

QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA
NAS
MEDIÇÕES ANALÍTICAS

VERSÃO EM PORTUGUÊS DO GUIA EURACHEM/CITAC



TRADUÇÃO E ADAPTAÇÃO DA 2ª EDIÇÃO (2000)

MARIA FILOMENA GOMES FERREIRA CRUJO CAMÕES

Outubro 2001

ÍNDICE

PREFÁCIO DA SEGUNDA EDIÇÃO	1
1. OBJECTIVOS E CAMPO DE APLICAÇÃO	3
2. INCERTEZA	4
2.1. DEFINIÇÃO DE INCERTEZA	4
2.2. FONTES DE INCERTEZA	4
2.3. COMPONENTES DA INCERTEZA	4
2.4. ERRO E INCERTEZA	5
3. MEDIÇÃO ANALÍTICA E INCERTEZA	7
3.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO	7
3.2. CONDUÇÃO DE ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE DESEMPENHO DO MÉTODO	8
3.3. RASTREABILIDADE	9
4. O PROCESSO DE AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DA MEDIÇÃO	11
5. PASSO 1. ESPECIFICAÇÃO DO MENSURANDO (ANALITO, GRANDEZA MEDIDA)	13
6. PASSO 2. IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA	14
7. PASSO 3. QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA	16
7.1. INTRODUÇÃO	16
7.2. PROCESSO DE AVALIAÇÃO DA INCERTEZA	16
7.3. RELEVÂNCIA DE ESTUDOS PRÉVIOS	17
7.4. AVALIAÇÃO DA INCERTEZA ATRAVÉS DA QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES INDIVIDUAIS	17
7.5. MATERIAIS CERTIFICADOS DE CARACTERÍSTICAS ANÁLOGAS	17
7.6. UTILIZAÇÃO DE ESTUDO COMPARATIVO PRÉVIO PARA DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO E INFORMAÇÃO DE ESTUDO DE VALIDAÇÃO	17
7.7. UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS INTERNOS E DE ESTUDOS DE VALIDAÇÃO	18
7.8. AVALIAÇÃO DE INCERTEZA PARA MÉTODOS EMPÍRICOS	20
7.9. AVALIAÇÃO DE INCERTEZA PARA MÉTODOS AD-HOC	21
7.10. QUANTIFICAÇÃO DE COMPONENTES INDIVIDUAIS	22
7.11. AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONTRIBUIÇÕES INDIVIDUAIS DE INCERTEZAS	22
7.12. AVALIAÇÃO BASEADA EM RESULTADOS OU INFORMAÇÃO ADICIONAL	22
7.13. MODELAÇÃO A PARTIR DE PRINCÍPIOS TEÓRICOS	23
7.14. AVALIAÇÃO BASEADA EM JULGAMENTO	23
7.15. SIGNIFICÂNCIA DE UMA TENDÊNCIA	25
8. PASSO 4. CÁLCULO DA INCERTEZA COMBINADA	26
8.1. INCERTEZAS PADRÃO	26
8.2. INCERTEZA PADRÃO COMBINADA	26
8.3. INCERTEZA EXPANDIDA (OU ALARGADA)	28
9. REPORTANDO A INCERTEZA	29
9.1. ASPECTOS GERAIS	29
9.2. INFORMAÇÃO NECESSÁRIA	29
9.3. REPORTANDO A INCERTEZA PADRÃO	29
9.4. REPORTANDO A INCERTEZA EXPANDIDA (OU ALARGADA)	29
9.5. EXPRESSÃO NUMÉRICA DOS RESULTADOS	30
9.6. CONFORMIDADE COM VALORES LIMITE INSTITUÍDOS	30

Na edição portuguesa o Guia tem como Anexos uma listagem de Exemplos elaborada pelo grupo de trabalho do Comité Nacional da EURACHEM.

