



Guia EURACHEM / CITAC

**Utilização de informação da
incerteza na avaliação de
conformidade**

**Primeira edição Inglesa
Primeira edição Portuguesa**





Guia EURACHEM/CITAC: Utilização de informação da incerteza na avaliação de conformidade

Primeira edição 2007

Editores

S L R Ellison (LGC, UK)

A Williams (UK)

Composição do Grupo de Trabalho

Membros da EURACHEM

A Williams <i>Chairman</i>	UK
S Ellison <i>Secretary</i>	LGC, Teddington, UK
A Chow Hong-Jiun	Shell Global Solutions International BV
P Gowik	BVL, Germany
W Haesselbarth	BAM Germany
R Kaarls	Nmi, The Netherlands
R Kaus	Germany
B Magnusson	SP, Sweden
P Robouch	IRMM, EU
M Roesslein	EMPA, Switzerland
M Walsh	Ireland
W Wegscheider	University of Leoben, Austria
R Wood	Food Standards Agency, UK

Membros da CITAC

I Kuselman	INPL, Israel
M Salit	National Institute of Standards and Technology USA
A Squirrell	NATA, Australia

Agradecimentos

Este documento foi produzido por um grupo de trabalho conjunto EURACHEM/CITAC com a composição apresentada (à direita). Os editores agradecem a todos estes indivíduos e organizações, e a outras pessoas que contribuíram com comentários, conselhos e outros contributos.

A produção deste Guia foi parcialmente financiada pelo Departamento de Comércio e Indústria do Reino Unido como parte do Programa "National Measurement System Valid Analytical Measurement (VAM)".

Utilização de informação da incerteza na avaliação de conformidade

Edição Inglesa
Primeira edição 2007

Copyright © 2007

Os direitos de autor deste documento são propriedade dos autores do mesmo. Todas as questões relacionadas com a reprodução em qualquer meio, incluindo tradução, devem ser direccionados ao secretariado da Eurachem.

Edição Portuguesa
Primeira edição 2019

ISBN - 978-989-8928-28-3



Guia EURACHEM/CITAC:

Utilização de informação da incerteza na avaliação de conformidade

Preparado pelo Grupo de Trabalho de Incerteza da Medição da EURACHEM em
colaboração com membros da CITAC

Índice

1. Introdução	9
2. Campo de aplicação	10
3. Definições	11
4. Regras de decisão e zonas de aceitação	11
5. Escolher as zonas de aceitação e rejeição	15
6. Definição de um valor aceitável para u	16
7. Recomendações	16
8. Referências	17
Apêndice A. Determinação do tamanho da Banda de Guarda	18
Apêndice B. Exemplos	26
Apêndice C: Definições	28

Equipa de tradução:

Editores

Ricardo Bettencourt da Silva	Centro de Química Estrutural da Universidade de Lisboa, PT
Tony Rogério de Lima Dadamos	SPR Consultoria Metrológica, BR

Tradutores

Airton Juliano Damaceno	SPR Consultoria Metrológica, BR
Alice Isabel Mosca	AIM, PT
Bruno Trevizan Franzin	IQ - Unesp Araraquara, SPR Consultoria Metrológica, BR
Bruno Carius Garrido	Inmetro, BR
Carla Maria F. Mesquita Palma	Instituto Hidrográfico, PT §
Carlos M. B. da Fonseca Borges	Instituto Hidrográfico, PT
Cecilia Cristina Marques dos Santos	Instituto Adolfo Lutz, BR
Cristina Maria R. Ramiro de Oliveira	Centro de Química Estrutural da Universidade de Lisboa, PT
Elaine Gomes Matheus Furlan	Universidade Federal de São Carlos, BR
Elcio Cruz de Oliveira	Petrobrás e PUC-Rio, BR
Eliane Cristina Pires do Rego	Inmetro, BR
Felipe Rebello Lourenço	Universidade de São Paulo, BR
Fernando Luis Fertoni	Universidade Estadual Paulista, BR
Filipe Correa Guizellini	SPR Consultoria Metrológica, BR
Florbela A. Dias	Instituto Português da Qualidade, PT §
Igor Renato Bertoni Olivares	Universidade de São Paulo, BR
Jorge Eduardo de Soza Sarkis	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, BR
José Luis Franco de Godoy	UNICA e Consul_LAB Consultoria, BR

José Ricardo Turquetii	Instituto Federal de São Paulo, BR
Juliana dos Santos Gabriel	Universidade de São Paulo, BR
Lucas Junqueira de Carvalho	Inmetro, BR
Marcelo Dominguez de Almeida	Inmetro, BR
Maria Ascensão Trancoso	Laboratório Nacional de Energia e Geologia, PT §
Olavo Micali Perrone	SPR Consultoria Metroológica, BR
Olivier Pelegrino	IPQ, PT §
Ossamu Hojo	Universidade Estadual Paulista, BR
Paula A. Lourenço Teixeira	IST-UL, PT
Rodrigo Cacicano de Sena	Inmetro, BR
Sandra Catarina de Sousa Calisto	Laboratório Nacional de Energia e Geologia, PT §
Simone Miyashiro	Instituto Biológico, IB
Vera Ponçano	Remesp e CITAC, BR

§ - Representante do Grupo GT5 – Metrologia em Química e Eurachem Portugal, da Comissão Setorial RELACRE



Tradução realizada pelo

ForMEQ – Fórum Internacional para Metrologia e Examinologia em Química (formeq.org)

(com a colaboração do Grupo GT5 – Metrologia em Química e Eurachem Portugal, da Comissão Setorial RELACRE)

Notas da tradução:

Esta tradução segue a sintaxe do Português dito de Portugal, seguido na generalidade dos países lusófonos com exceção do Brasil, por forma a manter a consistência do texto. No entanto, as frases foram construídas de forma a tornar o texto fácil de entender por alguém familiarizado com o Português do Brasil. Sempre que são mencionados conceitos descritos por termos diferentes no Brasil e nos restantes países lusófonos, os dois termos são indicados no texto usando o separador “|” (e.g. *allo mensurand|mensurando*). Este critério evita sobrecarregar o texto com notas explicativas que dificultam o acompanhamento da mensagem que se pretende transmitir.

No caso de diferenças entre as traduções, a versão em inglesa deste guia será a considerada.

