

7. Incerteza dos resultados da medição

7.1 Definições

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.3 Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

7.4 Abordagens/ metodologias para a quantificação da incerteza da medição

7.5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza

7.6 Avaliação da abordagem usada para quantificar a incerteza

7.7 Variação da incerteza em função da concentração

7.8 Discussão de exemplos práticos

[EURACHEM/CITAC Guide, 2003]

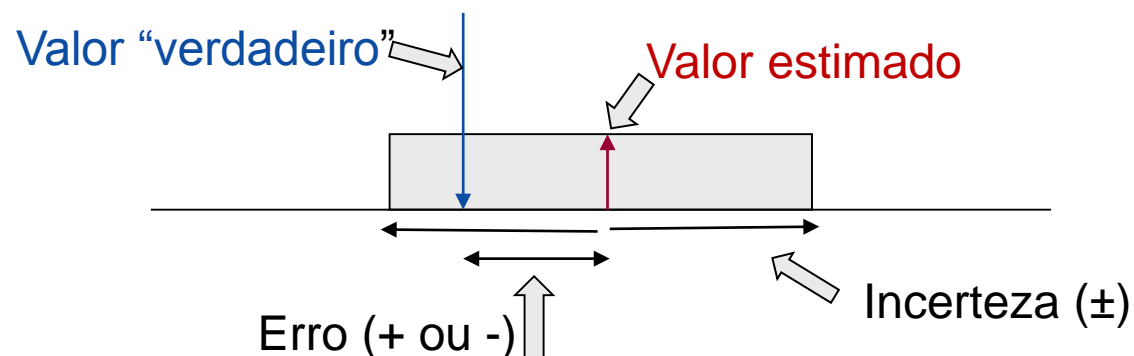
7.1 Definições

Mensuranda: “Grandeza que se pretende medir”

Erro: “Diferença entre o valor medido duma grandeza e um valor de referência”

Incerteza: “Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas”

O intervalo constituído pelo valor mais provável da mensuranda e a incerteza da medição deve incluir, com probabilidade conhecida, o [valor aceite ou convencional como verdadeiro](#) da mensuranda.



1. IPQ, IMETRO, Vocabulário Internacional de Metrologia; 1ª Edição Luso-Brasileira, 2012 (www.ipq.pt).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

- 7.2.1 Objectivos da quantificação da incerteza
- 7.2.2 Etapas da quantificação da incerteza
- 7.2.3 Construção de diagramas de causa/ efeito
- 7.2.4 Tipos de estimativas da incertezas (Tipo A e B)
- 7.2.5 Lei de propagação da incerteza
- 7.2.6 Cálculo da incerteza expandida
- 7.2.7 Expressão de resultados com incerteza
- 7.2.8 Interpretação de resultados com incerteza
- 7.2.9 Guias disponíveis

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.1 Objectivos da quantificação da incerteza

Quando o resultado é apresentado sob a forma de um valor único, só possui alguma objectividade para os analistas familiarizados com o método analítico e com o procedimento de trabalho do laboratório que gera os dados.

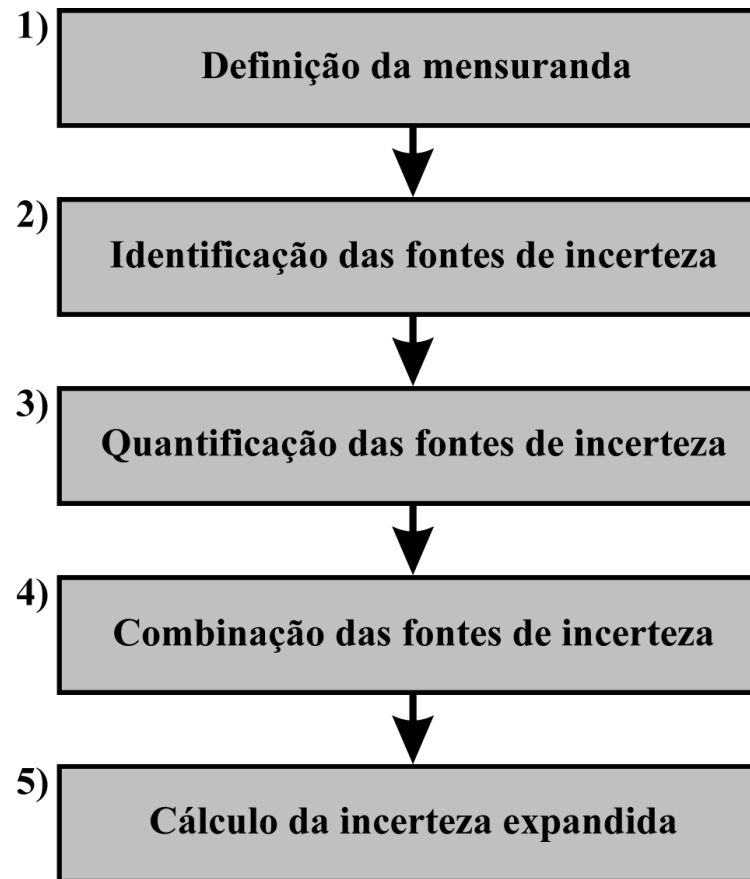
A globalização das trocas económicas obriga a que as informações dos boletins de análise sejam interpretáveis, de forma objectiva, por todos os interessados no resultado final.

Informação analítica apresentada com incerteza é interpretável de forma objectiva...

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.2 Etapas da quantificação da incerteza

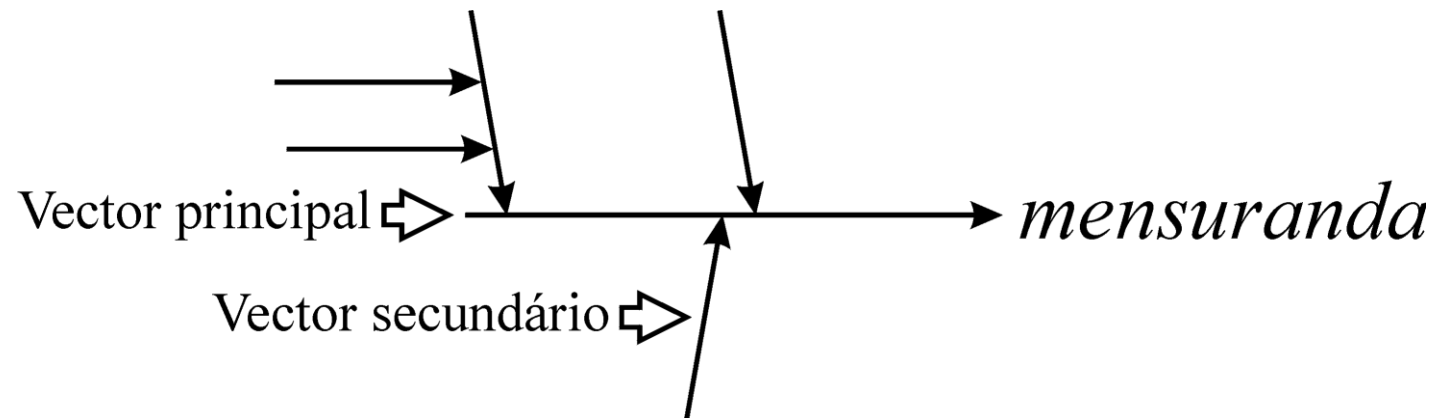
Todas as abordagens usadas para a quantificação da incerteza da medição têm em comum as etapas envolvidas neste processo.



