



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

Tendo em conta as dificuldades envolvidas na aplicação das abordagens anteriormente descritas, desenvolveram-se metodologias alternativas.

Em 1998, Stephen Ellison e Vicki Barwick apresentaram a **abordagem da reconciliação**. Esta abordagem baseia-se na combinação da incerteza associada ao resultado da medição, estimada através de parâmetros do **desempenho global** da medição reunidos durante a sua **validação intralaboratorial**, com a incerteza associada às fontes de incerteza que são mantidas constantes durante os estudos de validação.



Esta abordagem é designada como “abordagem da reconciliação” (“reconciliation approach”) por alusão ao processo de reconciliação usado no sector financeiro.

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.1 Vantagens e desvantagens da abordagem supra-analítica



Vantagens da abordagem da reconciliação:

- 1) Simplicidade mesmo quando o procedimento é complexo (algumas componentes de incerteza só podem ser estimadas experimentalmente);
- 2) Pode basear-se unicamente em informação intralaboratorial;
- 3) Tem em conta grande parte da correlação entre variáveis.

Desvantagens da abordagem da reconciliação:

- 1) Não permite estimar a contribuição percentual das diferentes componentes de incerteza.

Esta abordagem é similar à abordagem supralaboratorial...

rjsilva@fc.ul.pt



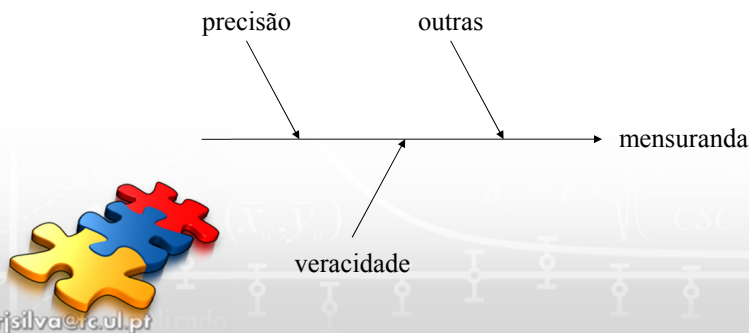
4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.2 Identificação das fontes de incerteza:

Esta abordagem envolve a divisão das fontes de incerteza em três tipos:

- 1) Incerteza associada à **precisão**, $u_{\text{precisão}}$;
- 2) Incerteza associada à **veracidade**, $u_{\text{veracidade}}$;
- 3) **Outras** fontes de incerteza não estimadas experimentalmente, u_{outras} .



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.3 Quantificação da incerteza associada à **precisão**, $u_{\text{precisão}}$:

- 1) Desvio padrão de resultados de ensaios replicados, realizados sobre o mesmo item (amostra ou padrão), em condições de **precisão intermédia**: $u_{\text{precisão}} = s_{\text{precisão}}$;
- 2) Dispersão de resultados de ensaios replicados, realizados sobre diversos itens, em que as réplicas da análise de cada item são obtidas em condições de **precisão intermédia**:

2.1 – $s_{\text{precisão}}$ pode ser calculado considerando a seguinte equação:

$$s_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^t (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^t (n_i - 1)}}$$

t – número de itens analisados n_i vezes em condições de precisão intermédia;
 s_i – desvio padrão de resultados de medições replicadas do item i em que as réplicas foram obtidas em condições de precisão intermédia.



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.3 Quantificação da incerteza associada à **precisão**, $u_{\text{precisão}}$:

2.2 – $s_{\text{precisão}}$ pode ser calculado considerando o desvio padrão de diferenças de duplicados obtidos em dias diferentes, s_d :

$$s_{\text{precisão}} = s_d / \sqrt{2}$$

2.3 – $s_{\text{precisão}}$ pode ser calculado considerando a amplitude média, \bar{A} , de duplicados obtidos em dias diferentes, :

$$s_{\text{precisão}} = \bar{A} / 1,128$$

Podem ser usadas amplitudes médias de mais replicados (ISO 5725-6)...

Devem ser eliminados os valores “aberrantes” dos dados usados.

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.3 Quantificação da incerteza associada à **precisão**, $u_{\text{precisão}}$:

2.4 – Quando a precisão relativa é constante na gama estudada, deve estimar-se directamente a incerteza padrão relativa associada à precisão ($u'_{\text{precisão}}$), reunindo dados da dispersão relativa dos resultados. Desta forma, as equações anteriores são substituídas pelas seguintes (o apóstrofo identifica valores relativos):

$$s'_{\text{precisão}} = s'_d / \sqrt{2}$$

Equação usada no Exemplo A4 do Guia Eurachem.

$$s'_{\text{precisão}} = \bar{A}' / 1,128$$

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.3 Quantificação da incerteza associada à **precisão**, $u_{\text{precisão}}$:

2.5 – Quando o laboratório tem uma estimativa da precisão de ensaios únicos e reporta a média de n replicados, obtidos em condições de precisão intermédia, deve considerar que a média de n resultados é \sqrt{n} mais precisa que os resultados individuais.

$$S_{\text{precisão da média}} = S_{\text{precisão}} / \sqrt{n}$$

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à **veracidade**, $u_{\text{veracidade}}$:

O erro sistemático, que afecta a medição, pode ser estimado pela diferença entre a média de vários resultados replicados e o valor verdadeiro da mensuranda.