Uso de informação da incerteza na avaliação de conformidade

1. Introdução

Para utilizar um resultado e decidir se este indica a conformidade ou não conformidade com uma especificação, é necessário considerar a incerteza da medição. A Figura 1 mostra cenários típicos que surgem quando resultados de medições, por exemplo a concentração de analito, são usados para avaliar a conformidade com um limite superior de especificação. As linhas verticais mostram a incerteza expandida $\pm U$ em cada resultado e a curva associada indica a função de densidade de probabilidade inferida para o valor **valor do mensurando**, mostrando que existe uma maior probabilidade do valor **valor do mensurando** se situar perto do centro do intervalo da incerteza expandida do que perto das extremidades. Os casos i) e iv) são razoavelmente claros; os resultados da medição e as suas incertezas fornecem boas evidências de que o valor **valor do mensurando** está bem acima ou bem abaixo do limite, respectivamente. No caso (ii), no entanto, há uma elevada probabilidade de que o valor **valor do mensurando** esteja acima do limite, não obstante o limite estar dentro do intervalo da incerteza expandida. Dependendo das circunstâncias e, particularmente, dos riscos associados à tomada de uma decisão errada, a probabilidade de uma decisão incorreta pode, ou não, ser suficientemente pequena para justificar uma decisão de não conformidade. Da mesma forma, no caso (iii), a probabilidade de que o valor **valor do mensurando** esteja abaixo do limite pode, ou não, ser suficiente para levar o resultado a justificar a conformidade. Sem informações adicionais, que devem ser baseadas nos riscos associados à tomada de uma decisão errada, não é possível usar esses dois resultados para tomar uma decisão sobre a conformidade.

Já estão disponíveis algumas diretrizes sobre essas questões mas, geralmente, limitam-se à recomendação de consultar o cliente e/ou o regulador sobre a ação que deve ser tomada nos casos ii) e iii). Este documento apresenta orientações adicionais com vista a definir critérios adequados para tomar decisões inequívocas sobre conformidade, tendo em conta resultados com informação da incerteza associada. Uma vez que foi realizado muito trabalho sobre avaliações de conformidade noutras áreas, em particular nos ensaios de produtos elétricos e mecânicos, este documento segue os princípios delineados nos guias existentes para medições em **eletrônica** e engenharia, particularmente as estabelecidas na norma ASME B89.7.3.1-2001[1].

2. Campo de aplicação

Este guia é aplicável a decisões sobre a conformidade com limites regulamentares ou de produção, quando uma decisão é tomada com base num resultado de medição acompanhado de informação sobre a incerteza associada ao resultado. Abrange casos em que a incerteza não depende do valor **do mensuranda\mensurando** e casos em que a incerteza é proporcional ao valor **do mensuranda\mensurando**.

Este guia assume que a incerteza foi avaliada por um método adequado que tem em conta todas as contribuições relevantes. Os guias Eurachem [2] e ISO [4] de avaliação da incerteza propõem métodos adequados a esta avaliação.

Quando a decisão sobre a conformidade é aplicada a todo o lote testado de uma substância ou material, a componente da incerteza de medição resultante da amostragem pode ser importante. Este guia pressupõe que, quando **o mensuranda\mensurando** indica um requisito de amostragem, a incerteza inclui componentes que advêm da amostragem. A avaliação da incerteza da amostragem é discutida noutra guia [2].

Este documento não discute casos envolvendo decisões baseadas em **múltiplas\múltiplos mensurandas\ mensurandos**.

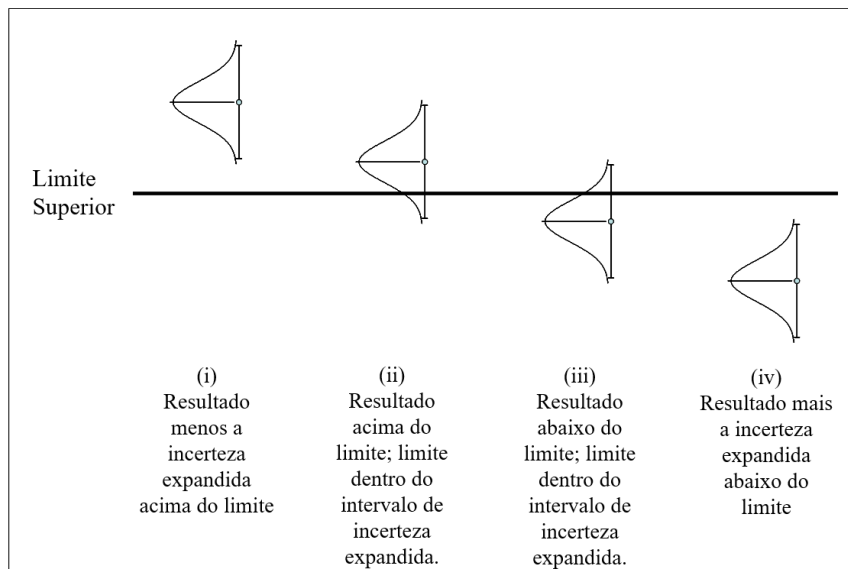


Figura 1 - Avaliação da conformidade com um limite superior¹

¹ Nota dos tradutores: Nesta figura e ao longo do texto é usado o termo “resultado” quando deveria ser usado o termo “valor medido” visto que o resultado é, habitualmente, apresentado como o valor medido “±” a incerteza.

3. Definições

Os termos usados neste guia seguem, na generalidade, os do Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Gerais em Metrologia [3] (“o VIM”) e do Guia ISO/IEC para a Expressão da Incerteza na Medição (“o GUM”) [4]. Termos adicionais foram extraídos da Norma ASME B89.7.3.1-2001 [1]. A Apêndice C apresenta um resumo das definições mais importantes usadas neste documento.

4. Regras de decisão e zonas de aceitação

A chave para a avaliação da conformidade é o conceito de “Regra de decisão”. Estas regras definem instruções para a aceitação ou rejeição de um produto com base no resultado da medição, da sua incerteza e no limite ou limites de especificação, tendo em conta o nível de probabilidade aceitável para a tomada de uma decisão errada. Tendo por base as Regras de decisão, são determinadas uma “Zona de Aceitação” e uma “Zona de Rejeição” tais que, se o resultado da medição se encontrar na zona de aceitação, o produto é declarado conforme e se se encontrar na zona de rejeição é declarado não-conforme.

Uma regra de decisão muito utilizada atualmente é a de que um resultado indica a não conformidade com um limite superior se o valor medido exceder o limite mais do que a sua incerteza expandida. Para esta regra de decisão, apenas o caso (i) da Figura 1 indica a não conformidade.

