



## 3. Conceitos Introdutórios



3.1 - Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

3.2 - Definições e terminologia

- Exactidão
- Veracidade
- Erro sistemático
- Precisão
- Repetibilidade
- Reprodutibilidade
- Precisão intermédia
- Mensuranda
- Incerteza

## 3.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

A realização de um ensaio físico-químico envolve as seguintes etapas:

- 1) Desenvolvimento ou implementação do procedimento de ensaio:
  - i) Optimização do procedimento ou simplesmente da sua implementação;
  
- 2) Validação do procedimento de ensaio:
  - i) Recolha de dados sobre o desempenho do procedimento fazendo variar as condições operacionais (operadores, equipamentos, etc.) e ambientais que podem afectar as medições;  

Quando o laboratório só tem um equipamento e um operador, e só vai realizar o ensaio naquele dia, a validação do procedimento deve ser realizada em condições de repetibilidade.
  - ii) Avaliação da adequação do desempenho observado do procedimento de ensaio tendo em conta o objectivo do ensaio;

## 3.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

A realização de um ensaio físico-químico envolve as seguintes etapas:

(...)

2) Validação do procedimento de ensaio:

(...)

ii) Avaliação da adequação do desempenho observado do procedimento de ensaio tendo em conta o objectivo do ensaio.

É possível objectivar os critérios de avaliação do desempenho do procedimento recorrendo a diversa informação:

- Legislação publicada sobre o desempenho do procedimento;
- Amplitude da especificação do produto analisado (exemplo: teor de substância activa de um medicamento entre 90 e 110 % do teor declarado);
- Critérios utilizados sectorialmente para a avaliação do desempenho dos laboratórios em testes de aptidão;
- etc.

## 3.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

(...)

**Exemplo:**

- Legislação publicada sobre o desempenho do método:

N.º 206 — 5 de Setembro de 2001		DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A			5765	
<b>MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO</b>  Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro		Exactidão — Percentagem do valor paramétrico (nota 1)	Precisão — Percentagem do valor paramétrico (nota 2)	Limite de detecção — Percentagem do valor paramétrico (nota 3)	Condições	Notas
Acrilamida .....					A controlar em função da especificação do produto.	Nota 4.
Alumínio .....		10	10	10		
Amónio .....		10	10	10		
Antimónio .....		25	25	25		
Arsénio .....		10	10	10		
Benzo(a) pireno .....		25	25	25		
Benzeno .....		25	25	25		
Boro .....		10	10	10		
Bromatos .....		25	25	25		
Cádmio .....		10	10	10		
Cloretos .....		10	10	10		
Crómio .....		10	10	10		
Condutividade .....		10	10	10		
Cobre .....		10	10	10		
Cianetos .....		10	10	10		
1,2 dicloroetano .....		25	25	10		
Epicloridrina .....					A controlar em função da especificação do produto.	Nota 4.
Fluoretos .....		10	10	10		
Ferro .....		10	10	10		
Chumbo .....		10	10	10		
Manganês .....		10	10	10		

## 3.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

(...)

### Exemplo:

- Legislação publicada sobre o desempenho do método:

N.º 206 — 5 de Setembro de 2001 DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A 5765

	Exactidão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 1)	Precisão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 2)	Limite de detecção — Porcentagem do valor paramétrico (nota 3)	
Alumínio .....	10	10	10	
Amónio .....	10	10	10	
Antimónio .....	25	25	25	
Arsénio .....	10	10	10	
Benzo(a) pireno ..	25	25	25	
Cádmio .....	10	10	10	
Cloretos .....	10	10	10	
Crómio .....	10	10	10	
Condutividade .....	10	10	10	
Cobre .....	10	10	10	
Cianetos .....	10	10	10	
1,2 dicloroetano .....	25	25	10	
Epicloridrina .....				Nota 4.  A controlar em função da especificação do produto.
Fluoretos .....	10	10	10	
Ferro .....	10	10	10	
Chumbo .....	10	10	10	
Manganês .....	10	10	10	

## 3.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

A realização de um ensaio físico-químico envolve as seguintes etapas:

(...)