O índice dos Anexos, a seguir, reporta-se ao original, em língua inglesa, que pode ser consultado na página <http://www.eurachem.ul.pt>

ANEXO A. EXEMPLOS	32
INTRODUÇÃO	32
EXEMPLO A1.: PREPARAÇÃO DE UM PADRÃO DE CALIBRAÇÃO	34
EXEMPLO A2: PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO	40
EXEMPLO A3: UMA TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE	50
EXEMPLO A4: AVALIAÇÃO DE INCERTEZA DE UM MÉTODO INTERNO. DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS EM PÃO	59
EXEMPLO A5: DETERMINAÇÃO DO CÁDMIO LIBERTADO DE MATERIAL CERÂMICO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA	70
EXEMPLO A6.DETERMINAÇÃO DE FIBRA EM PRODUTOS ALIMENTARES PARA ANIMAIS	79
EXEMPLO A7: DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUA USANDO DUPLA DILUIÇÃO ISOTÓPICA E ICPMS	87
ANEXO B . DEFINIÇÕES	95
ANEXO C. INCERTEZAS EM PROCESSOS ANALÍTICOS	99
ANEXO D . ANÁLISE DE FONTES DE INCERTEZA	100
D.1 INTRODUÇÃO	100
D.2 PRINCÍPIOS DE SIMPLIFICAÇÃO	100
D.3 ANÁLISE CAUSA-EFEITO	100
D.4 EXEMPLO	101
ANEXO E. PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS ÚTEIS	102
E.1 FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO	102
E.2 MÉTODO DA FOLHA DE CÁLCULO PARA CÁLCULO DE INCERTEZA	102
E.3 INCERTEZA E CALIBRAÇÃO PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	106
E.4 DOCUMENTANDO A INCERTEZA DEPENDENTE DO NÍVEL ANALÍTICO	108
ANEXO F . INCERTEZA DA MEDIÇÃO NO LIMITE DE DETECÇÃO/LIMITE DE DETERMINAÇÃO	112
F.1 INTRODUÇÃO	112
F.2 OBSERVAÇÕES E AVALIAÇÕES	112
F.3 RESULTADOS INTERPRETADOS E AFIRMAÇÕES DE CONFORMIDADE	113
ANEXO G . FONTES E VALORES COMUNS DE INCERTEZA	114
ANEXO H . BIBLIOGRAFIA	120

PREFÁCIO DA SEGUNDA EDIÇÃO

Muitas decisões importantes assentam em resultados analíticos quantitativos; os resultados são usados, por exemplo, para avaliar rendimentos de reacção, verificar conformidade de materiais com especificações ou limites instituídos, ou para avaliar valores monetários. Sempre que as decisões são baseadas em resultados analíticos, é importante ter uma indicação da respectiva qualidade, ou seja, em que medida são credíveis para o fim em vista. Os utilizadores dos resultados analíticos, particularmente se envolvidos em actividades comerciais internacionais, vêem-se cada vez mais pressionados para eliminar duplicação do esforços frequentemente colocados na sua obtenção. Confiança nos resultados obtidos por outros em organizações externas é, pois, um pré-requisito para alcançar tal objectivo. Em alguns sectores da química analítica é agora uma exigência formal (frequentemente legislativa) que os laboratórios introduzam medidas de garantia de qualidade para garantir que são capazes de e estão a fornecer, informação com a qualidade adequada. Tais medidas incluem: o uso de métodos de análise validados; o uso de procedimentos com controlo interno de qualidade bem definido; participação em testes de competência; acreditação baseada na ISO 17025 [H.1], e estabelecimento da rastreabilidade dos resultados das medições.

Em química analítica, tem-se dado grande ênfase à precisão dos resultados obtidos usando um dado método, em vez da rastreabilidade a um dado padrão ou unidade SI. Isto levou a que se usem "métodos oficiais" para cumprir requisitos comerciais e legislativos.. Contudo, dado que existe agora um requisito formal para estabelecer a confiança nos resultados, é essencial que o resultado de uma medição seja rastreável a uma dada referência, como seja uma unidade SI, um material de referência ou, quando aplicável, um determinado método empírico (sec. 5.2). Procedimentos de controlo de qualidade interna,, testes de competência e acreditação podem constituir ajuda para o estabelecimento de evidência de rastreabilidade a uma dada referência.

Como consequência destes requisitos, existe uma pressão crescente sobre os químicos para que demonstrem a qualidade dos seus resultados e, em particular, demonstrem a sua adequação aos fins a que se destinem, dando uma medida da confiança que neles se pode depositar. Tal implica a inclusão do grau de acordo entre um resultado e outros, normalmente independentemente do método analítico utilizado. Uma medida útil desta qualidade é a incerteza da medição.