Outra regra de decisão muito simples é a de que um resultado igual ou superior ao limite superior indica uma não conformidade e um resultado abaixo do limite implica a conformidade, desde que a incerteza seja menor que um valor especificado. Normalmente esta regra é seguida quando a incerteza é muito pequena quando comparada ao limite, tornando aceitável o risco de uma tomada de decisão errada. Usar esta regra sem especificar o valor máximo de incerteza permitido implica que não será conhecida a probabilidade de uma tomada de decisão errada.

Em geral, as regras de decisão podem ser mais complicadas. Elas podem definir, por exemplo, que para os casos (ii) e (iii) da Figura 1, deverão ser realizadas medições adicionais ou que o produto produzido seja comparado com uma especificação alternativa

para decidir sobre uma possível venda a um preço diferente. Os requisitos base para decidir sobre a aceitação ou não do item ensaiado são os mesmos, nomeadamente:

1. Uma especificação que indique limites superiores e/ou inferiores permitidos para as características (**mensurandas**||**mensurandos**) a serem controladas.

2. Uma regra de decisão que descreva como a incerteza da medição deve ser considerada na aceitação ou rejeição de um produto de acordo com a sua especificação e o resultado da medição.

3. O(s) limite(s) da zona de aceitação ou rejeição (isto é, o intervalo de resultados), resultantes da regra de decisão, que conduzem à aceitação ou rejeição quando o resultado da medição está dentro da zona apropriada.

Idealmente, a especificação ou regulamentação do produto deve incluir as regras de decisão. Quando não for esse o caso, estas devem ser elaboradas durante a definição do requisito analítico (por exemplo, durante a revisão do contrato). Quando se reporta a avaliação de conformidade, as regras de decisão que foram usadas devem sempre ser esclarecidas.

A regra de decisão deve estar bem documentada no que diz respeito ao método de determinação das zonas de aceitação e rejeição, incluindo, preferencialmente, o nível de probabilidade mínimo de inclusão do valor **do mensuranda**||**mensurando** dentro dos limites da especificação. A regra também pode descrever o procedimento de gestão de medições replicadas e valores aberrantes. Normalmente, a determinação da zona de aceitação/rejeição é realizada pelo laboratório com base na regra de decisão e na informação disponível sobre a incerteza do seu resultado.

A Diretiva 96/23/CE [5] apresenta um exemplo da definição de uma regra de decisão, nomeadamente:

1. O resultado de uma análise será considerado não conforme se o limite de decisão do método de confirmação para o analito for excedido.

2. Se tiver sido estabelecido um limite admissível para uma substância, o limite de decisão é a concentração acima da qual se pode decidir, com uma certeza estatística de $1 - \alpha$, que o limite admissível foi realmente excedido.

3. Se não tiver sido estabelecido um limite admissível para uma substância, o limite de decisão é a menor concentração em que o método pode reportar, com um nível de confiança de $1 - \alpha$, a presença do analito.

4. Para as substâncias enumeradas no Grupo A do Anexo I da Directiva 96/23/CE, o erro α será de 1 % ou inferior. Para as restantes substâncias, o erro α será de 5 % ou inferior.

Esta é uma regra de decisão de não conformidade ou rejeição com baixa probabilidade de falsa rejeição (alta confiança na correta rejeição). A partir desta regra de decisão, uma zona de rejeição pode ser definida conforme apresentado na Figura 2a). O início da zona de rejeição está no limite de especificação L mais um valor g (chamado banda de guarda²). O valor de g da Figura 2a) foi escolhido de modo que para um resultado de medição superior ou igual a $L+g$, a probabilidade de falsa rejeição é menor ou igual a α ; isto é, uma probabilidade baixa de que o limite admissível não tenha sido excedido. Na Figura 2b), g foi escolhido para assegurar um baixo risco de falsa aceitação.

Geralmente g é um múltiplo da incerteza padrão u . Para os casos em que a distribuição dos valores prováveis **do mensurando** é aproximadamente normal, um valor de $1,64u$ está associado a uma probabilidade α de 5 % e um valor de $2,33u$ a um α de 1 %. Um exemplo destes de medições em Química é a utilização de $CC\alpha$, conforme descrito na Decisão da Comissão 2002/657/CE [3]. O $CC\alpha$ é a menor concentração medida à qual é certo, com uma dada probabilidade, que a concentração verdadeira é superior ao nível admissível. Assim, o $CC\alpha$ é um *limite de decisão* e o risco de que o valor verdadeiro esteja abaixo do limite permitido é α . Um valor típico para α é 5 %, indicando que a probabilidade de uma falsa rejeição é de 5 %. $CC\alpha$ é equivalente a $L+g$.

² Existe uma grande quantidade de literatura sobre avaliação de conformidade, principalmente em produtos elétricos e mecânicos, que utiliza o conceito de bandas de guarda. Consulte a referência 1 para obter mais informação sobre alguns desses documentos.

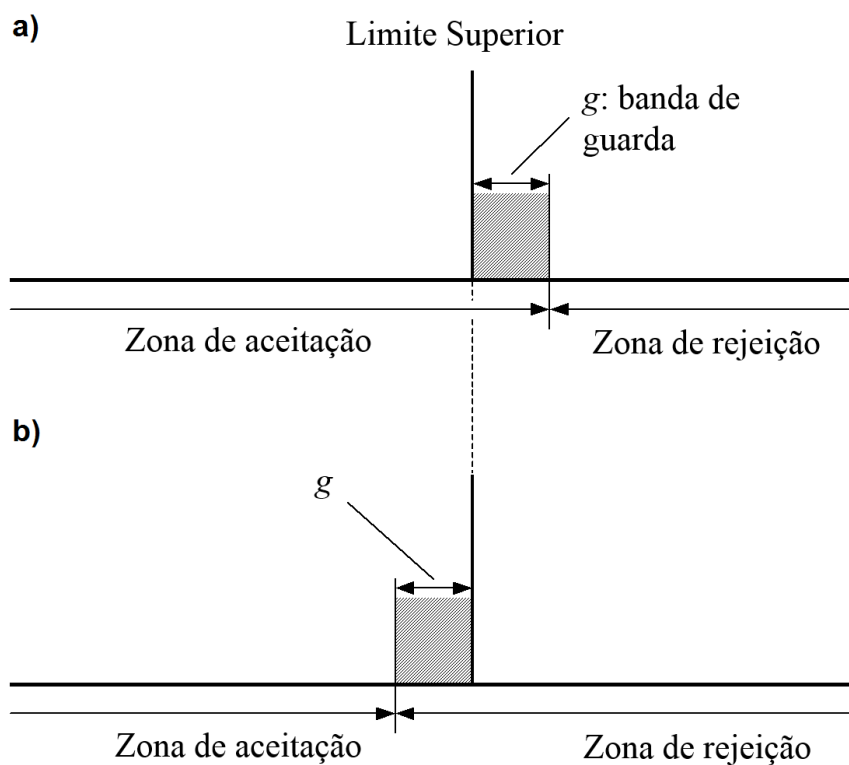


Figura 2 - Zonas de aceitação e rejeição para um limite superior

A figura 2 mostra as posições relativas das zonas de aceitação e rejeição para a) alta confiança na correta rejeição; b) alta confiança na correta aceitação. A distância g é frequentemente designada como "banda de guarda".