O erro sistemático determinado é uma fonte de incerteza que tem de ser considerada.

O erro sistemático é frequentemente avaliado através do cálculo da recuperação média de analito (recuperação = valor estimado/ valor de referência).

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à veracidade, $u_{\text{veracidade}}$:

A incerteza associada à recuperação observada de analito é estimada considerando três componentes:

- 1) Incerteza associada à recuperação média de analito, $u(\bar{R}_m)$;
- 2) Incerteza associada à influência da matriz da amostra e/ou concentração do analito na recuperação de analito, $u(R_s)$;
- 3) Incerteza associada à equivalência da recuperação de analito considerando o analito presente no item de referência, usado no estudo da recuperação (ex: fortificado), ou presente na amostra (*i.e.*, nativo), $u(R_{\text{rep}})$.

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à veracidade, $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.1.a – Quantificação de $u(\bar{R}_m)$ através da análise de um MRC

$$\bar{R}_m = \bar{c}_{\text{obs}} / c_{\text{MRC}}$$

\bar{c}_{obs} - concentração média de uma série de análises do MRC;

c_{MRC} - valor certificado do MRC.

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left[s_{\text{obs}}^2 / (n \times \bar{c}_{\text{obs}}^2) \right] + \left[u(c_{\text{MRC}}) / c_{\text{MRC}} \right]^2}$$

s_{obs} - desvio padrão da série de análises do MRC;

n - número de análises do MRC;

$u(c_{\text{MRC}})$ - incerteza padrão associada ao teor certificado do MRC (referenciada no certificado do MRC).

Nota: $\left[s_{\text{obs}}^2 / (n \times \bar{c}_{\text{obs}}^2) \right] = \left[s_R^2 / (\bar{R}_m^2 \times n) \right]$

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à [veracidade](#), $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.1.b – Quantificação de $u(\bar{R}_m)$ através da análise de amostras fortificadas sem analito nativo

$$\bar{R}_m = \bar{c}_{\text{obs}} / c_{\text{fortificada}}$$

\bar{c}_{obs} - concentração média de uma série de análises de amostras fortificadas;

$c_{\text{fortificadas}}$ - concentração da amostra fortificada.

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left[s_{\text{obs}}^2 / (n \times \bar{c}_{\text{obs}}^2) \right] + \left[u(c_{\text{fortificada}}) / c_{\text{fortificada}} \right]^2}$$

s_{obs} - desvio padrão de uma série de análises de amostras fortificadas;

n - número de análises da amostra fortificada;

$u(c_{\text{fortificada}})$ - incerteza padrão associada ao teor das amostras fortificadas.

Nota: $\left[s_{\text{obs}}^2 / (n \times \bar{c}_{\text{obs}}^2) \right] = \left[s_R^2 / (\bar{R}_m^2 \times n) \right]$

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à [veracidade](#), $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.1.e – Correção ou compensação de desvios sistemáticos relevantes

Uma vez estimada a incerteza associada à recuperação média do método é necessário avaliar se os resultados são afectados por desvios sistemáticos relevantes que necessitem de correcção.

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à **veracidade**, $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.1.e – Correção de desvios sistemáticos relevantes

i) Avaliação da significância do desvio sistemático através de um teste t-Student
Avalia-se se \bar{R}_m é significativamente diferente de 1, considerando $u(\bar{R}_m)$, através do cálculo de t :

$$t = \frac{|1 - \bar{R}_m|}{u(\bar{R}_m)}$$

Se os graus de liberdade (v) associados a $u(\bar{R}_m)$ forem conhecidos:

$$t \text{ vs } t_{\text{critico}} = [t(bi; v; P=0,05)]$$

Se os graus de liberdade associados a $u(\bar{R}_m)$ forem desconhecidos mas expectavelmente elevados:

$$t \text{ vs } t_{\text{critico}} = 2$$

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à **veracidade**, $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.1.e – Correção de desvios sistemáticos relevantes

i) Avaliação da significância do desvio sistemático através de um teste t-Student
Quando:

$t \leq t_{\text{critico}}$, \bar{R}_m , não é significativamente diferente de 1 e não se procede à correcção da recuperação;

$t > t_{\text{critico}}$, \bar{R}_m , é significativamente diferente de 1 e, habitualmente, procede-se à correcção da recuperação (*i.e.*, multiplicam os resultados por $1/\bar{R}_m$).

