

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.1 Abordagem subanalítica ou “bottom-up”

6.2 Abordagem supralaboratorial ou “top-down” baseada em dados de ensaios interlaboratoriais

6.3 Abordagem supra-analítica ou “top-down” baseada em dados da validação interna do procedimento de medição

rjsilva@fc.ul.pt

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

As abordagens usadas para a quantificação da incerteza da medição podem dividir-se em função do nível da informação base usada nos cálculos ¹³.

Nível Supralaboratorial (conjunto de laboratórios)	Nível Supramétodo	↳ Ensaio interlaboratorial multi-método	§
	Nível Intramétodo	↳ Ensaio colaborativo/ Estudo de reprodutibilidade	§
Nível Intralaboratorial	Nível Supramétodo	↳ Análise multi-métodos em ambiente intralaboratorial	§
	Nível Intramétodo	↳ Nível Supra-analítico	↳ Estudo de robustez/ ↳ Estudo de precisão intermédia
		↳ Nível Analítico	↳ Estudo de repetibilidade
		↳ Nível Subanalítico	↳ Estudo do desempenho de etapas analíticas

§ - O termo “método” deve ser substituído por “procedimento”.

¹³ R.J.N.B. Silva, J.R. Santos, M.F.G.F.C. Camões, Accred. Qual. Assur, 10 (2006) 664.

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.1 Abordagem subanalítica ou “bottom-up”

6.1.1 Princípios da abordagem subanalítica

Esta abordagem é apresentada no GUM ⁷ e baseia-se na identificação, quantificação e combinação de todas as componentes de incerteza individuais associadas tanto aos **efeitos aleatórios** como aos **efeitos sistemáticos** que afetam a qualidade da medição.

6.1.2 Quantificação conjunta de componentes de incerteza

Quando diversos componentes de incerteza têm a mesma natureza, podem ser quantificados de forma combinada. O desvio padrão da repetibilidade da medição quantifica o efeito combinado de todos os efeitos aleatórios. Este cálculo tem em conta eventuais correlações de efeitos aleatórios [Exemplo 3 do OGC007 ¹⁰].

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

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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.1 Abordagem subanalítica ou “bottom-up”

6.1.3 Desvantagens e vantagens da abordagem subanalítica

Desvantagens:

- 1) Dificil de aplicar a procedimentos analíticos complexos (*e.g. quantificação da incerteza associada a etapas complexas como a digestão ou extração de analito da toma de amostra*);
- 2) Dificulta a contabilização de correlações entre variáveis;
- 3) É exigente em termos do domínio do conceito de incerteza da medição.



Vantagens:

- 1) Permite estimar a contribuição das componentes de incerteza para melhorar desempenho ou reduzir o custo da análise;
- 2) Não necessita de informação interlaboratorial.

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.1 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.

O valor estimado, x , de uma medição realizada em ambiente intralaboratorial pode ser representado pela combinação do valor, X_{true} , convencionado como verdadeiro do item analisado com os erros associados à medição como representado na seguinte equação:

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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

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

em que:

ε – erro aleatório da medição;

Δ_{run} – erro sistemático associado a cada conjunto de ensaios independentes realizados em condições de repetibilidade. Deve-se ao impacto do analista, equipamento, calibração da instrumentação, reagentes, condições ambientais, etc., na veracidade da medição;

Δ_{lab} – erro sistemático associado ao laboratório. Deve-se ao facto da forma como o laboratório interpreta e aplica o procedimento de ensaio afectar a veracidade da medição;

Δ_{meth} – erro sistemático função dos princípios físico-químicos do procedimento analítico.

rjsilva@fc.ul.pt

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

O erro sistemático Δ_{run} é constante ao longo de cada conjunto de ensaios realizados em condições de repetibilidade (ex: envolvendo a mesma calibração analítica), mas se for observado como membro de um conjunto de ensaios realizados, no mesmo laboratório, em condições de precisão intermédia, pode ser considerado como um erro aleatório com uma variância, σ_{run}^2 . O mesmo se aplica aos outros erros sistemáticos (i.e., Δ_{lab} e Δ_{meth}).

Tipos de erros envolvidos num ensaio colaborativo.

rjsilva@fc.ul.pt

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.1 Princípios da abordagem supralaboratorial

A realização de um ensaio interlaboratorial envolvendo diversos procedimentos analíticos, cujo erro sistemático médio é igual a zero, permite 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 (e.g. ensaios colaborativos) 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:

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

em que σ_i representa a incerteza padrão associada a i

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.1 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

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.2 Desvantagens e vantagens da abordagem supralaboratorial



Desvantagens:

- 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) Normalmente os EIL cobrem um **âmbito reduzido**.

Vantagens:

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

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.2 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

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

6.2.3 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:

$$u_y = s_R \qquad U_y = 2 \cdot s_R$$

O Exemplo A6 do Guia Eurachem, refere a avaliação da qualidade do desempenho do laboratório por comparação da repetibilidade do laboratório com a estimada num ensaios colaborativo...

rjsilva@fc.ul.pt

C

6 Abordagens para a quantificação da incerteza da medição

6.2 Abordagem supralaboratorial

Exercício:

Dois laboratórios de uma empresa produtora de cimento, o laboratório central, LC, e o laboratório de uma fábrica instalada no Algarve, LFA, procederam à análise do teor de cloretos numa amostra de cimento do Lote 341-3 que se pretende exportar para Angola. Os laboratórios LC e LFA estimaram um teor de cloretos no cimento de $3,51 \text{ g kg}^{-1}$ e $4,38 \text{ g kg}^{-1}$ respetivamente.

1. Considerando que o desvio padrão da repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade são $0,0786 \text{ g kg}^{-1}$, $0,196 \text{ g kg}^{-1}$ e $0,411 \text{ g kg}^{-1}$ respetivamente, avalie a concordância dos resultados.
2. Estime a incerteza expandida associada ao resultado determinado pelo LC para um nível de confiança de 99%.
3. Apresente o resultado do LC com a incerteza estimada em 2.
4. Assumindo que os resultados são concordantes e que o cliente Angolano será informado do teor médio de cloretos estimados pelos dois laboratórios, estime o resultado com incerteza para um nível de confiança de 95%.

rjsilva@fc.ul.pt