Nalguns casos, a especificação define limites superior e inferior, por exemplo, para controlar uma composição. A Figura 3 mostra as zonas de aceitação e rejeição nestes casos, onde as bandas de guarda foram escolhidas de modo que quando uma amostra é considerada conforme, haja uma alta probabilidade do valor **do** **da** **mensurando** **mensuranda** estar dentro dos limites de especificação.

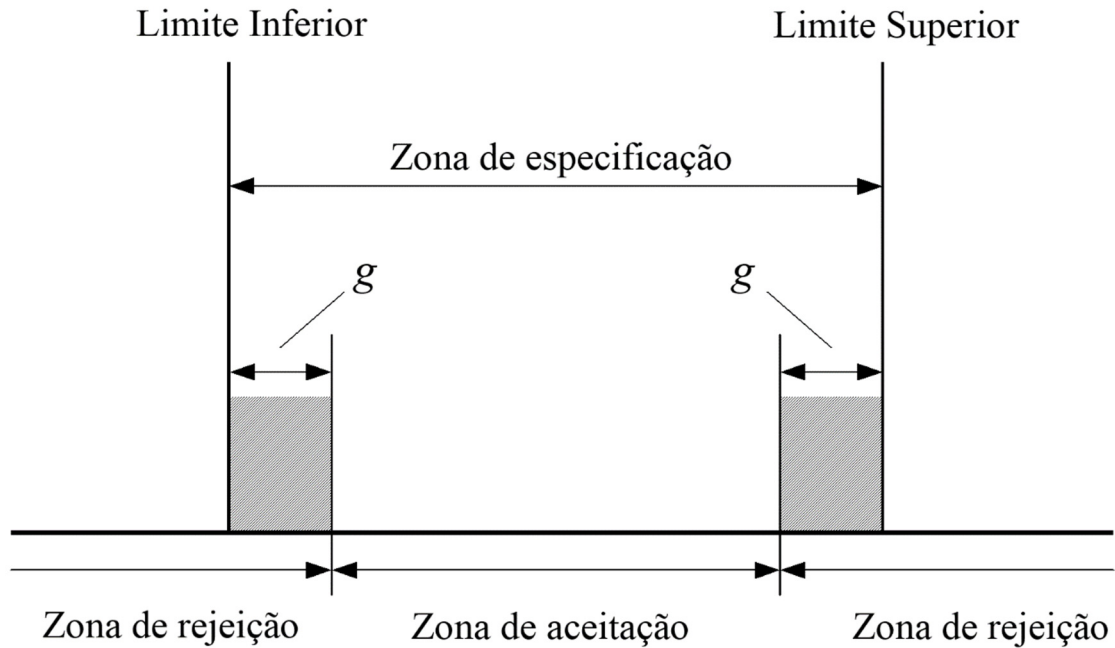


Figura 3 - Zonas de aceitação e rejeição para limites superior e inferior simultâneos

A figura 3 mostra as posições relativas dos limites especificados e as zonas de aceitação e rejeição considerando um baixo risco de falsa aceitação.

5. Escolher as zonas de aceitação e rejeição

O tamanho da banda de guarda g depende do valor de incerteza e é escolhido para dar resposta aos requisitos da regra de decisão. Por exemplo, se a regra de decisão declara que, para a não conformidade, o valor observado deve ser maior que o limite mais $2u$, então o tamanho da banda de guarda é $2u$. Se a regra de decisão declara que, para a não conformidade, a probabilidade P do valor **daldo mensuranda** **mensurando** ser maior que o limite L deve ser pelo menos 95 %, então g é escolhido de modo que, para um valor observado de $L+g$, a probabilidade **daldo mensuranda** **mensurando** estar acima do limite L é 95 %. Por outro lado, se a regra de decisão define que deve haver pelo menos uma probabilidade de 95 % do valor **daldo mensuranda** **mensurando** ser menor que L , então g é escolhido de modo que para um valor observado de $L-g$, a probabilidade do valor **daldo mensuranda** **mensurando** estar abaixo do limite é de 95 %. Geralmente, o valor de g é função de um simples múltiplo de u , onde u é a incerteza padrão. Em alguns casos, a regra de decisão pode indicar o valor do múltiplo a ser usado. Noutros casos, a banda de guarda dependerá do valor de P requerido e do conhecimento do tipo de

distribuição dos valores prováveis **do** **mensurando**. O Apêndice A descreve alguns destes exemplos.

6. Definição de um valor aceitável para u

Quanto maior for o valor de u , maior será a proporção das amostras que serão julgadas incorretamente. Geralmente, quanto menor for o valor de u maior será o custo da análise. Assim, idealmente, u deve ser escolhido de forma a minimizar o custo da análise e o custo decorrente de decisões erradas. No entanto, a informação necessária para esta avaliação raramente está disponível. Em alguns casos, onde a especificação define limites superior e inferior, o valor máximo admissível para u é uma fração da diferença entre estes limites. Um exemplo de uma destas especificações determina que a incerteza expandida não deve ser superior a 1/8 desta diferença [1]. Uma abordagem comum é a realização de medições de triagem usando um método relativamente barato com uma incerteza comparativamente grande e, seguir usando um método com uma incerteza menor para aquelas amostras para as quais os resultados de triagem não foram conclusivos. Em todos os casos, o valor máximo admissível de incerteza deve fazer parte da definição do requisito analítico.

7. Recomendações

Com vista a decidir se um produto deve ser **aceito** ou rejeitado, com base no resultado e a sua incerteza, deve-se considerar:

a) uma especificação com os limites superior e/ou inferior admissíveis para as características (**do** **mensurando**) a serem controladas

e

b) uma regra de decisão que descreva como a incerteza da medição é tida em consideração no que respeita à aceitação ou rejeição de um produto de acordo com as suas especificações e o resultado da medição.