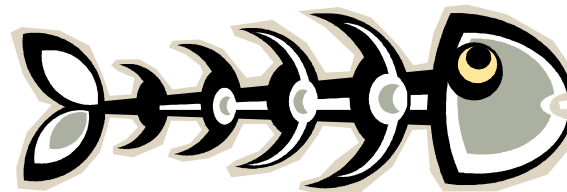
7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.3 Construção de diagramas de causa/ efeito

Os diagramas de Ishikawa, também conhecidos como diagramas de causa/ efeito ou de “espinha de peixe”, podem ser utilizados para a contabilização das fontes de incerteza:



Quando diversas fontes de incerteza são estimadas em conjunto, podem ser representadas por um vector único.



7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.4 Tipos de estimativas da incertezas (Tipo A e B)

Tipo A: Baseada no tratamento estatístico de dados experimentais e quantificada em termos do desvio padrão dos valores medidos.

Tipo B: Quando o valor de determinada variável não é obtido através de observações repetidas, a sua incerteza pode ser estimada através de um julgamento científico baseado na informação disponível sobre a sua variabilidade. Esta informação pode provir de diversas fontes, nomeadamente:

- medições anteriores
- experiência ou conhecimento geral das propriedades ou comportamento de materiais e instrumentos
- especificações de reagentes, materiais ou equipamentos
- dados produzidos em calibrações ou obtidos de outros certificados
- incerteza atribuída a dados de referência retirados da bibliografia

A & B

O valor quantitativo da incerteza tem de ser adequado à forma de combinação das componentes de incerteza
(habitualmente associado da nível de confiança de 68%)

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.4 Tipos de estimativas da incertezas (Tipo A e B)

Estimativas de **Tipo B** baseada em informação incompleta ⁴:

Ex: Se a variável estudada for caracterizada por um valor máximo a_+ e um valor mínimo a_- , ou seja, o “*valor verdadeiro*” da variável tem uma probabilidade de 100 % de cair no intervalo $[a_+, a_-]$, e não existir qualquer informação sobre a distribuição dos valores dentro deste intervalo, assume-se que é igualmente provável que o valor verdadeiro caia em qualquer ponto deste intervalo. Neste caso recorre-se a uma distribuição rectangular uniforme para descrever o intervalo que fica caracterizado pelo ponto médio do intervalo $x_i = (a_+ + a_-)/2$ e por uma incerteza padrão:

$$u(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)}{\sqrt{12}}$$

⁴ Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.4 Tipos de estimativas da incertezas (Tipo A e B)

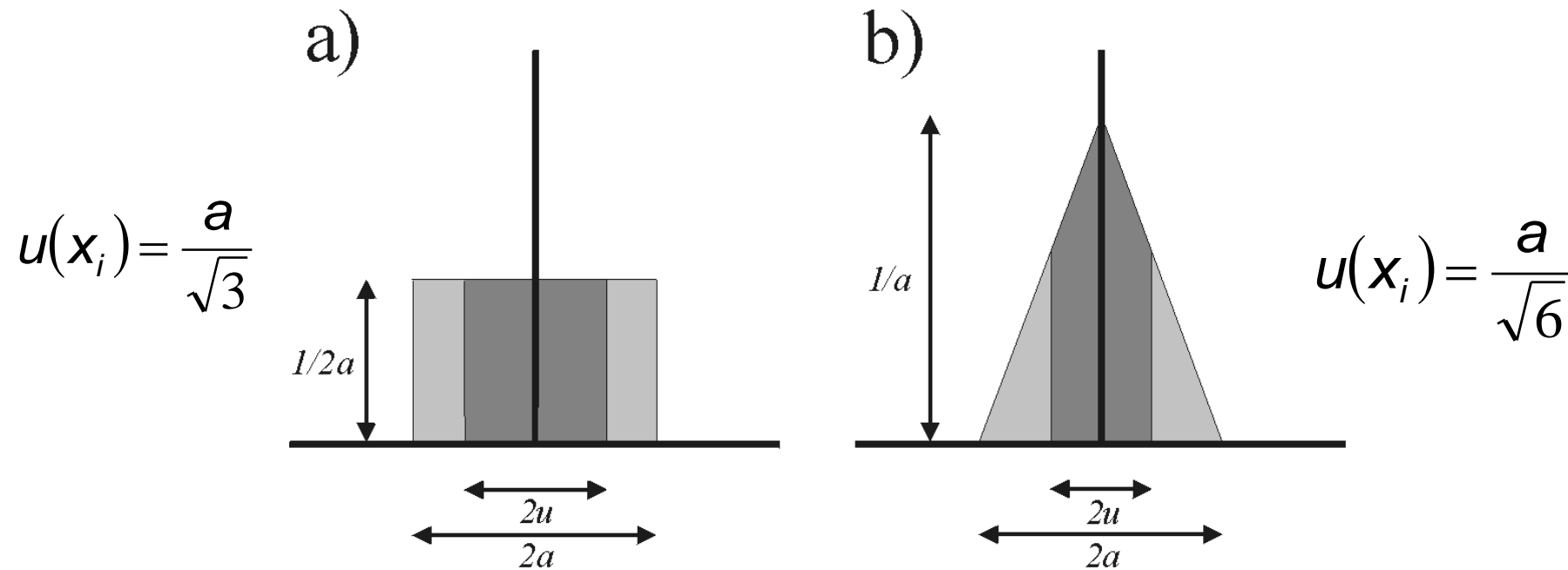


Figura. Representação das funções probabilidade das distribuições uniforme rectangular (a) e triangular (b). As quantidades $2a$ e u representam a amplitude total e a incerteza padrão associada à distribuição, respectivamente.

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.4 Tipos de estimativas da incertezas (Tipo A e B)

Exemplo:

- 1 - A concentração de um padrão de calibração é indicada como $(1002 \pm 3) \text{ mg L}^{-1}$.
Assumindo uma distribuição rectangular qual é a incerteza padrão?

$$u(x) = a / \sqrt{3} = 3 / \sqrt{3} = 1,73 \text{ mg L}^{-1}$$

- 2 - O fabricante de uma pipeta indica um volume de $(10 \pm 0,1) \text{ mL}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, como o valor nominal mais provável!