Apesar de o conceito de medição de incerteza ser há muito conhecido dos químicos, foi a publicação em 1993 do "Guia para a Expressão da Incerteza da Medição" [H.2] pela ISO em colaboração com BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML, que estabeleceu formalmente as regras gerais para avaliar e exprimir incerteza da medição numa vasta gama de medições.. No documento da EURACHEM mostra-se como se podem aplicar os conceitos apresentados no Guia da ISO às medições químicas. Introduce-se o conceito de incerteza e distingue-se entre incerteza e erro. Segue-se uma descrição dos vários passos envolvidos na avaliação da incerteza, ilustrando-se o processo no Anexo A.com a resolução de alguns exemplos.

A avaliação da incerteza requer que o analista se debruce cuidadosamente sobre todas as fontes possíveis de incerteza. Contudo e apesar de um tal estudo requerer um esforço considerável, é essencial que o esforço dispendido não seja desmesurado. Na prática, um estudo preliminar identificará rapidamente as fontes mais significativas de incerteza e, tal como se pode ver nos exemplos, o valor obtido para a incerteza total é praticamente controlado pelas contribuições maioritárias. Concentrando os esforços nas contribuições mais elevadas pode-se alcançar uma boa estimativa da incerteza. Mais, uma vez avaliada para um dado método usado num determinado laboratório (ex: um determinado processo de medição), a estimativa obtida para a incerteza pode ser aplicada com confiança a resultados posteriormente obtidos pelo mesmo método no mesmo laboratório, desde que tal seja justificado pela relevante informação de controlo de qualidade. Não é necessário esforço adicional a não ser que o procedimento ou o equipamento sejam modificados e, nesse caso, a avaliação da incerteza deve ser revista, fazendo tal no entanto, parte do processo normal de revalidação.

A primeira edição do Guia da EURACHEM "Quantificação da Incerteza nas Medições Analíticas" [H.3] foi publicada em 1995 baseada no Guia ISO.

A segunda edição do Guia da EURACHEM foi preparada à luz da experiência prática de estimativa de incertezas em laboratórios químicos e ainda maior percepção da necessidade de os laboratórios introduzirem procedimentos formais de garantia de qualidade. Esta segunda edição acentua que os procedimentos introduzidos por um laboratório para avaliar a incerteza da medição devem ser integrados

com as medidas de garantia de qualidade existentes, dado que estas medidas muitas vezes fornecem grande parte da informação necessária para avaliar a incerteza da medição. O Guia providencia, explicitamente no sentido do uso da validação e da informação relacionada para a construção das estimativas de incerteza em plena conformidade com os princípios formais do Guia ISO. A abordagem é também consistente com os requisitos da ISO 17025:1999 [H.1].

NOTA: O Anexo A apresenta exemplos resolvidos. O Anexo B inclui uma lista numerada de definições. Adota-se a convenção de imprimir a negro os termos definidos, aquando da sua primeira aparição no texto, com uma referência ao Anexo B em parêntesis recto. Na sua maioria, as definições são extraídas do International Vocabulary of Basic and General Standard Terms in Metrology (VIM) [H.4], do Guia [H.2] e da norma ISO 3534 (Estatística - Vocabulário e Símbolos) [H.5]. O Anexo C mostra, em linhas gerais, a estrutura geral de uma análise química conducente a um resultado de medição. O Anexo D descreve um procedimento geral que pode ser usado na identificação das componentes da incerteza e planear próximas experiências. O Anexo E descreve algumas operações estatísticas usadas na avaliação da incerteza em química analítica. O Anexo F discute fontes de incerteza na vizinhança dos limites de detecção. O Anexo G lista as fontes de incerteza mais comuns, bem como métodos para avaliar os valores dessas incertezas. O Anexo H fornece uma listagem bibliográfica.

1. OBJECTIVOS E CAMPO DE APLICAÇÃO

1.1 Este Guia fornece orientação para avaliar e exprimir a incerteza em análises químicas quantitativas, tendo por base o « Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement » da ISO " [H.2]. É aplicável a todos os níveis de rigor exigidos em qualquer domínio de investigação ou de análise de rotina e a métodos racionais e empíricos (ver secção 5.3). Algumas áreas em que são necessárias medições químicas e que portanto beneficiarão da aplicação dos princípios aqui estabelecidos, são:

Controlo e garantia de qualidade em actividades industriais.