3) Utilização do procedimento de ensaio apoiada por um controlo da qualidade do ensaio,

Objectivo do controlo da qualidade do ensaio: Extrapolar as conclusões da validação ao dia do ensaio.



CrITÉrios usados no controlo da qualidade do ensaio: Baseados no desempenho do procedimento observado durante a validação.



## 3.2 Definições e Terminologia

**Erro de medição (E ) – “measurement error”:** - a diferença entre o valor medido (VM) de uma grandeza e o valor convencional (VC) <sup>[1]</sup> ou de referência.

$$E = VM - VC$$

Um erro pode ser positivo (afastamento para cima) ou negativo (afastamento para baixo). É muito importante este sinal, pois determinará, por exemplo, a correção a ser feita.

Os erros de medição não são “bons” nem “maus”, pois não qualificam nem desqualificam um sistema de medição ou um instrumento. Tudo dependerá do grau de confiabilidade e tolerância de processo e da acção a ser realizada para o devido tratamento dos mesmos.

- **Erros Grosseiros**
- **Erros Sistemáticos**
- **Erros Aleatórios**

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

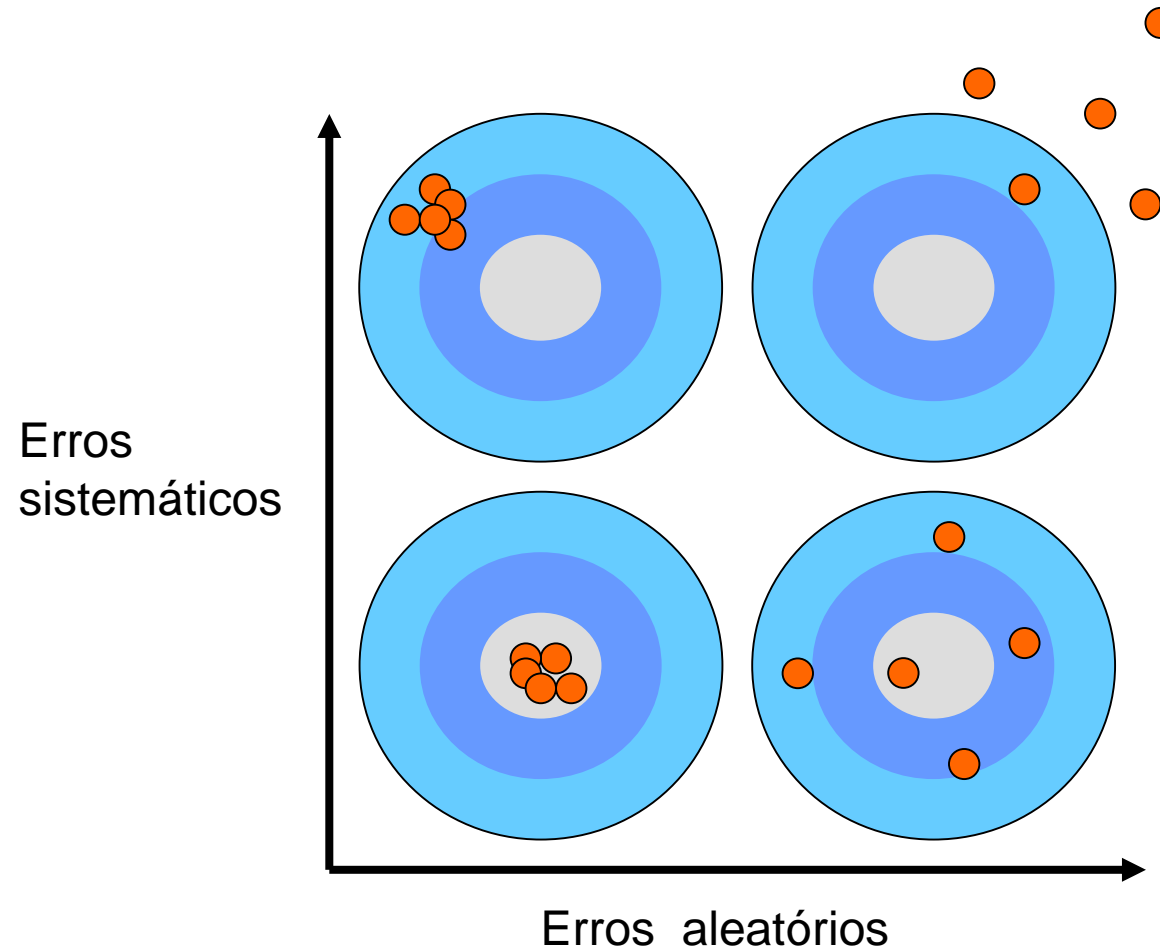


## 3.2 Definições e Terminologia

- **Erros Grosseiros:** erros que podem ser ultrapassados através da repetição do ensaio (fáceis de detectar) (ex.: derrame de uma solução, troca de um frasco)
- **Erro sistemático** - “**Systematic measurement error**”: Componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível.  
**Erros Sistemáticos:** afectam a proximidade dos resultados em relação ao valor convencionalizado como verdadeiro da quantidade sujeita à medição (mensuranda) – afectam a veracidade (podem ser eliminados corrigindo o erro sistemático conhecido);
- **Erros Aleatórios:** afectam a dispersão de resultados replicados – afectam a precisão (só é possível minimizá-los através da realização de ensaios replicados e apresentação do resultado médio).



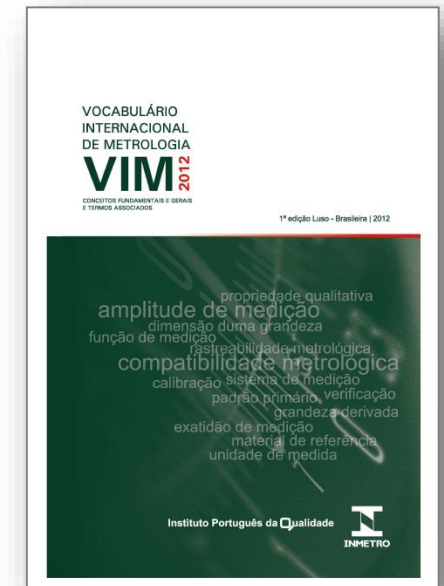
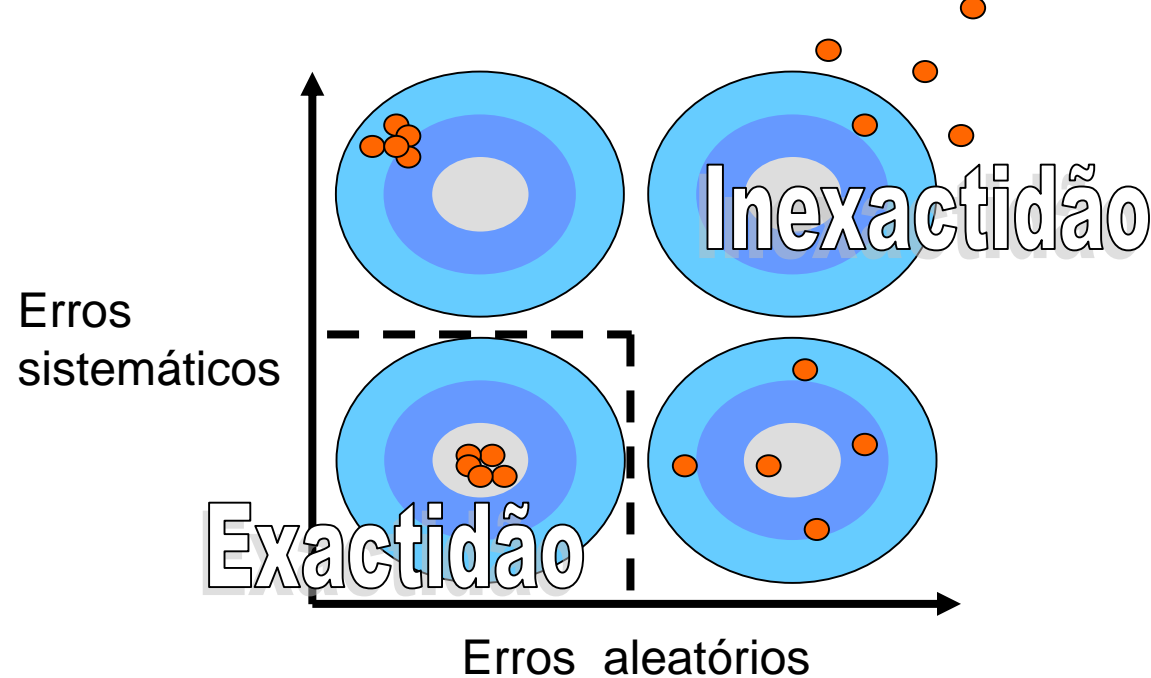
## 3.2 Definições e Terminologia