Indique quais os valores da incerteza padrão assumindo:

a) uma distribuição triangular $u(x) = a / \sqrt{6} = 0,1 / \sqrt{6} = 0,04 \text{ mL}$

b) uma distribuição rectangular $u(x) = a / \sqrt{3} = 0,1 / \sqrt{3} = 0,06 \text{ mL}$

Em caso de dúvida usa-se a distribuição rectangular

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d, \dots)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2 + \dots}$$

4 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

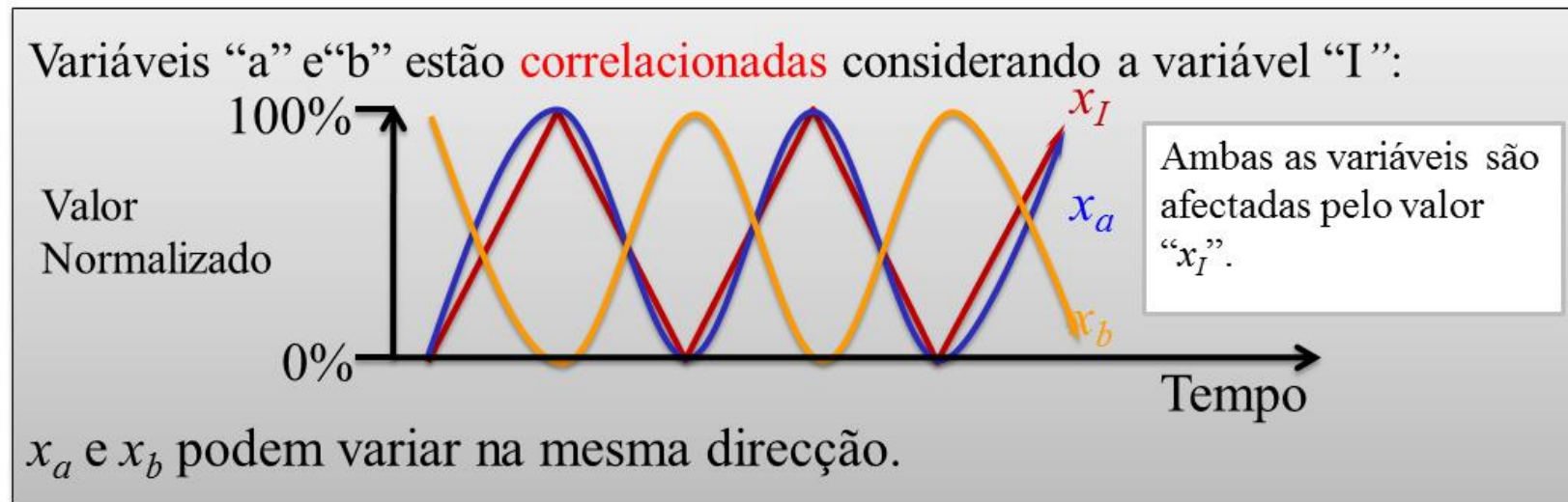
7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis **não independentes**:



4 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

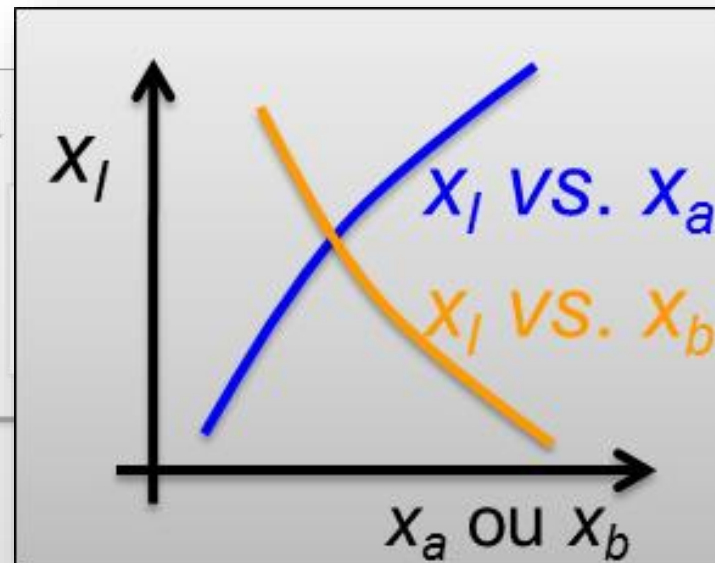
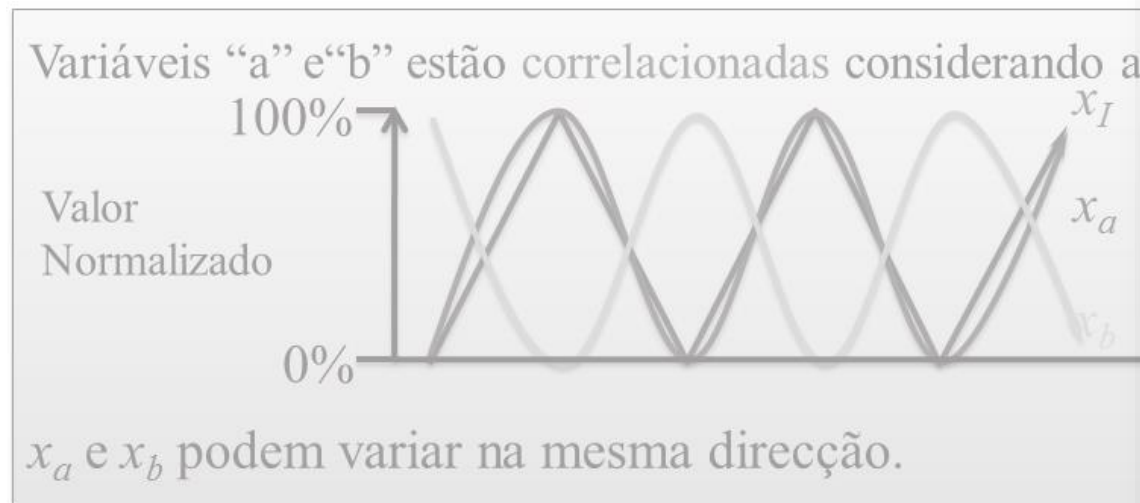
7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis não independentes:



4 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

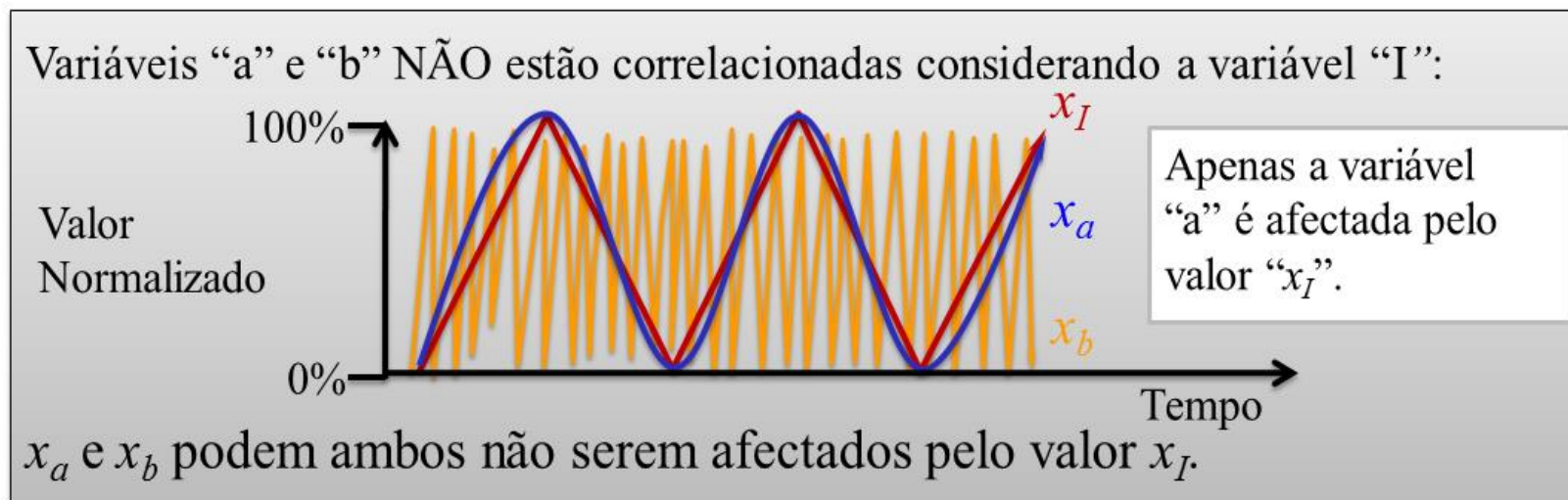
7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis **independentes**:



4 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

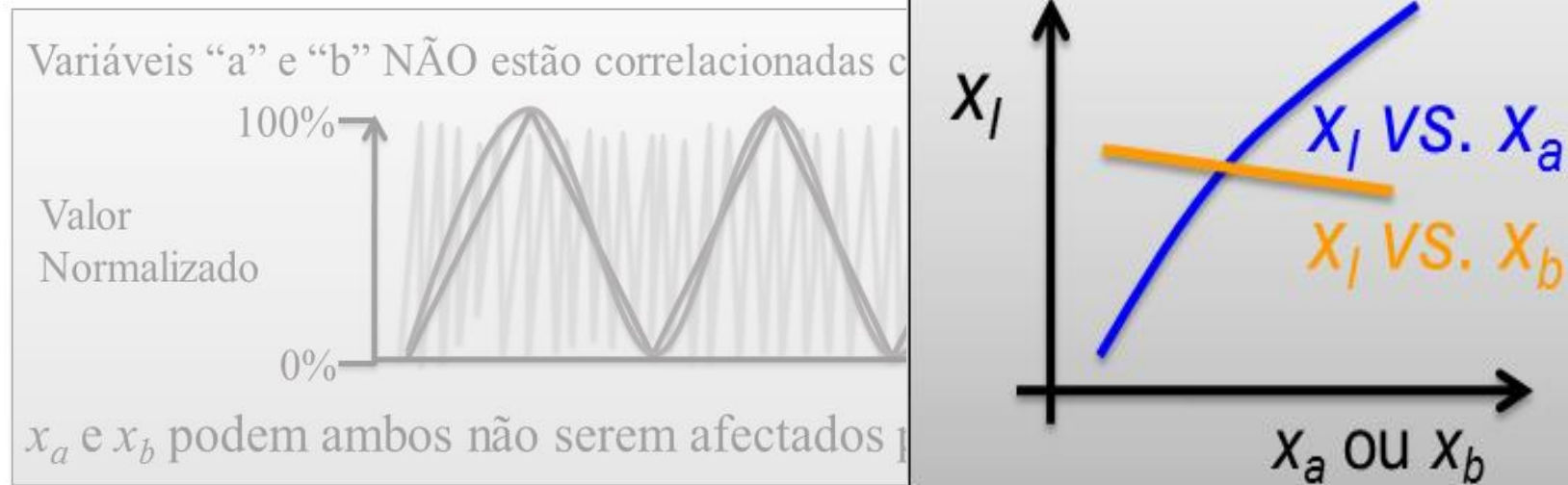
7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

As componentes de incerteza são combinadas na forma de “*incertezas padrão*” que se comportam e combinam como desvios padrão ⁴.

Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

Exemplo variáveis independentes:



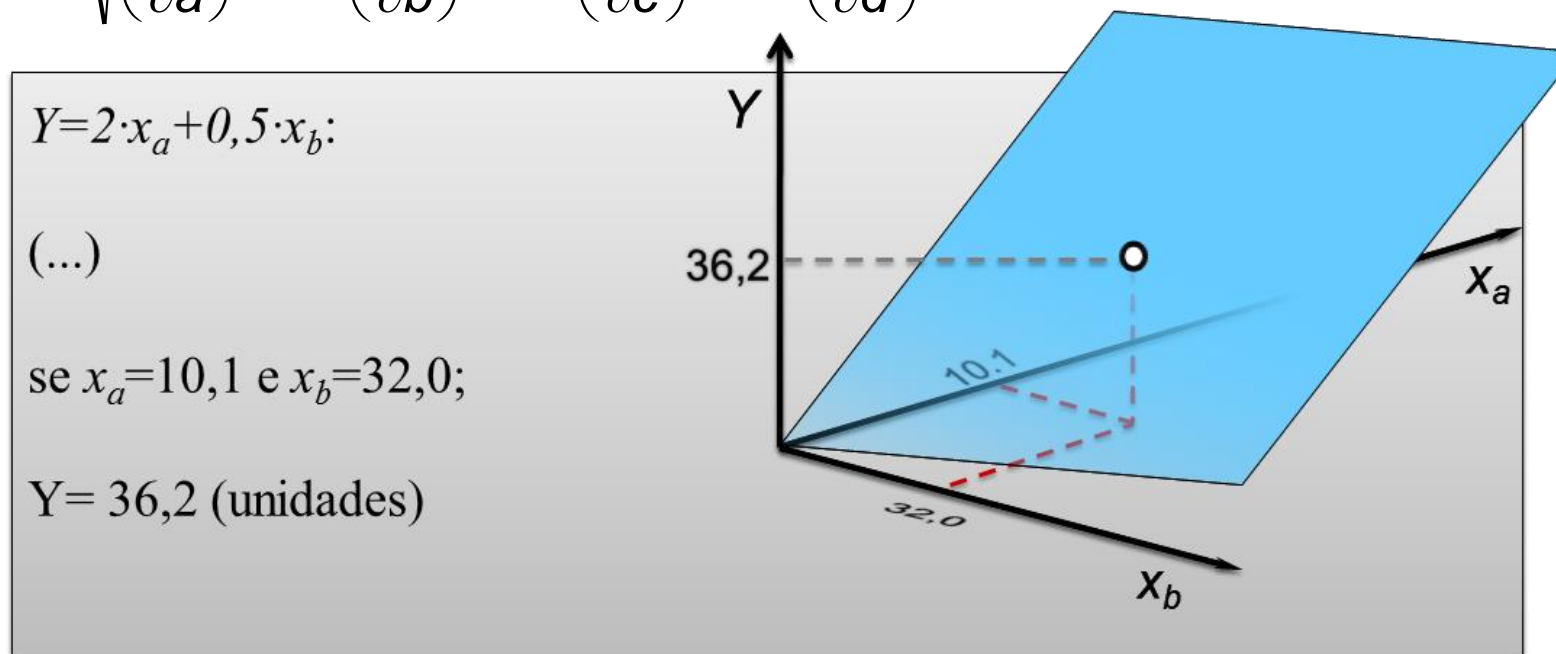
⁴ Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