Verificação de conformidades regulamentadas

Testes por métodos reconhecidos.

Calibração de padrões e equipamento.

Medições associadas ao desenvolvimento e certificação de materiais de referência.

Investigação e desenvolvimento.

1.2 Note-se que, em algumas situações será necessária orientação adicional. Em particular, a atribuição de valores a materiais de referência por métodos de consenso (incluindo métodos de medições múltiplas) não está coberta; o uso de estimativas de incerteza em declarações de conformidade e a expressão e uso de incerteza a baixos níveis pode requerer orientação adicional. Incertezas associadas com operações de amostragem não são tratadas explicitamente.

1.3 Tendo em conta que vários sectores, os laboratórios introduziram medidas de garantia de qualidade, este segundo Guia da EURACHEM é agora capaz de ilustrar a forma como se pode utilizar informação dos procedimentos que a seguir se apresentam, para a avaliação da incerteza da medição:

Avaliação do efeito no resultado analítico das fontes de incerteza identificadas para um único método implementado **como procedimento de medição [B.8]** num único laboratório.

Resultados de procedimentos de controlo de qualidade interno definidos num único laboratório.

Resultados de testes colaborativos usados para validar métodos de análise num dado número de laboratórios competentes.

Resultados de testes de competência usados para avaliar a competência analítica de laboratórios.

1.4 Ao longo de todo o Guia assume-se que, quer em medições, quer na avaliação do desempenho de um processo de medição, as medidas efectivas de controlo de qualidade existem para garantir que o processo de medição é estável e está sob controlo. Tais medidas incluem normalmente, por exemplo, pessoal com qualificação adequada, manutenção e calibração correcta de equipamentos e reagentes, uso de padrões de referência apropriados, processos de medição documentados e uso de padrões e cartas de controlo apropriados. A referência [H.6] fornece informação sobre procedimentos de Garantia de Qualidade (QA).

NOTA: Este parágrafo pressupõe que, neste Guia, todos os métodos analíticos são implementados via procedimentos completamente documentados. Qualquer referência geral a métodos analíticos, implica automaticamente a presença de tais procedimentos. Em rigor, incerteza de medição só pode ser aplicada a resultados de tais procedimentos e não a um método de medição [B.9] mais geral

2. INCERTEZA

2.1. Definição de Incerteza

2.1.1. A definição do termo incerteza (da medição) usada neste protocolo e extraída da versão actualmente adoptada do Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Gerais em Metrologia [H.4], é:

«Um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem com razoabilidade ser atribuídos ao mensurando».

NOTA 1 O parâmetro pode, por exemplo, ser um **desvio padrão [B.23]** (ou um seu múltiplo), ou a largura de um intervalo de confiança.

NOTA 2 A incerteza da medição compreende, em geral, muitos componentes. Alguns destes componentes podem ser avaliados a partir da distribuição estatística dos resultados de séries de medições e podem ser caracterizados por desvios padrão. Os outros componentes, que também podem ser caracterizados por desvios padrão, são avaliados pela distribuição de probabilidades convencionada, baseada na experiência e em fontes de informação adicionais. O Guia ISO refere-se a estes dois casos como avaliações do Tipo A e do Tipo B, respectivamente.

2.1.2. Em muitas análises químicas o **mensurando [B.6]** é a concentração* de um analito, fazendo-se, no entanto, análises químicas para medir também outras quantidades, tais como, por exemplo, cor, pH, etc. O termo "mensurando" será utilizado no sentido mais lato.

2.1.3. A definição de incerteza acima apresentada foca a gama de valores que o analista acredita poderem ser, com razoabilidade, atribuídos ao mensurando.