O cálculo de $u'(\bar{R}_m)$ necessária à quantificação da incerteza combinada final também é função da significância do desvio sistemático dos resultados:

Se \bar{R}_m não é significativamente diferente de 1, considera-se que \bar{R}_m é igual a 1, e $u(\bar{R}_m) = u'(\bar{R}_m)$;

Se \bar{R}_m é significativamente diferente de 1, considera-se que $u'(\bar{R}_m)$ tem que ser estimada por: $u(\bar{R}_m)/\bar{R}_m$.

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à **veracidade**, $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.2 – Incerteza associada à influência da **matriz** da amostra e/ou **concentração** do analito na recuperação de analito, $u(R_s)$

$u(R_s)$ é estimada pelo desvio padrão das médias de recuperações estimadas para os diversos tipos de amostras representativas do âmbito do procedimento em termos de matriz e/ou concentração - **Abordagem pragmática !**

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.4 Quantificação da incerteza associada à **veracidade**, $u_{\text{veracidade}}$:

4.3.4.3 – Incerteza associada à equivalência da recuperação de analito considerando o analito presente no item de referência ou presente nas amostra $u(R_{\text{rep}})$

Estimado através da comparação da recuperação do método analítico considerando os itens de referência habitualmente usados e MRCs não fortificados ou os perfis de extracção de analito dos itens de referência e das amostras.

Esta componente é difícil de estimar...

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.5 Quantificação da incerteza padrão u_{outras} :

As fontes de incerteza mantidas constantes nos ensaios experimentais realizados para estimar a precisão e veracidade da medição, devem ser estimada e combinada na incerteza padrão u_{outras} .

Exemplos destas fontes de incerteza:

- 1) Incerteza associada à amostragem;
- 2) Incerteza associada à pureza da substância de referência quando é usada a mesma substância de referência na validação do procedimento.

rjsilva@fc.ul.pt



4 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

4.3 Abordagem baseada em dados de validação e do CIQ (supra-analítica)

4.3.6 Combinação das componentes de incerteza

As componentes de incerteza descritas anteriormente são combinadas como componentes de uma expressão multiplicativa.

Quando $u(R_s)$ e $u(R_{rep})$ são desprezáveis ou não aplicáveis:

$$u_y / y = u'_y = \sqrt{(u'_{precisão})^2 + [u'(\bar{R}_m)]^2 + (u'_{outras})^2}$$

Em que u'_j representa a incerteza padrão relativa associada a j .

Quando $u(R_s)$ e $u(R_{rep})$ são relevantes:

$$u_y / y = u'_y = \sqrt{(u'_{precisão})^2 + [u'(\bar{R}_m)]^2 + [u'(R_s)]^2 + [u'(R_{rep})]^2 + (u'_{outras})^2}$$

...segue-se a expansão da incerteza padrão...

rjsilva@fc.ul.pt



5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza

Deve seleccionar-se a abordagem de aplicação mais simples que garante a produção de resultados com uma incerteza suficientemente baixa (i.e. menor que a incerteza alvo).

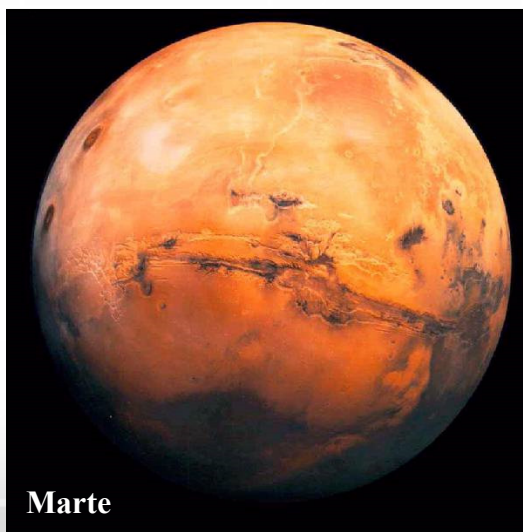
	Abordagens		
	Sub-analítica	Supralaboratorial	Supra-analítica
Capacidade de dissecação do procedimento	+++	+	+
Complexidade da aplicação	+	+++	+++
Vulnerabilidade a:			
i) complexidade do ensaio	+	+++	+++
ii) dimensão do âmbito do procedimento	+	+	++
Dimensão da incerteza	+++	+	++
Legenda: + - menos favorável; ++ - corrente; +++ - mais favorável			

rjsilva@fc.ul.pt



5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza

Porque razão a dimensão da incerteza estimada é função da abordagem usada?