## 3.2 Definições e Terminologia

- **Exactidão de medição - “measurement accuracy”**:  
Grau de concordância entre um valor medido e o valor convencional duma mensuranda [1].

**Nota 1:** A “exactidão de medição” não é uma grandeza e não lhe é atribuído um valor numérico. Uma medição é dita mais exacta quando fornece um erro de medição menor.



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

## 3.2 Definições e Terminologia

- **Justeza de medição; Veracidade de medição** § - “**Measurement trueness**”: Grau de concordância entre a média dum número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência.

§ - Nota dos tradutores: em Portugal “justeza de medição”, no Brasil “veracidade de medição”.

**Nota 1:** A justeza de medição não é uma grandeza e, portanto, não pode ser expressa numericamente. (...).

**Nota 2:** A justeza de medição está inversamente relacionada com o erro sistemático, porém não está relacionada com o erro aleatório.



## 3.2 Definições e Terminologia

- **Fidelidade ou precisão de medição; Precisão de medição** - “**Measurement precision**” §: Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objecto ou em objectos similares, sob condições especificadas.

§ - Nota dos tradutores: em Portugal “fidelidade ou precisão de medição”, no Brasil “precisão de medição”.

**Nota 1:** A fidelidade ou precisão de medição é geralmente expressa numericamente por características como a dispersão, o desvio-padrão, a variância ou o coeficiente de variação, sob condições de medição especificadas.

**Nota 2:** As “condições especificadas” podem ser, por exemplo, condições de repetibilidade, condições de fidelidade ou precisão intermediária ou condições de reprodutibilidade (ver ISO 5725–1:1994).

## 3.2 Definições e Terminologia

- **Repetibilidade de medição** - “**Measurement repeatability**”: Fidelidade ou precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade.
- **Condição de repetibilidade de medição** (“**Repeatability condition of measurement**”): Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares durante um curto período de tempo.

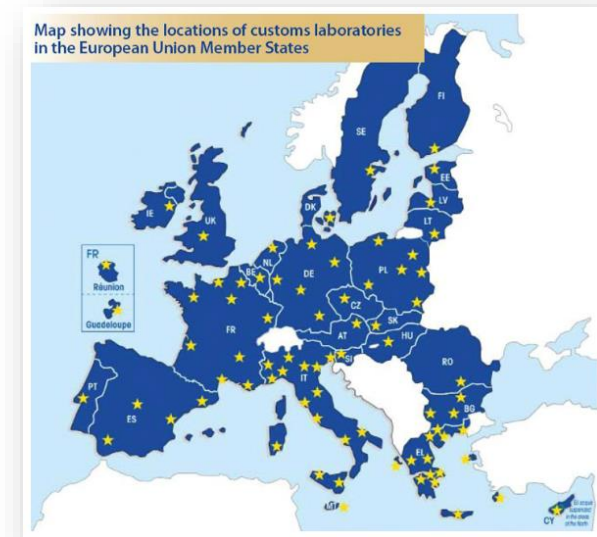


## 3.2 Definições e Terminologia

- **Reprodutibilidade de medição** - “**Measurement reproducibility**”: Fidelidade ou precisão de medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade.
- **Condição de reprodutibilidade** - “**reproducibility condition of measurement**”: Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares.