2.1.4. Na linguagem comum, a palavra *incerteza* está associada ao conceito geral de *dúvida*. Neste guia a palavra *incerteza*, sem adjectivos, refere-se ou a um parâmetro associado com a definição atrás apresentada, ou ao conhecimento limitado acerca de um dado valor. *Incerteza de medição* não implica que se coloquem dúvidas sobre a validade de uma medição; antes pelo contrário,

* Neste guia, o termo "concentração", sem qualificativos, aplica-se a qualquer das quantidades usadas para exprimir quantitativamente uma concentração mássica (mg l^{-1}), volúmica, molar ou molal, bem como a muitas outras quantidades usadas para exprimir a composição de um sistema (ex: fracção molar) e que se relacionam directamente com concentração.

o conhecimento da incerteza implica confiança acrescida na validade do resultado de uma medição.

2.2. Fontes de Incerteza

2.2.1. Na prática, a incerteza do resultado pode resultar de muitas fontes possíveis, incluindo exemplos tais como definição insuficiente, amostragem, efeitos de matriz e interferências, condições experimentais, incertezas de equipamento de avaliação de massas e de volume, valores de referência, aproximações e convenções incorporadas no método de medição e no procedimento e no erro aleatório (uma maior descrição das fontes de incerteza é apresentada na secção 6.7.).

2.3. Componentes da Incerteza

2.3.1. Para avaliar a incerteza global, pode ser necessário considerar uma por uma, as várias fontes de incerteza e tratá-las separadamente para obter a correspondente contribuição de cada fonte. Cada uma das contribuições individuais para a incerteza é referida como uma componente da incerteza. Quando expressa como desvio padrão, uma componente da incerteza é conhecida como **incerteza padrão [B.13]**. Se há correlação entre algumas componentes, isso deve ser tomado em conta, determinando a covariância. Contudo, é muitas vezes possível avaliar o efeito combinado de várias componentes. Tal pode reduzir o esforço global envolvido e, para as componentes cuja contribuição é avaliada e correlacionada, pode não haver necessidade adicional de tomar em conta a respectiva correlação.

2.3.2. Para o resultado de uma medição, y , a incerteza total, **denominada incerteza padrão combinada [B.14]** e explicitada por $u_c(y)$, é um desvio padrão estimado, igual à raiz quadrada positiva da variância, obtida pela combinação de todas as componentes da incerteza através da lei de propagação da incerteza (ver secção 8.)

2.3.3. Em química analítica, para a maioria dos fins, dever-se-ia usar uma **incerteza expandida [B.15]**, U . A incerteza expandida dá um intervalo dentro do qual se crê encontrar-se o valor do mensurando, com um maior grau de confiança. U é obtido pela multiplicação da incerteza padrão combinada, $u_c(y)$, por um **factor de expansão [B.16]** k . A escolha do factor k é baseada no grau de confiança desejado. Para um grau de confiança de aproximadamente 95%, k é 2.

NOTA: O factor de expansão k deve ser sempre explicitado de modo que se possa sempre recuperar a incerteza padrão combinada, para sua posterior reutilização, no cálculo de incertezas padrão combinadas de outras medições que dela dependam.

2.4 Erro e Incerteza

2.4.1. É importante distinguir entre erro e incerteza. **Erro [B.19]** é definido como a diferença entre um resultado individual e o **valor verdadeiro Erro [B.3]** do mensurando. Como tal, o erro é um valor único. Em princípio, o valor de um determinado erro pode ser aplicado na correcção do resultado.

NOTA: Erro é um conceito idealizado e os erros não podem ser conhecidos com exactidão.

2.4.2. A incerteza, por outro lado, toma a forma de uma gama de valores e, se avaliada para um procedimento analítico e para um dado tipo de amostra, pode aplicar-se a todas as determinações descritas dessa forma.

2.4.3. Para melhor ilustração da diferença, o resultado de uma análise, depois de correcção, pode, por coincidência, ser muito próximo do valor do mensurando e assim ter um erro desprezável. Contudo, a incerteza pode ainda assim ser muito grande, simplesmente porque o analista está muito inseguro sobre quão perto esse resultado está do valor.

2.4.4. A incerteza do resultado de uma medição nunca deveria ser interpretada como representando o próprio erro, nem o erro residual após correcção.

2.4.5. Um erro é olhado como tendo duas componentes, nomeadamente, uma componente aleatória e uma componente sistemática.