(...) Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$



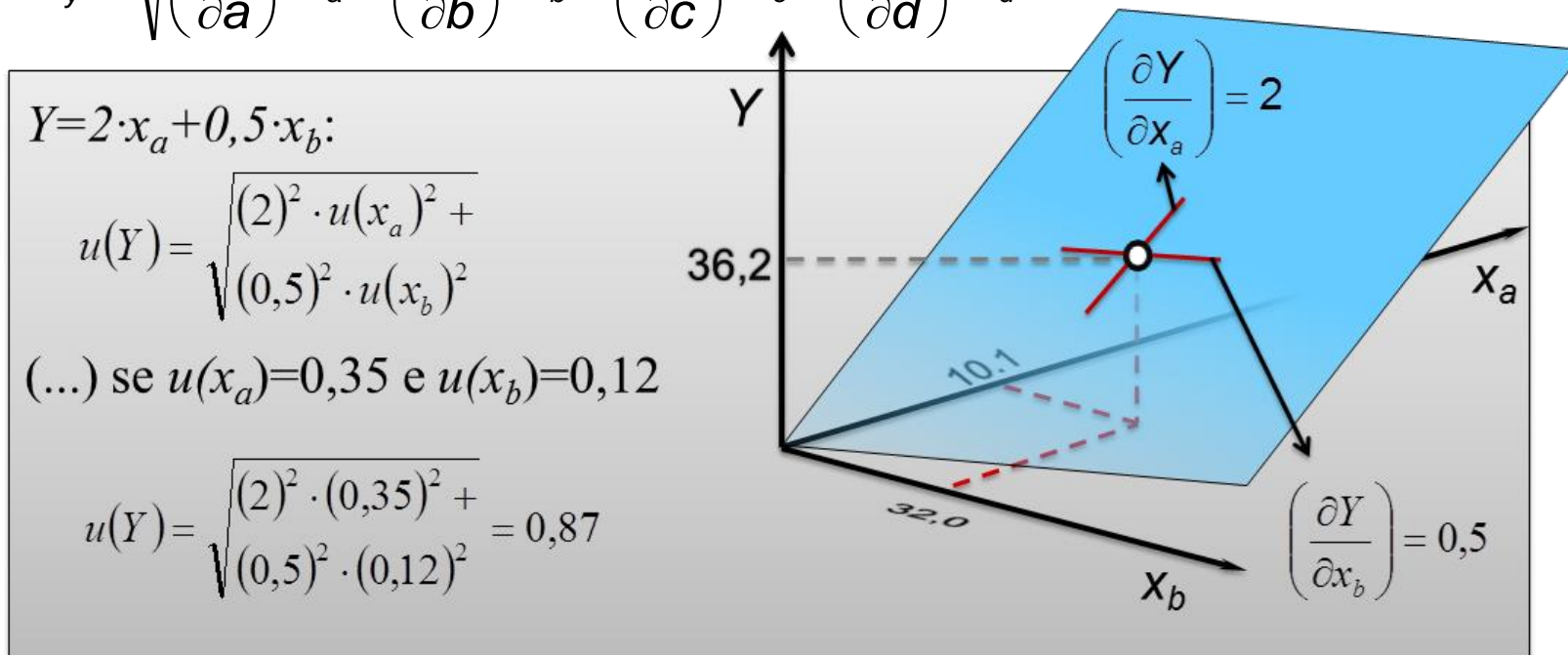
4 Eurachem, CITAC, "Traceability in Chemistry Measurement", 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

(...) Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$



4 Eurachem, CITAC, "Traceability in Chemistry Measurement", 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

(...) Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$

Casos particulares da lei de propagação de incertezas:

➤ Expressões lineares (*i.e.*, somas e subtracções):

$$y = k + k_a a + k_b b + k_c c + k_d d$$

$$u_y = \sqrt{(k_a u_a)^2 + (k_b u_b)^2 + (k_c u_c)^2 + (k_d u_d)^2}$$

Notação: a, b, c e d – variáveis; u_i – incerteza padrão associada a i ; k e k_i – C^{tes}.

4 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.5 Lei da propagação de incertezas

(...) Combinação das componentes de incerteza que afectam y [$y = f(a, b, c, d)$]:
Lei de propagação de incertezas para fontes de incerteza independentes:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 u_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 u_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 u_c^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$

Casos particulares da lei de propagação de incertezas:

(...)

➤ Expressões multiplicativas (*i.e.*, multiplicações e divisões): $y = \frac{kab}{cd}$

$$\frac{u_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{u_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{u_d}{d}\right)^2}$$

Notação: a, b, c e d – variáveis; u_i – incerteza padrão associada a i ; k e k_i – C^{tes} .

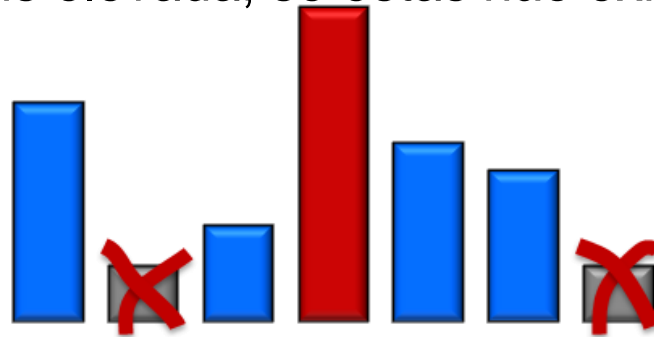
4 Eurachem, CITAC, “Traceability in Chemistry Measurement”, 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