A regra de decisão deve ser um método bem documentado de determinar, inequivocamente, a localização das zonas de aceitação e de rejeição, idealmente, incluindo a probabilidade mínima aceitável **do** **mensurando** se encontrar dentro dos limites da especificação. Também deve ser disponibilizado o procedimento de

gestão de medições replicadas e valores aberrantes. A regra de decisão envolve a definição da dimensão das zonas de aceitação ou rejeição recorrendo a bandas de guarda adequadas. A dimensão da banda de guarda é calculada a partir do valor da incerteza de medição e da probabilidade mínima aceitável **dalldo mensuradalldo mensurando** se encontrar dentro dos limites de especificação, conforme descrito na secção 5.

Adicionalmente, ao reportar a conformidade deverá ser incluída uma referência às regras de decisão utilizadas.

8. REFERÊNCIAS

1 ASME B89.7.3.1-2001. Guidelines for Decision Rules: considering Measurement Uncertainty in Determining Conformance with Specifications.

2 EURACHEM/EUROLAB/CITAC/NORDTEST Guide: Estimation of Measurement Uncertainty arising from Sampling. (Em preparação)³.

3 JCGM 200:2012 – International Vocabulary of Metrology—Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM) Joint Committee on Guides in Metrology (JCGM).

4 ISO/IEC Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, Geneva, 1993.

5 Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002/657/EC) Article 6.

6 Annex II.5: Concept Set by Commission Decision 2002/657/EC Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results.

³ Nota dos tradutores: Já está disponível uma segunda edição deste documento de 2019.

Apêndice A. Determinação do tamanho da Banda de Guarda

O tamanho da banda de guarda g é escolhido para atender aos requisitos da regra de decisão. Isso depende do valor de incerteza, do nível mínimo aceitável da probabilidade P da **mensuranda** se situar dentro dos limites de especificação, e do conhecimento disponível sobre a distribuição dos valores prováveis da **mensuranda**. Quando não existe informação detalhada sobre esta distribuição, o valor de g será apenas ku como nos Casos 1, 2 e 3 seguintes. Nos outros casos, o valor de g pode ser determinado a partir do tipo de distribuição e do valor desejado de P , como nos Casos 3 e 4.

Caso 1a: Apenas incerteza-padrão disponível;

Caso 1b: Apenas incerteza expandida e fator de cobertura, abrangência ou expansão, k , disponíveis;

Caso 2: Incerteza-padrão e **respetivos** graus de liberdade efetivos, ν_{eff} , disponíveis

Caso 3: Componentes individuais e **respetivas** distribuições disponíveis

Caso 1a: Apenas incerteza-padrão disponível

Neste caso, a largura da banda de guarda será ku e o valor de k será especificado na regra de decisão ou deduzido a partir da distribuição de probabilidades dos valores atribuídos à **mensuranda** que é, geralmente, considerada normal. A fundamentação deste pressuposto e as condições em que este é adequado estão especificadas no Anexo G do GUM. Este pressuposto baseia-se no uso do Teorema Limite Central e a seção G 2.3 do GUM que determina que "...se a incerteza-padrão combinada u não for dominada por uma componente de incerteza obtida **através** por **meio** de uma avaliação tipo A baseada em poucas observações, ou por uma componente de incerteza obtida **através** por **meio** de uma avaliação de tipo B baseada numa distribuição retangular, numa primeira aproximação pode-se calcular a incerteza

expandida U associada a um nível de confiança P recorrendo a um valor de k deduzido a partir da distribuição normal”.

Em muitos casos, na prática, usa-se $k = 2$. Supondo que a distribuição é aproximadamente normal, este k associa um nível de confiança de aproximadamente 95 % à possibilidade do intervalo $x \pm 2u$ incluir o valor **da**do **mensurad**al**mensurando**. Assim, a probabilidade do valor **da**do **mensurad**al**mensurando** ser menor que $x + 2u$ é de aproximadamente 97,5 %.

Nos casos frequentes em que é solicitada a avaliação da conformidade com um limite superior, como apresentado na Figura 2a, assumindo-se $k = 2$ e exigindo-se uma evidência clara de não conformidade (Caso (i) da Figura 1) é equivalente a fixar uma banda de guarda $g = + 2u$. Se o valor medido exceder o limite mais do que o valor g , então o valor **da**do **mensurad**al**mensurando** está acima do limite com, no mínimo, 97,5 % de confiança. Isso resultará em menos decisões falsas de não conformidade do que em decisões baseadas em testes de significância unilaterais a 95 % de confiança (ou seja, com $k = 1,65$).

Se for importante tomar decisões com outros níveis de confiança ou baseadas em informação com poucos graus de liberdade, então o valor de k pode ser extraído de tabelas da distribuição normal ou, para casos com poucos graus de liberdade, da distribuição t de Student para o nível de confiança definido.

A seção G 1.2 do GUM destaca que, como o valor de U é, na melhor das hipóteses, apenas uma aproximação, é geralmente desaconselhável tentar distinguir níveis de confiança próximos (digamos níveis de confiança de 94 % e 96 %). Além disso, o GUM indica que é especialmente difícil obter intervalos com níveis de confiança iguais ou superiores a 99 %.

Caso 1b: Apenas incerteza expandida e fator de cobertura, abrangência ou expansão, k , disponíveis

Dividir U pelo valor de k dado e determinar o valor da banda de guarda usando o de k definido como descrito no Caso 1a.

Caso 2: Incerteza-padrão e respectivos graus de liberdade efetivos, ν_{eff} , disponíveis

Neste caso, é prática **aceitável** assumir que os valores que podem ser atribuídos **à** **lao mensurada** **mensurando** seguem uma distribuição t com ν_{eff} graus de liberdade efetivos e usar t_{95} ou $t(P)$ como valor de k . Isso é discutido com mais detalhes nas seções G3 e G4 do GUM.

Nota: Williams [A1], e Kacker e Jones [A2] propuseram uma abordagem alternativa que evita os problemas da utilização dos graus de liberdade efetivos.

Caso 3: Componentes individuais e respectivas distribuições disponíveis

Este caso é tratado na seção G 1.4. do GUM. Esta seção indica que se as distribuições de probabilidade das variáveis de entrada forem conhecidas e o valor **da** **lao mensurada** **mensurando** estiver linearmente relacionado com as grandezas de entrada, então a distribuição de probabilidade dos valores atribuídos **à** **lao mensurada** **mensurando** pode ser calculada por convolução dessas distribuições.

A largura da banda de guarda pode, então, ser calculada diretamente a partir da distribuição dos valores atribuídos **à** **lao mensurada** **mensurando**.