2.4.6. O **Erro aleatório [B.20]** resulta, tipicamente, de variações imprevisíveis de quantidades que influenciam o resultado. Estes efeitos aleatórios dão origem a variações em observações repetidas do mensurando. O erro aleatório de um resultado analítico não pode ser alvo de compensação, mas pode geralmente ser reduzido aumentando o número de observações.

NOTA1 O desvio padrão experimental da **média aritmética [B.22]** ou média de uma série de observações *não* é o erro aleatório da média, apesar de assim ser referido em algumas publicações sobre incerteza. É, por outro lado, uma medida da incerteza da média devido a alguns erros aleatórios. O valor exacto do erro aleatório da média resultando desses efeitos não pode ser conhecido.

2. 4.7. Erro sistemático [B.21] é definido como uma componente do erro que, no decurso de um número de análises do mesmo mensurando, permanece constante ou varia de uma forma previsível. É independente do número de medições feitas e portanto não pode ser reduzido através do aumento do número de análises executadas nas mesmas condições.

2. 4.8. Erros sistemáticos constantes, tais como não compensação do efeito do branco num ensaio, ou incorrecções na calibração multiponto de um instrumento, são constantes para um dado nível do valor do mensurando mas podem variar com o nível do valor do mensurando.

2. 4.9. Efeitos que variam sistematicamente de amplitude durante uma série de análises, causados, por exemplo, por controlo inadequado das condições experimentais, dão origem a erros sistemáticos que não são constantes.

EXEMPLOS

1. Um aumento gradual da temperatura de um conjunto de amostras durante a sua análise química pode conduzir a alterações progressivas do resultado.

2. Sensores e sondas que exibem efeitos de idade ao longo da escala de tempo de uma experiência também podem introduzir erros sistemáticos não constantes.

2.4.10. O resultado de uma medição deveria ser corrigido para todos os efeitos sistemáticos significativos.

NOTA Os instrumentos e os sistemas de medição são muitas vezes ajustados ou calibrados com padrões de medição e materiais de referência para corrigir erros sistemáticos. As incertezas associadas com estes padrões e materiais e a incerteza na correcção devem ser tomadas em consideração.

2.4.11. Outro tipo de erros são os erros ocasionais, ou fortuitos. Erros deste tipo invalidam uma medição e resultam, tipicamente, de falha humana ou mau funcionamento dos aparelhos. Troca de dígitos num número ao registar dados, uma bolha de ar numa célula de fluxo de um espectrofotómetro, ou contaminação acidental de amostras, são exemplos comuns deste tipo de erro.

2.4.12. Medições para as quais erros como estes foram detectados devem ser rejeitados sem tentar incorporar os erros em qualquer análise estatística. Contudo, erros como a transposição de dígitos podem ser corrigidos (exactamente), particularmente se ocorre nos dígitos de ordem superior.

2.4.13. Erros fortuitos nem sempre são evidentes e, quando há um número suficientemente elevado de medições replicadas, é geralmente apropriado aplicar um teste de

rejeição de dados para testar a presença de membros suspeitos no conjunto de dados. Algum resultado positivo obtido do teste de rejeição deve ser considerado com cautela e, quando possível, confrontado com o seu originador para confirmação. Geralmente não é sensato rejeitar um valor puro e simplesmente em termos estatísticos.

2.4.14. As incertezas avaliadas ao longo deste Guia não pretendem cobrir os erros ocasionais ou fortuitos.

3. Medição Analítica E Incerteza

3.1. Validação do Método

3.1.1. Na prática, a adequação dos métodos *analíticos* aplicados a testes de rotina, é de forma geral, avaliada por estudos de validação de métodos [H.7]. Estes estudos produzem informação sobre o desempenho total e sobre factores individuais que pode ser aplicada à avaliação da incerteza associada aos resultados do método no seu uso normal.

3.1.2. Os estudos de validação de métodos assentam na determinação de parâmetros de desempenho total. Estes são obtidos durante o desenvolvimento do método e estudos interlaboratoriais, ou ao longo de protocolos internos de validação. De forma geral, fontes individuais de erro ou incerteza só são investigadas quando significativas, face às medidas de precisão em uso. A ênfase é posta prioritariamente na identificação e remoção (mais do que na correcção) de efeitos significativos. Isto conduz à situação em que a maioria dos factores de influência significativa foram identificados, testados quanto à significância relativamente à precisão total e comprovados desprezáveis. Nestas circunstâncias, a informação disponível aos analistas consiste fundamentalmente em dados de desempenho total, juntamente com evidência da significância da maioria dos efeitos e algumas medições de um ou outro efeito significativo adicional.