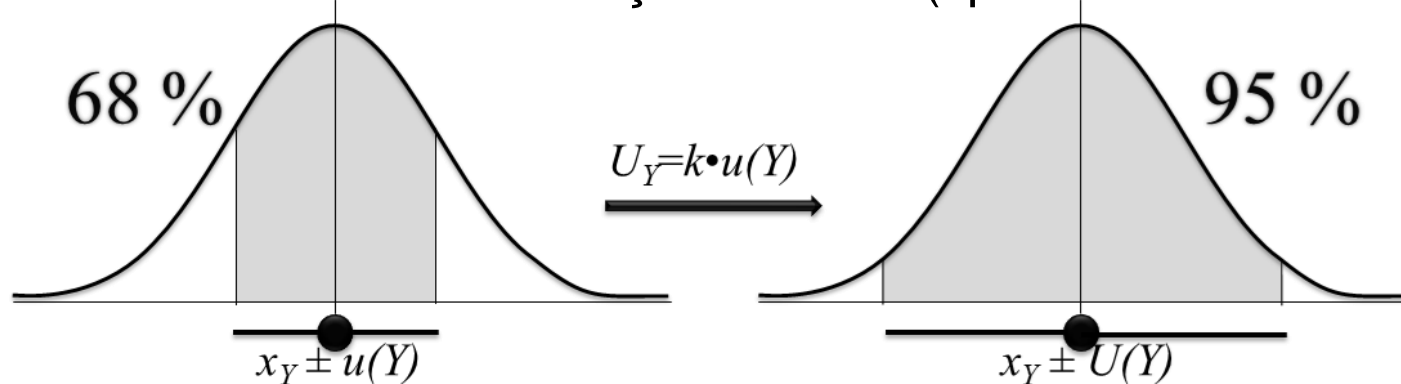
7.2.6 Cálculo da incerteza expandida

68% → 95%

Habitualmente, desprezam-se fontes de incerteza com dimensão inferior a 1/5 da fonte de incerteza mais elevada, se estas não existirem em número significativo.



A incerteza expandida (U) tem como objectivo produzir intervalos de confiança associados a níveis de confiança elevados (tipicamente 95 ou 99%).



7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.6 Cálculo da incerteza expandida

68% → 95%

Esta incerteza é calculada multiplicando a incerteza padrão combinada u por um factor de cobertura, ou expansão, k ($U = k \cdot u$).

Tendo em conta que habitualmente a incerteza combinada resulta da combinação de fontes de incerteza associadas a um número elevado de graus de liberdade, considera-se que um k igual a 2 ou 3 produz intervalos de confiança com um nível de confiança aproximadamente igual a 95 ou 99 %, respectivamente.

Quando o pressuposto anterior não é cumprido, k é calculado com base numa função t -student para o número de graus de liberdade efectivo da incerteza combinada ou, quando existe uma fonte de incerteza dominante, considera-se o número de graus de liberdade associado a esta fonte.

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.7 Expressão de resultados com incerteza

Resultado apresentado com incerteza padrão:

“[Resultado]: x (unidades) [com uma] incerteza padrão u_c (unidades) [em que a incerteza padrão é definida como no “Vocabulário Internacional de Metrologia, 1º Edição Luso-Brasileira, IPQ, IMETRO, 2012” e corresponde a um desvio padrão].”

Resultado apresentado com incerteza expandida:

“[Resultado]: $(x \pm U)$ (unidades)
[em que] a incerteza reportada é [uma incerteza expandida como definido no “Vocabulário Internacional de Metrologia, 1º Edição Luso-Brasileira, IPQ, IMETRO, 2012”] calculada/estimada usando um factor de cobertura de 2 [que produz um nível de confiança aproximadamente igual a 95 %].”

[Texto entre parêntesis rectos facultativo]

Recomenda-se que a incerteza seja apresentada com 2 algarismos significativos, e a melhor estimativa do resultado com o mesmo número de casas decimais.

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.8 Interpretação de resultados com incerteza

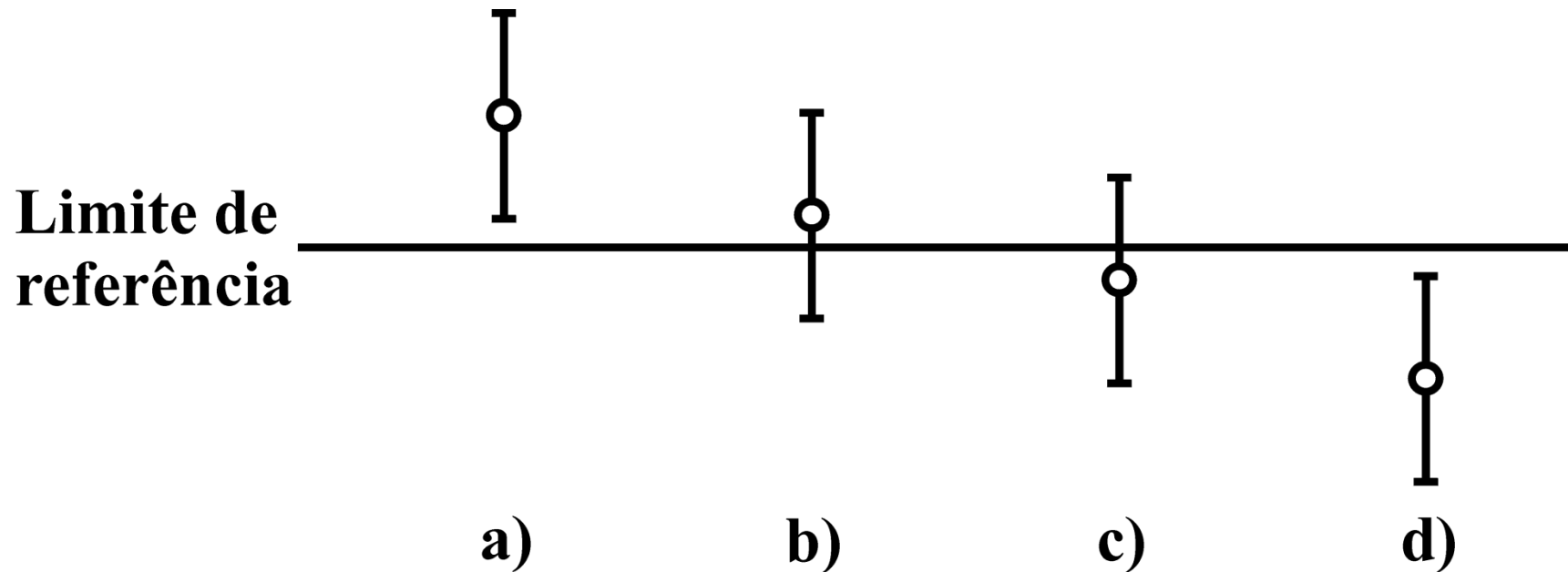


Figura. Representação esquemática de diferentes situações que podem ocorrer quando se compara um resultado com incerteza expandida com um limite de referência: (...)