Nota: O GUM também afirma que uma tal abordagem é rara ou nunca foi implementada. No entanto, desde a publicação do GUM, foi realizado trabalho relevante sobre a combinação de componentes de incerteza usando simulações (Método de Monte Carlo) [A3]. Esse método visa fornecer uma estimativa direta da distribuição de probabilidades dos valores atribuíveis **à** **lao mensurada** **mensurando** que pode ser usado na regra de decisão. É amplamente **aceitável** que, uma vez adequadamente implementado, esse método fornece uma alternativa viável à aplicação rigorosa da lei da propagação de incerteza.

Caso 4: Distribuições assimétricas

Os casos em que uma grandeza de entrada tem uma distribuição assimétrica estão descritos, em termos gerais, na seção G 5.3 do GUM. Esta indica que “este **facto** **fato** não afeta o cálculo de u mas pode afetar o cálculo de U ”.

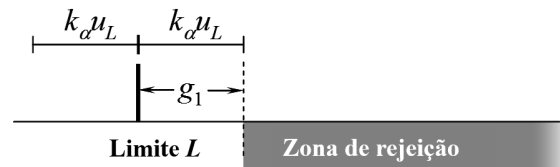
De um modo geral, existem três situações importantes em que é necessário considerar intervalos de confiança assimétricos na tomada de decisão:

1. Quando se assume que a distribuição **do valor medido** x é por inerência assimétrica (tal como a distribuição de Poisson com poucos graus de liberdade).
2. Quando o valor medido x está próximo de uma restrição física (e.g. concentrações observadas próximas de zero).
3. Quando a incerteza associada ao resultado é fortemente dependente do valor **do valor medido**.

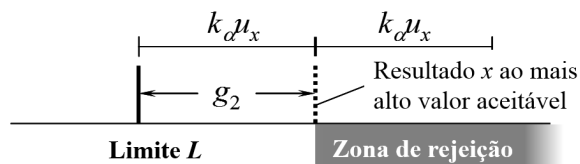
A primeira situação é observada, por exemplo, em medições de radioatividade baseadas num pequeno número de eventos **detectados**. A segunda situação ocorre em medições próximas do limite de deteção ou determinação, ou quando a definição de uma variável está limitada a um intervalo específico; neste caso, os intervalos simétricos podem indicar valores irrealistas **do valor medido**, conduzindo a uma expressão alternativa da incerteza [A4]. Exemplos de tais variáveis são as frações mássicas e as frações da quantidade de matéria. A terceira, geralmente, ocorre quando a incerteza é proporcional à concentração de analito. Estas situações podem conduzir a uma assimetria considerável na distribuição dos valores atribuíveis **do valor medido** se o valor da incerteza for elevado considerando o valor **do valor medido** (i.e., a concentração de analito).

É necessário bastante cuidado na definição da regra de decisão quando a incerteza u é proporcional ao valor **do valor medido**, como demonstrado nas seguintes três regras de decisão e ilustrações esquemáticas.

1. O resultado será considerado indicador de não conformidade se o valor medido x for superior ao valor limite L mais do que $k_\alpha \cdot u_L$ onde u_L é o valor de incerteza no limite. Isto resulta numa banda de guarda g_1 de $L \cdot k_\alpha \cdot u_{rel}$ onde u_{rel} é a incerteza relativa.



2. O resultado será considerado indicador de não conformidade se o valor medido x for superior ao valor limite L mais do que $k_\alpha \cdot u_x$, onde u_x é o valor da incerteza do valor medido. Isto resulta numa banda de guarda g_2 de $L \cdot k_\alpha \cdot u_{rel} / (1 - k_\alpha \cdot u_{rel})$ ^{Nota 1}



3. O resultado será considerado indicador de não conformidade se, para o valor medido x , a probabilidade do valor **da**do **mensurad**al**mensurando** for inferior ao limite for menor que α . ^{Nota 2}

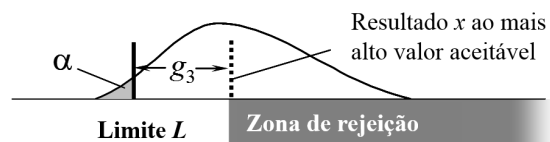


Figura A-1: Diferentes regras de decisão com incerteza dependente do valor dado **mensurad**al**mensurando**.

Nota 1 O “Resultado x ” das regras 2 e 3 corresponde ao valor máximo aceitável obtido pela aplicação da regra de decisão em causa.

Nota 2 A distribuição apresentada é a função densidade de probabilidade para os valores atribuíveis à **la**o **mensurad**al**mensurando** com base nos valores observados de x .

O valor de k_α da regra de decisão 1 anteriormente apresentada depende da Função da Densidade de Probabilidade (PDF) do valor observado x para um valor atribuído à **lao mensurada** **l** **mensurando**, a qual, para o objetivo desta discussão, será considerada normal com um valor médio L e um desvio padrão u_L . O valor de k_α da regra de decisão 2 depende da PDF do valor **l** **mensurada** **l** **mensurando** para o valor observado x . Para o objetivo desta discussão será assumido que esta é normal com um valor médio x e um desvio padrão u_x . Esta corresponde à forma habitual como esta regra de decisão é usada. Em seguida, discute-se a validade deste pressuposto. Para determinar a banda de guarda g_3 da regra de decisão 3, é necessário conhecer a PDF dos valores prováveis **l** **mensurada** **l** **mensurando**. Isto pode ser conseguido usando o teorema de Bayes em que se pode demonstrar que mesmo quando os valores observados de x têm uma distribuição normal, a distribuição de valores atribuíveis à **lao mensurada** **l** **mensurando** é assimétrica quando a incerteza depende do valor **l** **mensurada** **l** **mensurando**. Pode-se também mostrar que nas regras de decisão 1 e 3, obtêm-se praticamente as mesmas bandas de guarda para valores da incerteza relativa até cerca de 0,3 e para valores α de 0,05 e 0,01, enquanto que na regra de decisão 2 para $u_{rel} = 0,3$ e $\alpha = 0,05$ (ou seja, para $k_\alpha = 1,65$) a banda de guarda é o dobro da obtida pela regra de decisão 1 e 3,3 maior se for considerado um $\alpha = 0,01$.

A Figura A-2 mostra uma comparação detalhada das regras de decisão considerando $u_{rel} = 0,2$ e $\alpha = 0,05$. Apresentam-se as PDF para as regras de decisão 1 e 3, e um valor observado igual à soma do limite com a banda de guarda. De forma a comparar os resultados das regras de decisão 1 e 3, a PDF da regra de decisão 1 (identificada na figura como dP_1/dx) foi centrada no valor observado, usando a incerteza no limite. A probabilidade do valor **l** **mensurada** **l** **mensurando** ser inferior ao limite é igual à probabilidade do valor observado ser superior a $L + k_\alpha u_L$, quando o valor **l** **mensurada** **l** **mensurando** está no limite (isto é, tal como para a regra de decisão 1).