3.1.3. Estudos de validação para métodos analíticos quantitativos determinam tipicamente alguns ou todos os seguintes parâmetros:

Precisão. As principais medidas de precisão incluem o desvio padrão da repetibilidade, S_r , desvio padrão da reprodutibilidade, S_R , (ISO 3534-1) e precisão intermédia, algumas vezes designada S_{zi} , com i designando o número de factores que variaram (ISO 5725-3:1994). A repetibilidade S_r indica a variabilidade observada dentro do laboratório, ao longo de curto intervalo de tempo, usando um único operador, mesmo equipamento, etc. S_r pode ser avaliado dentro de um laboratório ou por estudos interlaboratoriais. O desvio padrão da reprodutibilidade interlaboratorial, S_R , para um método particular só pode ser estimado directamente por estudos interlaboratoriais; ele evidencia a variabilidade obtida quando diferentes laboratórios analisam a mesma amostra. A precisão intermédia está relacionada com a variação dos resultados observada

quando um ou mais factores, tais como tempo, equipamento e operador, são variados dentro de um laboratório; obtêm-se diferentes valores dependendo dos factores que se mantêm constantes. As estimativas de precisão intermédia são normalmente feitas intralaboratorialmente, mas podem também ser obtidas interlaboratorialmente. A precisão observada para um procedimento analítico é uma componente essencial da incerteza total, quer ela seja determinada por combinação de variâncias individuais ou pelo estudo do método completo em operação.

Tendência. A tendência de um método analítico é geralmente determinada pelo estudo de materiais de referência relevantes ou de ensaios fortificados. A determinação da tendência total, em relação aos valores de referência apropriados é importante no estabelecimento da **rastreabilidade [B.12]** relativamente a padrões reconhecidos (secção 3.2). As tendências podem ser expressas como recuperação analítica (quociente entre o valor observado e o valor esperado). Deve-se demonstrar que a tendência é desprezável ou compensada, mas em ambos os casos a incerteza associada com a determinação da tendência permanece uma componente essencial da incerteza total.

Linearidade. A linearidade é uma propriedade importante dos métodos, usada para fazer medições numa gama de concentrações. Pode-se determinar a linearidade da resposta a padrões puros e a amostras realistas. A linearidade não é, geralmente, quantificada mas é verificada por inspecção ou usando testes de significância para não linearidade. Não linearidade significativa é geralmente corrigida pelo uso de funções de calibração não linear ou eliminada por escolha de uma gama de operação mais restrita. Quaisquer desvios da linearidade que restem, são, regra geral, suficientemente cobertos pelas estimativas de precisão total, abrangendo várias concentrações, ou dentro das incertezas associadas à calibração (Anexo E.3).

Limite de detecção. Durante a validação do método, o limite de detecção é normalmente determinado apenas para estabelecer o extremo inferior do intervalo prático de operação do método. Apesar das incertezas perto do limite de detecção requererem avaliação cuidadosa e tratamento especial (Anexo F), o limite de detecção, qualquer que seja a forma como for determinado, não é de relevância directa para a estimativa da incerteza.

Robustez ou rigidez. Muitos protocolos de desenvolvimento ou validação de métodos exigem que a sensibilidade a determinados parâmetros seja averiguada directamente. Tal é, normalmente, feito por um teste “prévio de rigidez”, em que se observa o efeito de um ou mais parâmetros. Se são significativos (comparados com a precisão do teste de rigidez) conduz-se um estudo mais detalhado para, em conformidade, medir a amplitude do efeito e o tamanho do intervalo operativo permitido. A informação dos testes de rigidez permite, portanto, concluir sobre o efeito de parâmetros importantes.

Selectividade/especificidade. Apesar de definidos com pouca objectividade, ambos os termos estão relacionados com o modo com que cada método responde a um único analito. Estudos típicos de selectividade investigam os efeitos de possíveis interferentes, geralmente através da adição do potencial interferente tanto a brancos como a amostras fortificadas e observando a resposta. Os resultados são normalmente utilizados para demonstrar que os efeitos práticos não são significativos. Contudo, dado que os estudos medem directamente alterações da resposta, é possível usar esta informação para avaliar a incerteza associada a potenciais interferentes, para determinada gama de concentrações de interferente.

