



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.1 Abordagem “passo a passo” (subanalítica)

4.1.1 Princípios da abordagem subanalítica

A abordagem proposta no GUM baseia-se na identificação, quantificação e combinação de todas as fontes de incerteza associadas tanto aos **efeitos aleatórios** como aos **efeitos sistemáticos** que afectam directamente o desempenho das várias etapas do procedimento analítico e, indirectamente, o desempenho da globalidade do mesmo.

4.1.2 Quantificação conjunta de componentes de incerteza

Quando diversas etapas do procedimento analítico são afectadas por fontes de incerteza de natureza equivalente, pode ser vantajoso quantificar conjuntamente estas fontes de incerteza (inclui eventuais correlações) [Exemplo 3 do OGC007 ¹⁰].

¹⁰ OGC007, “Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos”, 2007/01/31



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.1 Abordagem “passo a passo” (subanalítica)

4.1.3 Vantagens da abordagem subanalítica

Desvantagens da abordagem subanalítica:

- 1) Difícil de aplicar a procedimentos analíticos complexos (identificação das fontes de incerteza individualmente e quantificação das fontes de incerteza complexas);
- 2) Dificulta a contabilização de correlações entre variáveis;
- 3) É muito exigente em termos do domínio do conceito de incerteza da medição.

Vantagens da abordagem subanalítica:

- 1) Permite estimar a contribuição das fontes de incerteza (melhorar desempenho ou reduzir custos);
- 2) Não necessita de informação interlaboratorial.





4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

Desenvolvida em 1995 pelo AMC (www.rsc.org).

Objectivo: utilização de resultados de **ensaios interlaboratoriais** para estimar a incerteza associada a resultados obtidos em ambiente intralaboratorial.

A abordagem supralaboratorial baseia-se no facto dos erros sistemáticos e aleatórios gerados em ambiente intralaboratorial serem observados como erros aleatórios ao nível supralaboratorial e, portanto, são mais facilmente quantificados.

$$x = X_{true} + \varepsilon + \Delta_{run} + \Delta_{lab} + \Delta_{meth}$$

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

Considerando a realização de um ensaio interlaboratorial envolvendo diversos procedimentos analíticos, cujo erro sistemático médio é igual a zero, é possível observar a variação destes erros sistemáticos como um erro aleatório estimado pela variância σ_{meth}^2 . Do ponto de vista prático, é difícil realizar ensaios interlaboratoriais que assegurem os pressupostos definidos para estimar σ_{meth}^2 .

Quando o procedimento analítico é definido operacionalmente, o erro sistemático associado ao procedimento, Δ_{meth} , e a sua variância, σ_{meth}^2 , são nulos.

Quando o ensaio interlaboratorial envolve o mesmo procedimento analítico racional, não é possível estimar experimentalmente σ_{meth}^2 , e é necessário estimar a incerteza padrão associada ao erro sistemático do procedimento analítico, u_{meth} , por outros meios.

A incerteza, u_x , associada a x , é função da combinação dos seguintes termos:

$$u_x = \sqrt{\sigma_{\varepsilon}^2 + \sigma_{run}^2 + \sigma_{lab}^2 + u_{meth}^2 + u_{adicional}^2}$$

em que σ_i representa a incerteza padrão associada a i

rjs



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

Considerando a realização de um ensaio interlaboratorial envolvendo diversos procedimentos analíticos, cujo erro sistemático médio é igual a zero, é possível observar a variação destes erros sistemáticos como um erro aleatório estimado pela variância σ_{meth}^2 . Do ponto de vista prático, é difícil realizar ensaios interlaboratoriais que assegurem os pressupostos definidos para estimar σ_{meth}^2 .

Quando o procedimento analítico é definido operacionalmente, o erro sistemático associado ao procedimento, σ_{meth} , e a sua variância, σ_{meth}^2 , são nulos.

Quando o ensaio é realizado por um procedimento analítico racional, não é possível determinar o erro sistemático. É necessário estimar a incerteza padrão associada ao procedimento analítico, u_{meth} , por outros meios.

A incerteza, u_x , associada a uma função da combinação dos seguintes termos:

$$u_x = \sqrt{\sigma_{\varepsilon}^2 + \sigma_{run}^2 + \sigma_{lab}^2 + u_{meth}^2 + u_{adicional}^2}$$

em que σ_i representa a incerteza padrão associada a i

Esta formula é apenas usada para descrever os princípios da abordagem supralaboratorial.

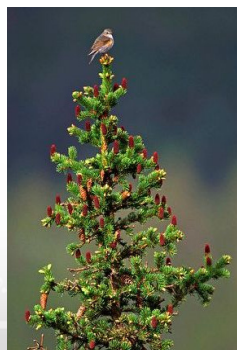


4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

Desta forma, a distinção entre erros aleatórios e sistemáticos não é absoluta, dado que depende do nível ao qual é observado o sistema analítico.



rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.2 Vantagens da abordagem supralaboratorial



Desvantagens da abordagem supralaboratorial:

- 1) A maior desvantagem desta abordagem é o facto de necessitar de [informação interlaboratorial](#);
- 2) A uniformização da incerteza reportada pelos laboratórios participantes no ensaio interlaboratorial [não premeia a excelência analítica](#);
- 3) A utilização de resultados de um ensaio interlaboratorial para estimar a incerteza associada a medições efectuadas por laboratórios que não participaram ou [participaram há algum tempo](#) nesse ensaio é delicada;
- 4) Não acompanha as variações da dimensão da incerteza da medição;
- 5) Normalmente os EIL cobrem um [âmbito reduzido](#)...

Vantagens da abordagem supralaboratorial:

- 1) Simplicidade de cálculos, habitualmente, envolvidos;
- 2) Aceitabilidade das estimativas quando apresentadas para gerir conflitos.

rjsilva@fc.ul.pt

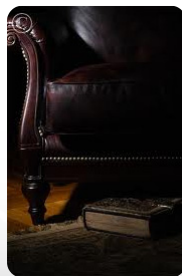


4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.2 Vantagens da abordagem supralaboratorial

Apesar de tudo, as estimativas aproximadas da incerteza da medição realizadas por esta abordagem são muito importantes nos casos em que é difícil obter estimativas mais fidedignas da qualidade da medição.



rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlab. (supralaboratorial)

4.2.3 Abordagem baseada na reprodutibilidade da medição

Desvio padrão da reprodutibilidade da medição, s_R – Estimada em ensaios colaborativos ou em testes de aptidão mono-procedimento (disponível nalgumas normas).

Quando o laboratório segue a norma de ensaio, e prova que tem um desempenho equivalente, em termos de precisão e veracidade, ao espectável:

$$u_y = s_R$$

$$U_y = 2 \cdot s_R$$