Pode-se observar que embora a distribuição dos valores atribuíveis à **lao mensurada** **l** **mensurando** determinados para a regra de decisão 3 (identificada na figura como dP_3/da) seja assimétrica, as distribuições para as regras de decisão 1 e 3 seguem próximas uma da outra para valores até ao limite. Como a regra de decisão 1 é muito mais simples, na prática, será muito mais conveniente usar a regra de decisão 1. Além disso, a vantagem desta regra de decisão também se aplica para o caso da incerteza não variar com a concentração. Para a regra de decisão 2, com um valor de $k_\alpha = 1,65$ e um valor

observado igual a $L+g_2$, a probabilidade do valor **valor observado** estar abaixo do limite é significativamente inferior a 5 %. Isto acontece porque o pressuposto de que a PDF dos valores **valor observado**, para um dado valor observado x , seja normal não é válido quando a incerteza é função do valor **valor observado**. A distribuição é, então, assimétrica e esta deveria ser usada para se obter o valor correto de k_α . Porém, as três regras de decisão originam bandas de guarda iguais quando a incerteza não varia com a concentração.

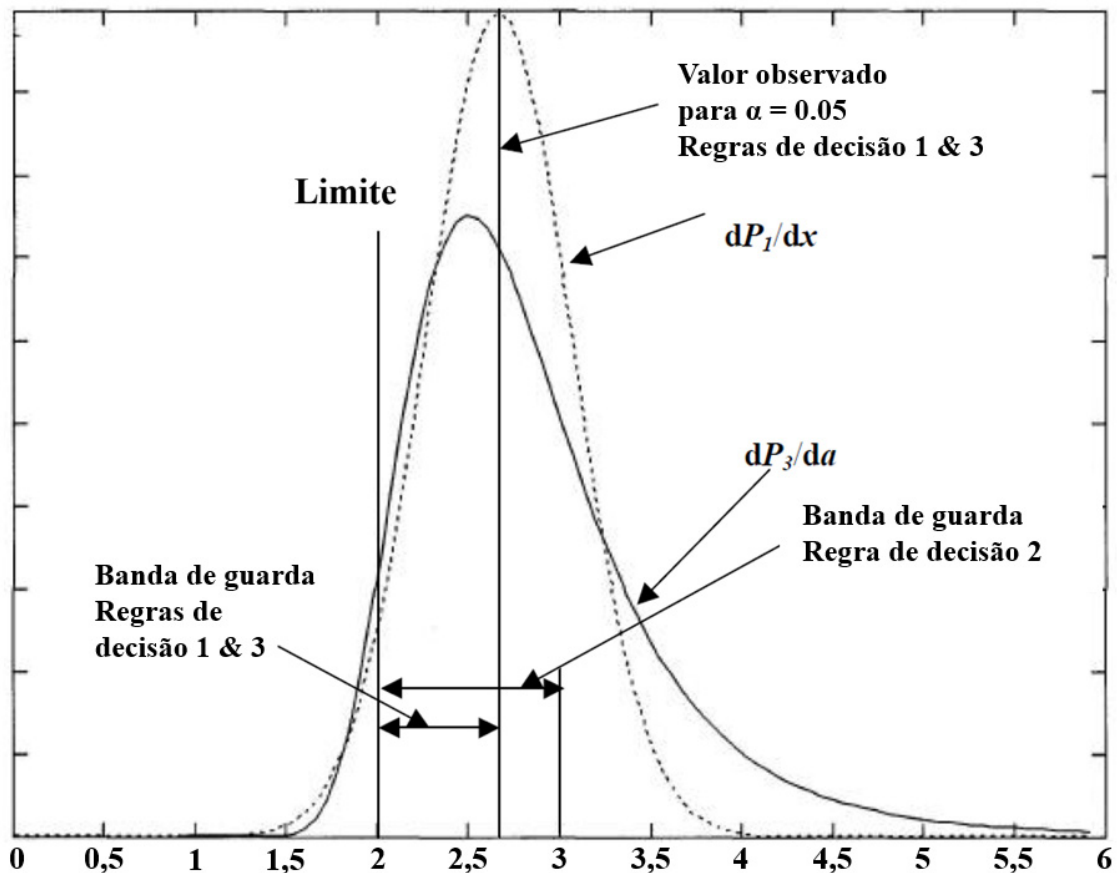


Figura A-2

Tomemos como exemplo específico, o relatório “On The Relationship Between Analytical Results, Measurement Uncertainty, Recovery Factors And The Provisions Of EU Food And Feed Legislation, With Particular Reference To Community Legislation Concerning...” [A5] que recomenda:

“Na prática, ao considerar-se um valor máximo da legislação, o analista determinará o nível analítico e estimará a incerteza de medição naquele nível. O valor obtido pela subtração da concentração pela incerteza é o usado para avaliar a conformidade. Apenas se esse valor for superior ao nível máximo da legislação, se pode considerar “acima de qualquer dúvida” que a concentração de analito na amostra é superior à exigida pela legislação”.

Isto é semelhante à regra de decisão 2 apresentada anteriormente, uma vez que se usa a incerteza do valor medido. O uso das regras 1 e 2 tem levado a muita controvérsia no **controlol** controle de substâncias dopantes no desporto, onde é comum uma incerteza relativa de 30 %. Para uma incerteza relativa de 30 % e $\alpha = 0,01$, a banda de guarda da regra de decisão 2 é 3,3 vezes superior à banda de guarda da regra de decisão 1. Embora ambas as regras de decisão sejam claras e não ambíguas, a regra de decisão 2 requer valores medidos mais elevados para se reportar a não conformidade. Isto ocorre porque a distribuição assimétrica de valores atribuíveis **à** **ao mensurada** **mensurando** torna mais prováveis valores elevados **da** **do mensurada** **mensurando** do que no caso simétrico. A regra de decisão 2 não leva em consideração essa assimetria de forma correta.

Referências do Apêndice A

A1 A Williams. An alternative to the effective number of degrees of freedom. Accreditation and Quality Assurance (1999) 4:14 - 17

A2 R Kacker and A Jones. On use of Bayesian statistics to make the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement consistent. Metrologia (2003) 40:235-248

A3 JCGM WG1 GUM, Supplement 1: “Numerical methods for the Propagation of Distributions”.