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.8 Interpretação de resultados com incerteza

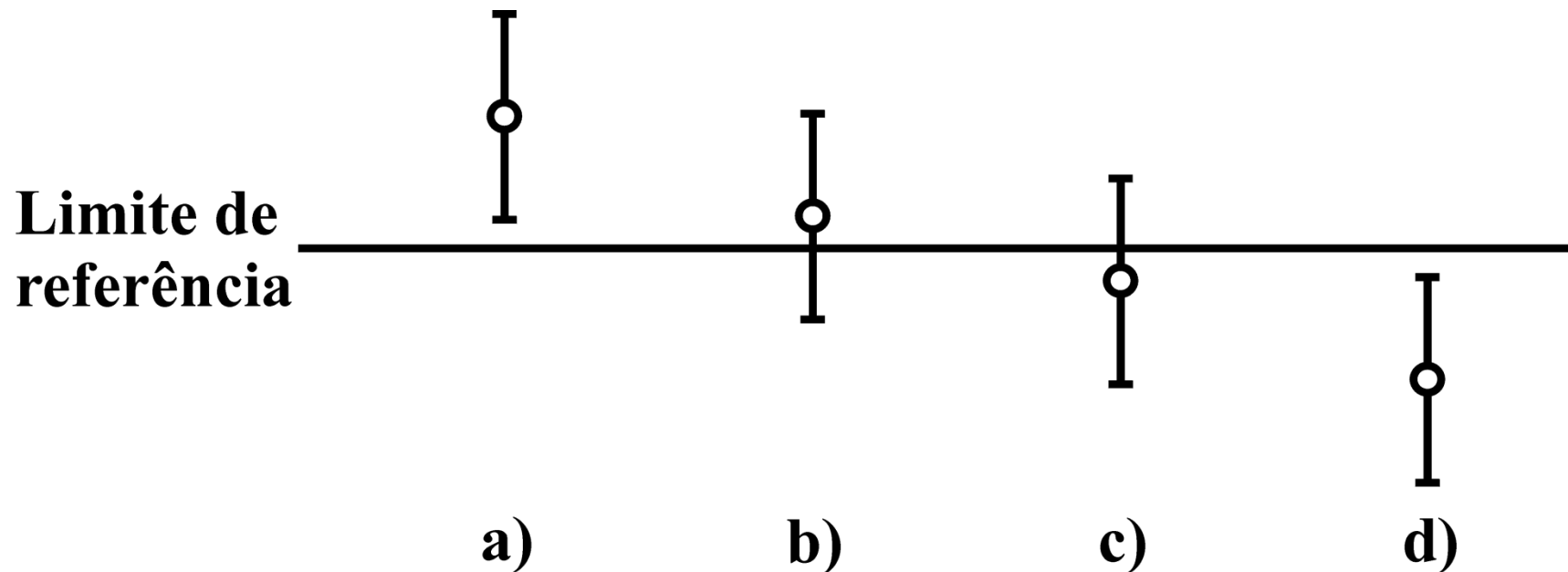


Figura. Representação esquemática de diferentes situações que podem ocorrer quando se compara um resultado com incerteza expandida com um limite de referência:

- a) e d)** – resultado da medição **acima** e **abaixo** do limite de referência respectivamente;
- b) e c)** – comparação entre o resultado da medição e o limite de referência **inconclusiva**.

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.8 Interpretação de resultados com incerteza

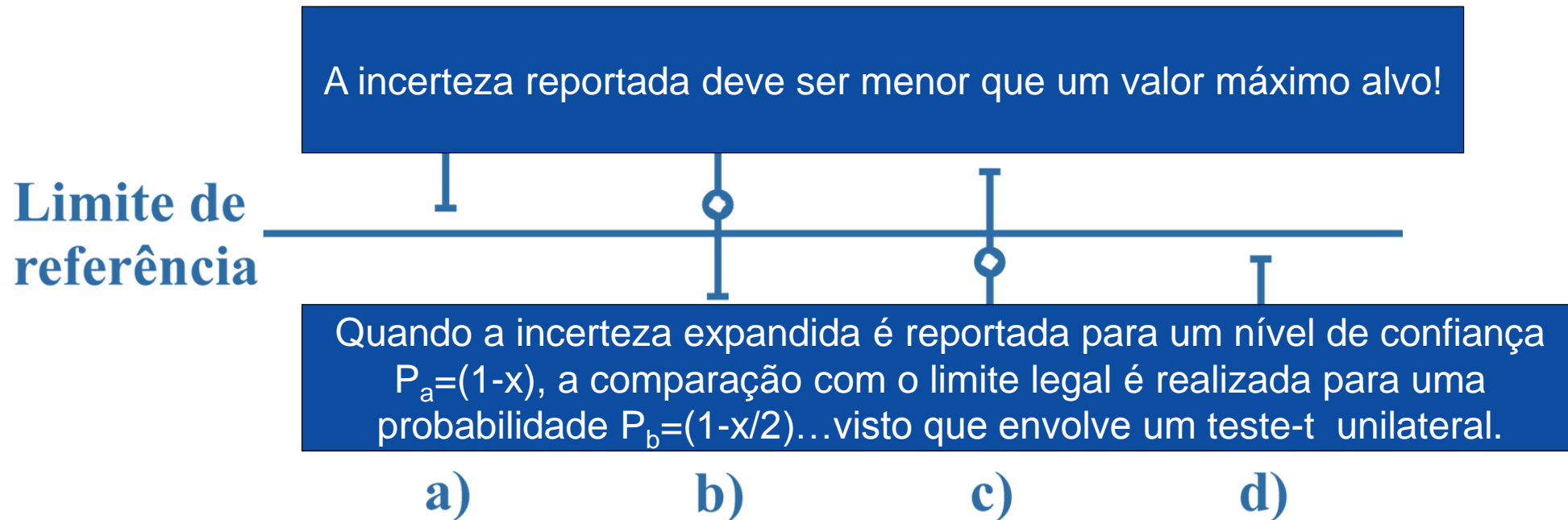


Figura. Representação esquemática de diferentes situações que podem ocorrer quando se compara um resultado com incerteza expandida com um limite de referência:

- a) e d) – resultado da medição acima e abaixo do limite de referência respectivamente;
- b) e c) – comparação entre o resultado da medição e o limite de referência inconclusiva.



Exercícios:

1. A densidade de uma solução concentrada de ácido sulfúrico foi estimada gravimetricamente considerando as seguintes medições: $(50,030 \pm 0,090)$ mL de solução pesam $(92,550 \pm 0,050)$, onde as incertezas expandidas reportadas foram estimadas considerando um factor de cobertura igual a 2.
Calcule a densidade da solução de ácido sulfúrico com incerteza expandida para um nível de confiança de aproximadamente 99 %.
2. A dureza total de uma água de consumo humano recolhida no restaurante A foi determinada por soma dos seguintes teores de Ca e Mg expressos como CaCO_3 :
 - Teor de Ca expresso como CaCO_3 : (82 ± 11) mg L⁻¹ (fator de cobertura, k, igual a 3)
 - Teor de Mg expresso como CaCO_3 : $(11,1 \pm 1,6)$ mg L⁻¹ (k=2,5)
 - 2.1. Estime a dureza total com incerteza expandida e reporte o resultado.
 - 2.2. Determine a contribuição percentual da incerteza da determinação da dureza cálcica na determinação da dureza total.
 - 2.3. Qual o significado metrológico do resultado reportado em 2.1.



