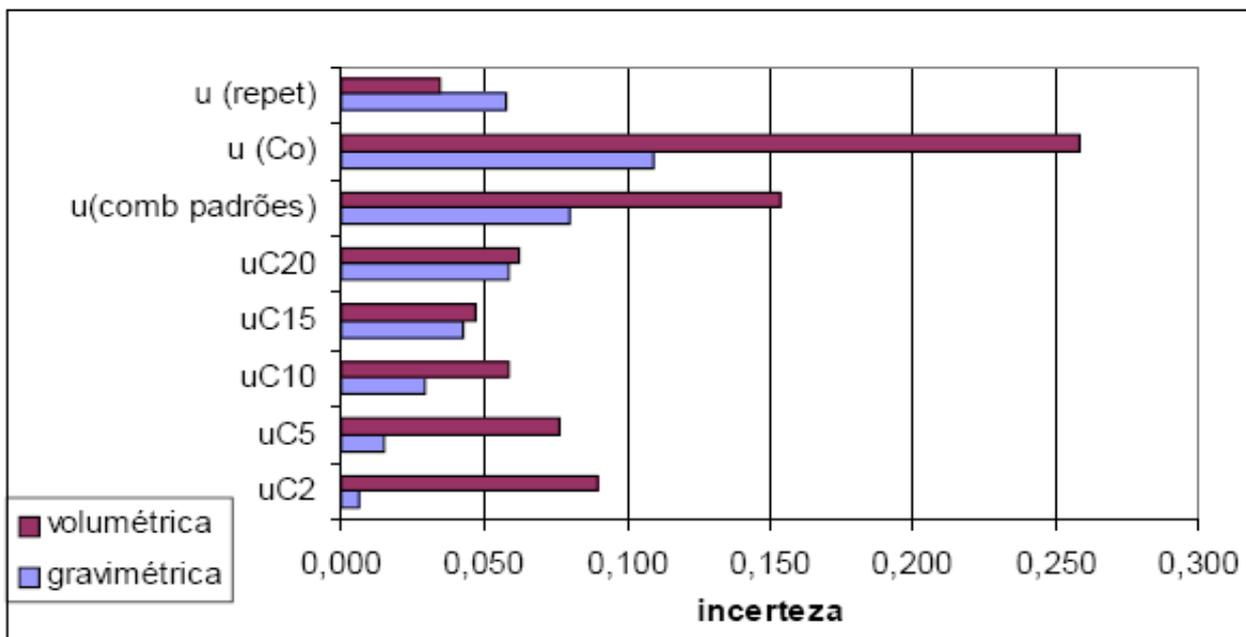
	Incerteza combinada	
	gravimétrica (mg.L ⁻¹)	volumétrica (mg.L ⁻¹)
uC2	0,0059	0,090
uC5	0,015	0,076
uC10	0,029	0,059
uC15	0,043	0,047
uC20	0,059	0,062
u(comb padrões)	0,080	0,15
u (Co)	0,11	0,26
u (repet)	0,058	0,034
u (comb)	0,15	0,30
U (exp)	0,36	0,96

Exemplo prático:

Principal contribuição para a incerteza global do procedimento **curva de calibração.**

Incerteza expandida correspondente à concentração de cobre foi aprox.:

2,83% para o método gravimétrico
7,49% para a diluição volumétrica





Bibliografia

- Apostila de Treinamento da REMESP – “Avaliação de incerteza em Química Analítica”.
- GUIA EURACHEM / CITAC “ Determinando a Incerteza na Medição Analítica”, S.L.R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams.
- Guia para a expressão da Incerteza de Medição, 2003. Terceira edição brasileira em língua portuguesa – Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, SBM.
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM – INMETRO, 1995.
- Avila, A.K., Araujo, T.O., Couto, P.R.G., Borges, R.M.H., Comparação da estimativa de incerteza de medição na determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama por diluição gravimétrica e volumétrica. – INMETRO.