A4 S Cowen, S L R Ellison. Reporting measurement uncertainty and coverage intervals near natural limits. Analyst (2006) 131:710–717

A5 Report On The Relationship Between Analytical Results, Measurement Uncertainty, Recovery Factors And The Provisions Of EU Food And Feed Legislation ...www.europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/report-sampling_analysis_2004_en.pdf

Apêndice B. Exemplos

Exemplo 1. Implementação de uma regra de decisão coberta pelo Caso 2 do Apêndice A.

A medição da concentração de analito num item gera um resultado de 205,4 ng/g com uma incerteza padrão $u = 2,2$ ng/g associada a 8 graus de liberdade efetivos. Nenhuma componente de incerteza é dominante e pode-se assumir que os valores atribuíveis à **lote mensurado** têm uma distribuição t de Student. Este resultado é utilizado para decidir sobre a conformidade de um produto considerando a seguinte regra de decisão da regulamentação.

A regra de decisão define que: “O lote será considerado não-conforme se a probabilidade do valor de concentração ser superior a 200 ng/g exceder 95 %”.

O **valor unilateral** de t para um nível de probabilidade de 95 % e 8 graus de liberdade é 1,86. Portanto, a regra de decisão define uma zona de rejeição com início em $200 + 4,1$. O valor medido encontra-se dentro da zona de rejeição e, conseqüentemente, o lote deve ser rejeitado.

Exemplo 2. Implementação de uma regra de decisão coberta pelo Caso 4 do Apêndice A.

O caso 4 discute uma situação em que a incerteza é proporcional ao valor **do** **mensurado**, por exemplo na análise de substâncias dopantes no desporto como discutido por Van Eenoo et al [B1] e por King [B2]. Uma regra de decisão adequada seria:

“A concentração da substância ilegal será considerada acima do limite se, com base no resultado analítico e a sua incerteza, a probabilidade da concentração ser maior do que o limite for 99 % ou superior.”

Trata-se da regra de decisão 3 do Apêndice A, Caso 4, para $\alpha = 0,01$. Como demonstrado no Caso 4, as regras de decisão 1 e 3 são equivalentes e, portanto, a banda de guarda será $L \cdot k_{\alpha} \cdot u_{rel}$.

O limite L para 19-norandrosterona em indivíduos do **gênerolgênero** masculino é de 2 ng/mL. Na referência 11 (*Não listada na versão original*), é demonstrado que é razoável assumir que, para a análise desta substância, a incerteza padrão relativa será de 23 % a 29 %. Tomando $u_{rel} = 25 \%$ e assumindo uma distribuição normal, então $k_{\alpha} = 2,33$ e a banda de guarda é 1,2 ng/mL. Portanto um resultado de medição maior que 3,2 ng/ml será considerado superior ao limite.

Referências do Apêndice B

B1 P Van Eenoo and F T Delbeke. Reply to “Measurement uncertainty and doping control in sport” by A. van der Veen, *Accred Qual Assur* (2003) 8:334–339

B2 B King Measurement uncertainty in sports drug testing *Accred Qual Assur* (2004) 9:369–373

Apêndice C: Definições

As seguintes definições são provenientes do ‘International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology’ (edição de 1993) ou ‘ISO/IEC Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement’.

mensuranda \| *mensurando*: grandeza específica sujeita à medição.

incerteza expandida: grandeza que define um intervalo do resultado de uma medição que se espera abranger uma grande fração da distribuição de valores que podem ser razoavelmente atribuídos à *mensuranda* \| *mensurando*. Ver GUM, 2.3.5.

As seguintes definições e notas adicionais seguem o ASME B89.7.3.1-2001, apesar de terem sido removidas referências cruzadas a seções específicas do documento.

regra de decisão: regra documentada que descreve como a incerteza da medição é considerada na aceitação ou rejeição dum produto de acordo com a sua especificação e o resultado da medição.

zona de aceitação: conjunto de valores de uma característica, para um processo de medição especificado e uma regra de decisão, que resulta na aceitação do produto quando o resultado de medição estiver dentro desta zona.

zona de rejeição: conjunto de valores de uma característica, para um processo de medição especificado e uma regra de decisão, que resulta na rejeição do produto quando o resultado de medição estiver dentro desta zona.

banda de guarda: dimensão de uma faixa entre o limite de especificação e a fronteira da zona de aceitação ou rejeição.

Notas:

- 1) *A especificação de um* \| *um mensuranda* \| *mensurando pode requerer declarações sobre grandezas tais como tempo, temperatura e pressão.*
- 2) *Quando se reporta a aceitação de um produto, é importante apresentar a regra de decisão; por ex., “aceite* \| *aceito utilizando a regra XX”.*
- 3) *Quando se reporta a rejeição de um produto, é importante apresentar a regra de decisão; por ex., “rejeição utilizando a regra XX”.*

4) *O símbolo g é deliberadamente utilizado para a banda de guarda, ao invés do símbolo U usado na Norma ISO 14253-1 visto que U está reservado para a incerteza expandida que está associada ao resultado da medição e, portanto, é confuso associar U a um limite de especificação. A avaliação de U é uma questão técnica, enquanto que a avaliação de g é uma decisão de negócios.*

5) *A banda de guarda é usualmente expressa como uma percentagem da incerteza expandida, por ex., uma guarda banda de 100 % do valor da incerteza expandida U .*

6) *A utilização de bandas de guarda bilaterais ocorre quando a banda é aplicada tanto acima como abaixo do limite de especificação. (Nalgumas situações **excepcionais** ~~excepcionais~~, a banda de guarda aplicada num intervalo de especificação, g_{lu} pode ser diferente nos limites superior e inferior de especificação. Isto reflete-se numa avaliação de risco de decisão errada diferente quando o valor medido se encontra junto ao limite inferior ou superior de especificação). Quando ambas as bandas de guarda superior e inferior têm o mesmo valor são designadas bandas de guarda simétricas.*

7) *Uma banda de guarda é por vezes designada como banda de guarda superior ou inferior, associada ao limite superior ou inferior de especificação. Por vezes, são associados índices à notação de banda de guarda, g , para tornar a distinção clara, ex., g_{up} e g_{lo} .*

8) *A banda de guarda, g , é uma grandeza positiva: a sua localização, por exemplo, dentro ou fora do intervalo de especificação, é determinada pelo tipo de aceitação ou rejeição desejado.*

9) *Enquanto esses guias destacam o uso de uma banda de guarda, uma metodologia equivalente é utilizar limites de medição como na ASME B89.7.2-1999.*