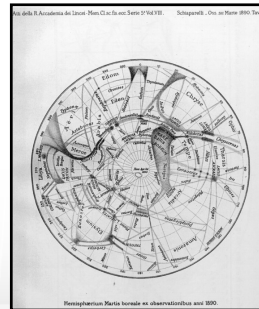
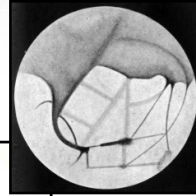
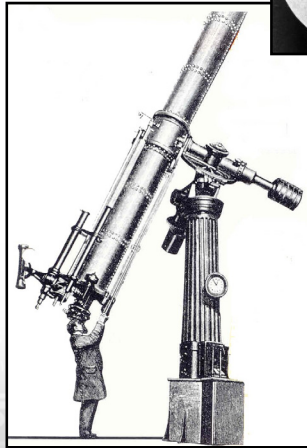


Marte

rjsilva@fc.ul.pt

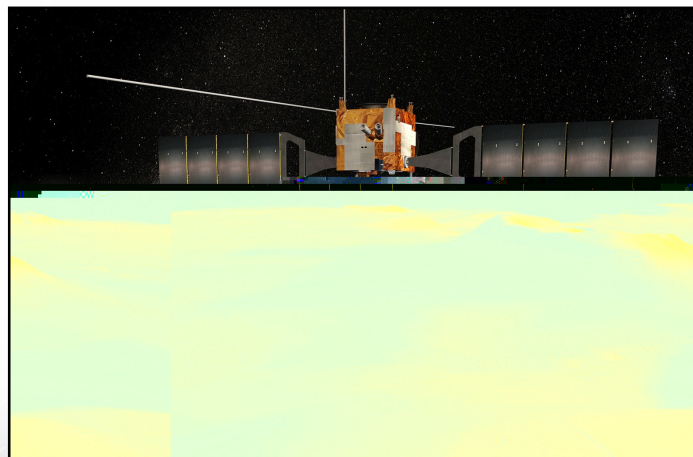
5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza

Nos finais do século XIX, Giovanni Schiaparelli utilizou um telescópio para estudar Marte:



5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza

Mais recentemente, foi possível estudar Marte utilizando satélites.

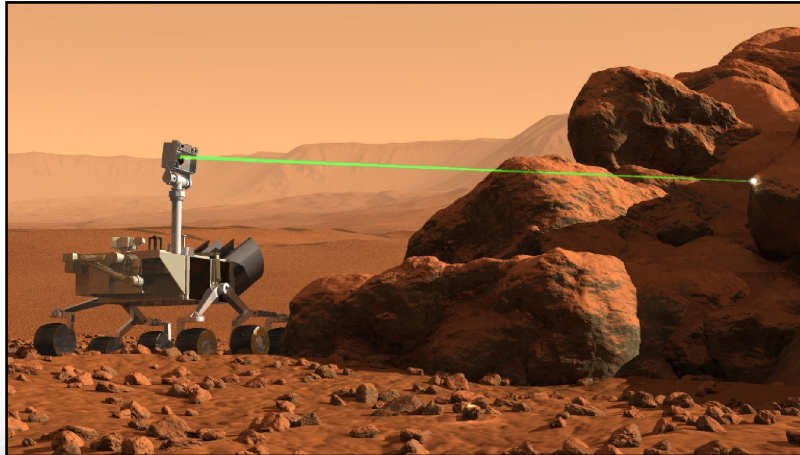




5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza



Em 2004, a superfície de Marte foi estudada de perto!



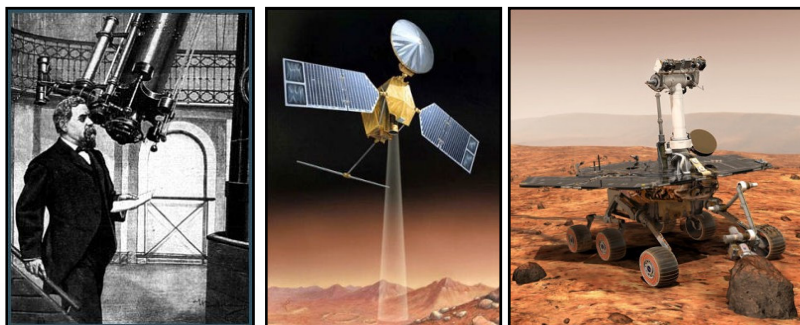
rjsilva@fc.ul.pt



5 Selecção da abordagem usada para quantificar a incerteza



O conhecimento sobre a superfície de Marte tem evoluído (i.e. é menos incerto) à medida que têm sido usadas ferramentas mais sofisticadas, (...)



(...) à semelhança do se passa no laboratório à medida que se usam diferentes abordagens para estudar o mesmo procedimento analítico.

rjsilva@fc.ul.pt