

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem 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 estudo de validação.



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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

6.3.1 Vantagens da abordagem supra-analítica da reconciliação



Vantagens da abordagem da reconciliação:

- 1) Simplicidade mesmo quando o procedimento é complexo (algumas fontes 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 etapas analíticas para a incerteza da medição.

rjsilva@fc.ul.pt

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

6.3.2 Identificação das fontes de incerteza:

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

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

rjsilva@fc.ul.pt

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

6.3.3 Quantificação da incerteza associada à **precisão**, $u_{precisão}$ (alternativas):

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

$s_{precisão}$ pode ser calculado considerando a seguinte equação:

$$s_{precisão} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t (n_j - 1) s_j^2}{\sum_{j=1}^t (n_j - 1)}}$$

t - número de itens analisados n_j vezes ($j=1$ a t);
 s_j - desvio padrão de n_j réplicas do item j .

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

3) Quando o laboratório tem uma estimativa da precisão intermédia de ensaios únicos e reporta a média de n replicados independentes obtidos em dias diferentes, 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

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

6.3.4 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 múltiplos 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 pode ser avaliado através do cálculo da recuperação média de analito (recuperação = valor estimado/ valor de referência).

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

A incerteza associada à recuperação observada nas medições é estimada considerando três componentes:

- 1) Incerteza associada à **recuperação média** de analito, $u(\bar{R})$;
- 2) Incerteza associada à influência da **matriz** do item analisado 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 nas amostra (*i.e.*, **nativo**), $u(R_{rep})$.

Nota: O termo “concentração” pode ser substituído por outra grandeza estudada como razão de massa, pH ou condutividade.

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.1.a – Quantificação de $u(\bar{R})$ através da análise de um material de referência certificado (MRC):

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

\bar{c}_{obs} - concentração média estimada numa série de n análises do MRC;
 c_{MRC} - valor certificado do MRC.

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

s_{obs} - desvio padrão da série de análises do MRC; **Muitas vezes desprezável**
 n - número de análises do MRC;
 $u(c_{MRC})$ - incerteza padrão associada ao teor certificado do MRC (apresentada no certificado do MRC).

rjsilva@fc.ul.pt

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

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.1.b – Quantificação de $u(\bar{R})$ através da análise de amostras, sem analito nativo, após a sua fortificação:

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

\bar{c}_{obs} - concentração média estimada de uma série de n análises da amostra fortificada;

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

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

s_{obs} - desv. pad. de uma série de análises de am. fort.; **Muitas vezes desprezável**

n - número de análises da amostra fortificada;

$u(c_{\text{fortificada}})$ - incerteza padrão associada ao teor da amostra fortificada.

rjsilva@fc.ul.pt

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

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.1.c – Avaliação da relevância dos efeitos sistemáticos:

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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.1.c – Avaliação da relevância dos efeitos sistemáticos:

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

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

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

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

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

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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.1.c – Avaliação da relevância dos efeitos sistemáticos:

i) Avaliação da significância do erro médio através de um teste t-Student

Quando:

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

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

O cálculo da $u'(\bar{R})$ necessária à quantificação da incerteza combinada final também é função da significância do erro médio:

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

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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.2 – Incerteza associada à influência da **matriz** do item analisado e/ou **concentração** do analito na recuperação de analito, $u(R_S)$:

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



Matriz	Recuperação média
Pêra	105 %
Maçã	98 %
Laranja	101 %
(...)	(...)
Desvio padrão	3,3 %

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

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

6.3.4.3 – 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 nas amostra (*i.e.*, **nativo**), $u(R_{rep})$.

Estimado através da comparação da recuperação de analito considerando os itens de referência habitualmente usados e MRC ou os perfis de extracção de analito dos itens de referência e das amostras.

Tendo em conta a dificuldade em estimar esta componente, habitualmente, a medição é rastreada às referências usadas...

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

6.3.5 Quantificação da incerteza padrão u_{outras} :

As componentes de incerteza mantidas constantes na sequência dos ensaios experimentais realizados para estimar a precisão e veracidade da medição, devem ser estimadas e combinadas na incerteza padrão u_{outras} .

Exemplos destas componentes de incerteza:

- 1) Incerteza associada à calibração da balança usada nos ensaios.
- 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

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

6.3.6 Combinação das componentes de incerteza

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

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

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

Em que u'_i representa a incerteza padrão relativa associada a i .

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

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

Depois procede-se à expansão da incerteza (...)

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.3 Abordagem supra-analítica

Exercício:

Um estudo ambiental permitiu concluir que o solo de uma pastagem usada por vacas leiteiras está contaminado com cádmio. O teor de cádmio nas ervas consumidas pelos animais foi determinado pelo procedimento LV-5-10. Este procedimento de medição envolve a digestão de 1,0 g de amostra com ácido nítrico num vaso fechado irradiado com micro-ondas e a determinação do teor de cádmio no extracto ácido de 100 mL por espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica. A primeira análise da amostra de erva contaminada, recepcionada no laboratório AmbiH, apresentou uma melhor estimativa do teor de cádmio de $64,45 \mu\text{g kg}^{-1}$.

1. Considerando os dados disponibilizados, em anexo, do desempenho da medição de cádmio em vegetais observados no laboratório AmbiH, estime a incerteza associada ao valor da grandeza medida $64,45 \mu\text{g kg}^{-1}$. Reporte o resultado com incerteza.
2. Foi efetuada uma segunda análise da amostra, dois dias depois da primeira, tendo-se obtido o seguinte valor da grandeza medida: $71,01 \mu\text{g kg}^{-1}$. Avalie a concordância dos duplicados.
3. Assumindo que os dois resultados são concordantes, estime e incerteza associada à média dos resultados e reporte este resultado.

rjsilva@fc.ul.pt

C

5 Seleção 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		
	Subanalítica	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