**Nota 1:** Os diferentes sistemas de medição podem utilizar procedimentos de medição diferentes.

**Nota 2:** Na medida do possível, é conveniente que sejam especificadas as condições que mudaram e aquelas que não.





## 3.2 Definições e Terminologia

- **Fidelidade ou precisão intermediária de medição; Precisão intermediária de medição - “intermediate measurement precision”** §: Fidelidade ou precisão de medição sob um conjunto de condições de fidelidade ou precisão intermediária.

§ - Nota dos tradutores: em Portugal “fidelidade ou precisão intermediária de medição”, no Brasil “precisão intermediária de medição”.

- **Condição de fidelidade ou precisão intermediária; condição de precisão intermediária - “Intermediate precision condition”** §:

Condição de medição num conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objecto ou em objectos similares, ao longo dum período extenso de tempo, mas pode incluir outras condições que envolvam mudanças.

§ Nota dos tradutores: em Portugal “condição de fidelidade ou precisão intermediária”, no Brasil “condição de precisão intermediária”.





## 3.2 Definições e Terminologia

- **Incerteza de medição** - “**Measurement uncertainty**”: Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas.
- **Mensuranda; mensurando** - “**Measurand**” § : Grandeza que se pretende medir.

§ - Nota dos tradutores: em Portugal “a mensuranda”, no Brasil “o mensurando”.

**Nota 1:** A especificação duma mensuranda requer o conhecimento da natureza da grandeza e a descrição do estado do fenómeno, do corpo ou da substância da qual a grandeza é uma propriedade, incluindo qualquer constituinte relevante e as entidades químicas envolvidas.

Quando a informação analítica é apresentada com incerteza, esta é comparável, de forma objectiva, com qualquer valor de referência ou resultado também expresso com incerteza.

## Exemplo:

### Determinação da fracção mássica de fibra em trigo :

A fracção de massa de fibra estimada (13,8 %) numa amostra de trigo não corresponde exactamente ao “valor convencional (verdadeiro)” (12,3%) devido à combinação de diferentes componentes:



## Exemplo:

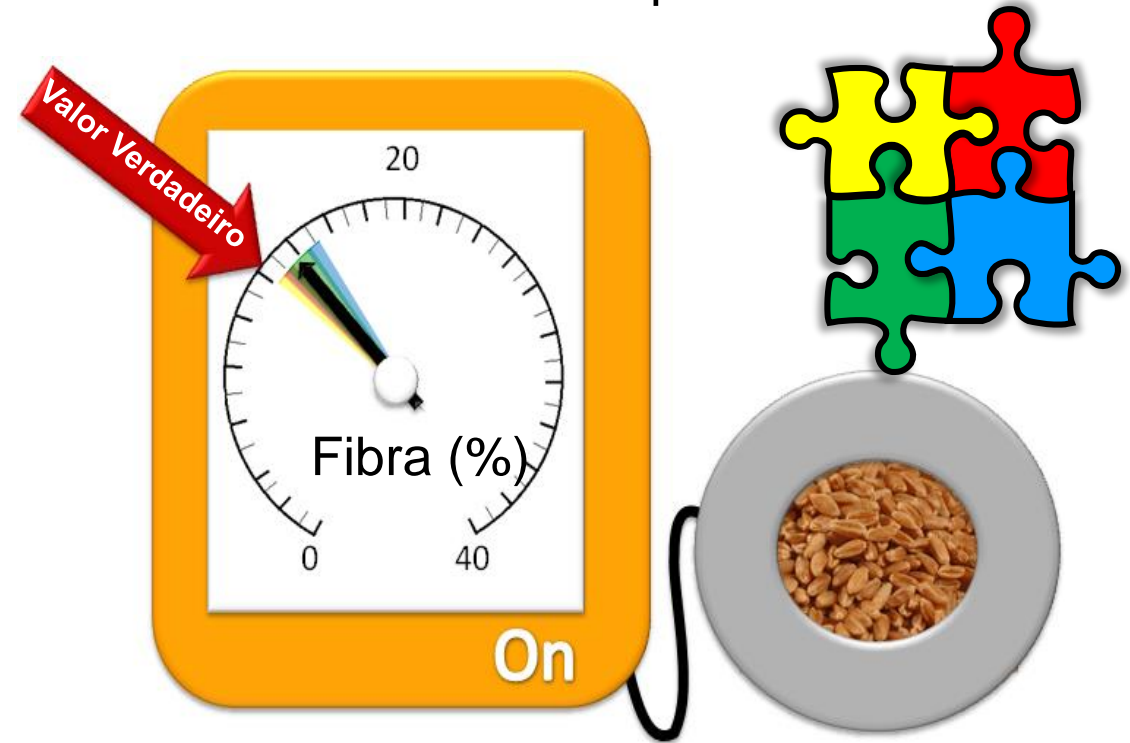
### Determinação da fracção mássica de fibra em trigo :