Exercícios:

3. Uma solução de $(0,1010 \pm 0,0033)$ mg L⁻¹ de metilparabeno, estimada para um nível de confiança de 95% considerando um fator de cobertura igual a 2,08, foi exposta à radiação ultravioleta de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Ao fim de uma hora, o teor de metilparabeno sofreu uma redução de $(77,0 \pm 2,5)$ % para um fator de cobertura igual a 3. Estime o teor de metilparabeno depois do estudo de fotodegradação. Reporte o resultado com incerteza para um nível de confiança de 99 %.

4.

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.9 Guias disponíveis

Em 1993 a ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML publicaram um guia (GUM) ⁷ para a expressão de resultados com incerteza, que constitui um dos alicerces conceptuais da Metrologia Física e Química. Este guia foi revisto em 1995 e 2008.

Siglas:

ISO – International Organization for Standardization (www.iso.org).

BIPM – Bureau International des Poids et Mesures (www.bipm.org).

IEC – International Electrotechnical Commission (www.iec.ch).

IFCC – International Federation of Clinical Chemistry (www.ifcc.org).

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (www.iupac.org).

IUPAP – International Union of Pure and Applied Physics (www.iupap.org).

OIML – International Organization of Legal Metrology (www.oiml.org).

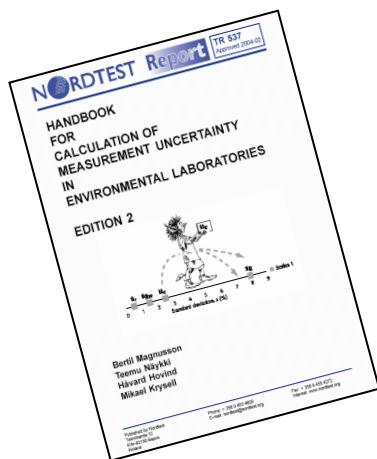
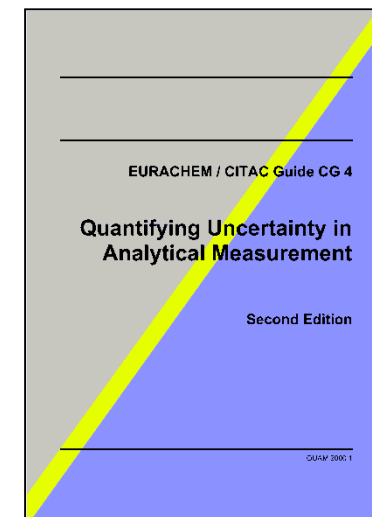
⁷ International Organization for Standardization, “Guide to the expression of uncertainty in measurement”, Genève, Switzerland, 2008 (<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>)

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.9 Guias disponíveis

Em 2000, a Eurachem produziu um guia baseado no GUM que aborda problemas específicos da Metrologia Química ⁴.

Em 2002, a Eurolab ⁸ publicou um guia com os objectivos do Guia da Eurachem ⁹, o qual, segundo os autores, tem como destinatários técnicos não familiarizados com o conceito de incerteza.



Há uns anos, a Nordtest ⁹ publicou um guia para a quantificação da incerteza associada a resultados de análises ambientais.

- 4 Eurachem, CITAC, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, 3rd Ed., 2012 (www.eurachem.org).
- 8 Eurolab, Technical Report No. 1/2002, “Measurement Uncertainty in testing – A short introduction on how to characterise accuracy and reliability of results including a list of useful references”, Germany, 2002.
- 9 Nordtest, “Handbook for the Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories”, 2nd Ed., 2004 (www.nordtest.org).

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.9 Guias disponíveis

O Guia IPAC OGC007¹⁰ foi elaborado pelo Grupo de Trabalho 03/WG/03/CHEM (“Laboratórios de Análise Química e Microbiológica”) do IPAC em finais de 2006.

Este guia não se resume à tradução dos guias internacionais disponíveis...

IPAC
acreditação

GUIA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE INCERTEZA EM ENSAIOS QUÍMICOS
ogc007 - 2007-01-31

ÍNDICE

1 Objectivo	2
2 Definições	2
3 Introdução	2
4 Abordagens/Methodologias para a quantificação da incerteza da medição	2
4.1 Abordagem "Passo a Passo"	2
4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlaboratoriais	8
4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do controlo interno da qualidade	10
4.4 Variação da incerteza em função da concentração	17
5 Expressão dos Resultados	17
6 Referências bibliográficas	19

Total de Páginas: 19

ALTERAÇÕES

Introdução da nota 5 no ponto 4.2.2

INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO
PORTUGUESE ACCREDITATION INSTITUTE

Rua António Gôa, 2, 9.^o
2825-513 Cascais
E-mail: accred@ipac.pt

Tel: +351 212948100
Fax: +351 212948202
Website: www.ipac.pt

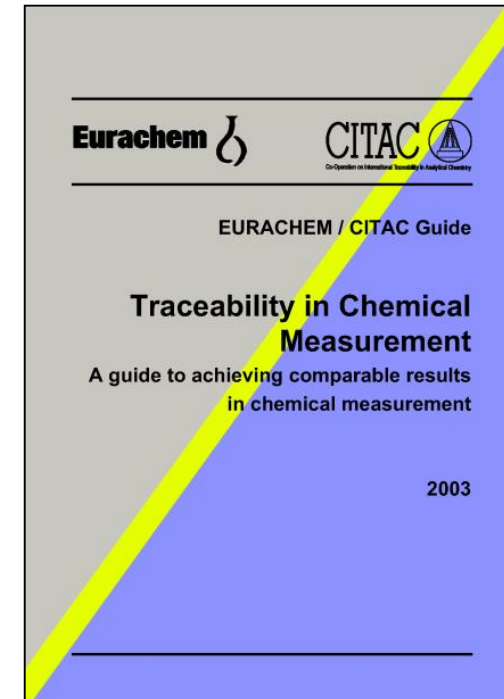
¹⁰ OGC007, “Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos”, 2007/01/31 (www.ipac.pt)

7.2 Princípios da quantificação da incerteza

7.2.9 Guias disponíveis

Em 2003 foi publicada a primeira edição de um guia da Eurachem ¹¹ sobre rastreabilidade da medição em análises químicas quantitativas.

Não se deve confundir rastreabilidade da medição (rastreabilidade metrológica) com rastreabilidade documental ou rastreabilidade de materiais. Estas últimas referem-se à capacidade de identificar o percurso e a origem de documentos e materiais, respectivamente.



11 Eurachem, CITAC, "Traceability in Chemistry Measurement", 1st Ed., 2003 (www.eurachem.org).