(...) os componentes quantificados podem ser combinados na incerteza da medição que estima a gama/amplitude de valores que podem incluir o “valor verdadeiro” com uma probabilidade conhecida.

Resultado da Medição:

$(13,8 \pm 1,6) \%(m/m)$

Nível de Confiança=95%



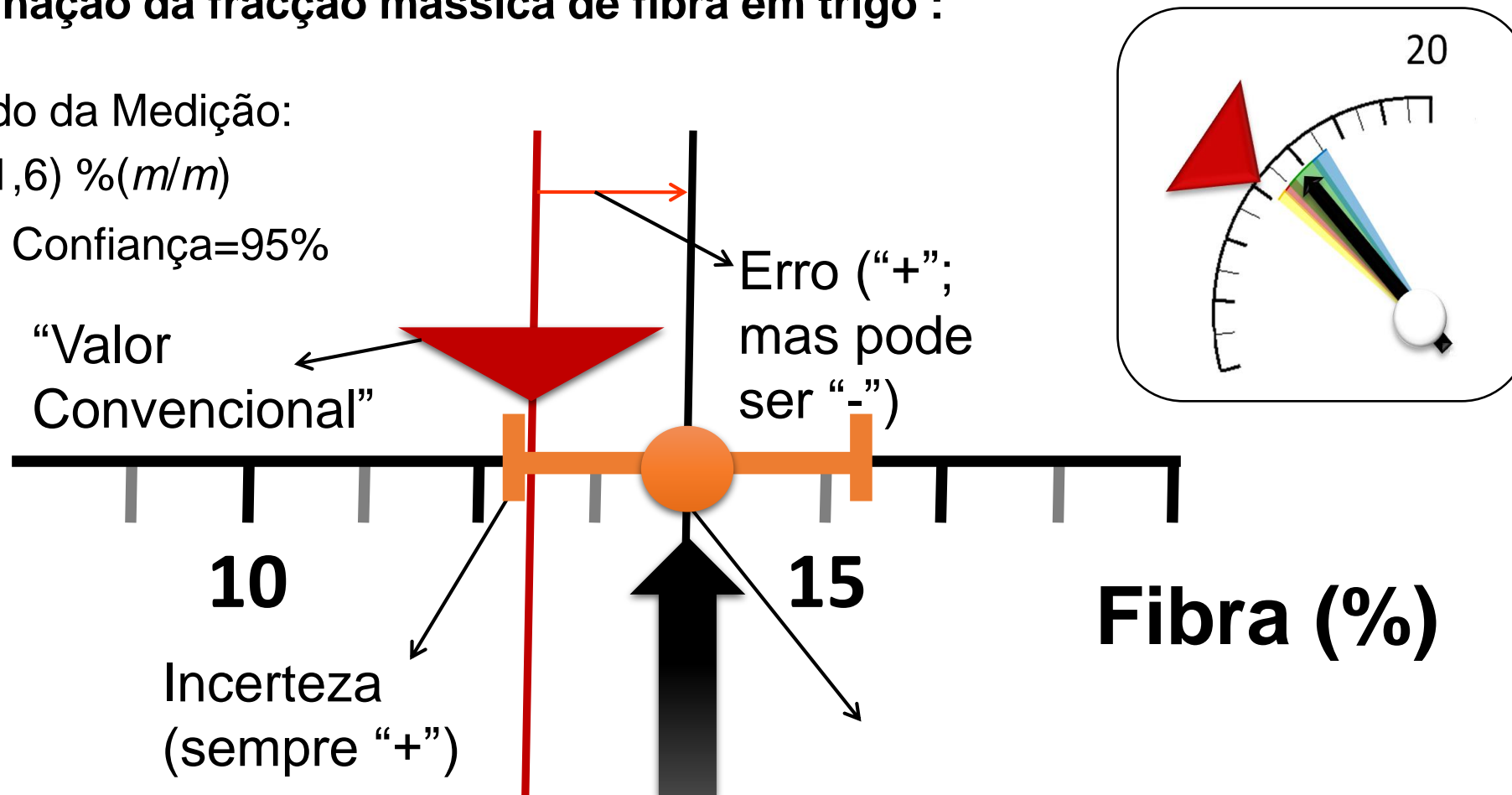
## Exemplo:

Determinação da fracção mássica de fibra em trigo :

Resultado da Medição:

$(13,8 \pm 1,6) \%(m/m)$

Nível de Confiança=95%



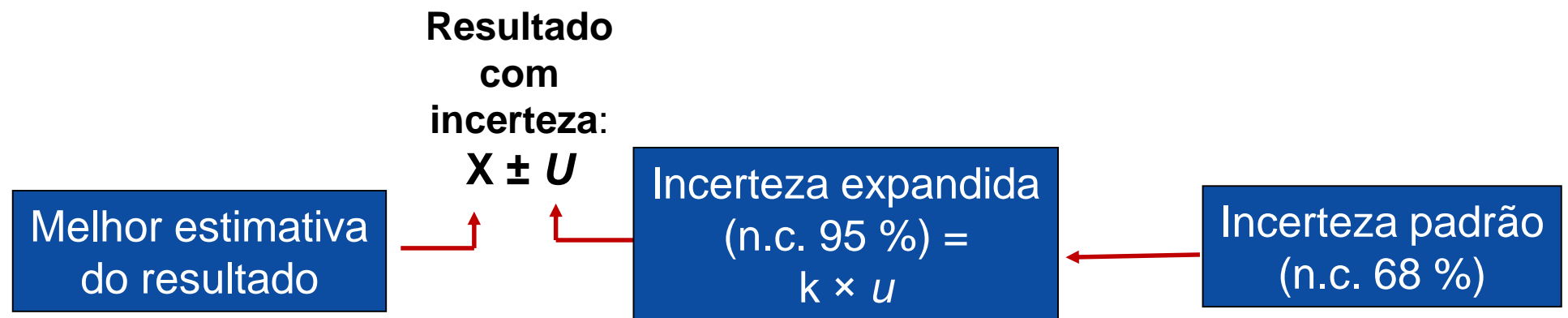
## 3.2 Definições e Terminologia

(...) Incertezas:

- As fontes de incerteza são combinadas na forma de “incertezas padrão” que se comportam e combinam como desvios padrão.

- Incerteza padrão vs. Incerteza expandida:

A “incerteza padrão combinada” (notação habitual:  $u$ ) é multiplicada por um “factor de expansão” (notação habitual:  $k$ ) para estimar uma “incerteza expandida” (notação habitual:  $U$ ) que está associada a um nível de confiança elevado; tipicamente 95 ou 99 %.



## 3.2 Definições e Terminologia

(...) Incertezas:

- Erro e incerteza complementam-se na expressão de um resultado, não sendo possível qualquer comparação conceptual destes termos.
- São muitas vezes confundidos e tratados como sinónimos, o que está completamente errado



## Exercícios:

1. Qual é a diferença entre erro e incerteza de medição.?
2. Complete as frases de modo a que se tornem afirmações verdadeiras.
  - a) A incerteza da medição define um intervalo em torno ..... dentro do qual o valor ..... se encontra com uma determinada probabilidade.
  - b) Os efeitos aleatórios ..... ser totalmente eliminados, mas a sua influência no resultado pode ser ..... fazendo .....
  - c) A incerteza ..... combinada pode ser calculada a partir da incerteza expandida ..... pelo factor de cobertura.
  - d) A incerteza padrão combinada é a incerteza que foi calculada levando em consideração .....
3. Relacione os conceitos de repetibilidade e incerteza da medição?