3.2. Estudos experimentais de desempenho do método

3.2.1. O “design” e a execução detalhada da validação do método, bem como os estudos de desempenho são cobertos exaustivamente adiante [H.7], não sendo aqui repetidos. Contudo, dado que os princípios fundamentais que afectam a relevância do estudo aplicado à estimativa da incerteza são pertinentes, são apresentados de seguida.

3.2.2. A *Representatividade* é essencial. Isto é, os estudos, devem ser, tanto quanto possível, ser conduzidos para fornecer um levantamento realista do número e da gama dos efeitos que ocorrem durante o uso normal do método, cobrindo gamas de concentração e tipos de amostras dentro do âmbito do método. Quando um factor tenha sido variado de forma representativa durante, por exemplo, o decurso de um teste de precisão, os efeitos desse factor surgem directamente na variância observada e não requerem estudo adicional, a não ser que se pretenda uma optimização adicional do método.

3.2.3. Neste contexto, *variação representativa* significa que um parâmetro de influência deverá assumir uma distribuição de valores apropriada à incerteza do parâmetro em causa. Para parâmetros contínuos, isto pode ser uma gama permitida de incerteza declarada; para factores descontínuos tais como a matriz da amostra, esta gama corresponde

à variedade de tipos permitidos ou encontrados no uso normal do método. Note-se que a representatividade se estende não só à gama dos valores, mas também à sua distribuição.

3.2.4. Ao seleccionar os factores para a variação, é importante assegurar que são variados, tanto quanto possível, os factores de maiores efeitos. Por exemplo, quando a variação de dia para dia (supostamente resultante de efeitos de recalibração) é substancial quando comparada com a repetibilidade, duas determinações em cada um de cinco dias fornecerão uma estimativa melhor da precisão intermédia do que cinco determinações em cada um de dois dias. Dez determinações singulares em dias diferentes serão ainda melhores, sujeitas a controlo suficiente, embora tal não dê informação adicional sobre a repetibilidade diária.

3.2.5. É geralmente mais fácil tratar dados obtidos de selecção aleatória que de variação sistemática. Por exemplo, experiências realizadas aleatoriamente no tempo, ao longo de um período suficiente, incluirão geralmente efeitos representativos de temperatura ambiental, enquanto que experiências conduzidas sistematicamente a intervalos de 24 horas podem estar sujeitas a tendência devido à variação regular da temperatura durante o dia de trabalho. As primeiras experiências necessitam apenas da avaliação do desvio padrão total, enquanto nas segundas é necessária uma avaliação da variação sistemática da temperatura ambiental, seguida de ajustamento que compense para a distribuição real das temperaturas. A variação aleatória é, no entanto, menos eficiente. Um pequeno número de estudos sistemáticos pode rapidamente estabelecer a dimensão de um efeito, enquanto que tipicamente são necessárias mais de 30 determinações para estabelecer uma contribuição de incerteza superior a 20% da exactidão relativa. Quando possível, é, portanto, preferível investigar sistematicamente pequenos números de efeitos maioritários.

3.2.6. Quando se sabe ou suspeita da interacção de factores, é importante garantir que o efeito de interacção é tomado em devida conta. Isto pode ser conseguido assegurando selecção aleatória de diferentes níveis dos parâmetros que interactivam, ou por cuidadoso e sistemático “design”, para obter tanto a variância como a covariância.

3.2.7. Ao conduzir estudos de tendências totais, é importante que os materiais e os valores de referência sejam relevantes para os materiais sob teste de rotina.

3.2.8. Qualquer estudo conduzido para investigar e testar a significância de um efeito deve ser suficientemente poderoso para detectar tais efeitos antes que eles se tornem de facto significativos.

3.3 Rastreabilidade

3.3.1. É importante poder comparar resultados de diferentes laboratórios, ou do mesmo laboratório em ocasiões diferentes, com confiança. Isto consegue-se assegurando que todos os laboratórios usam a mesma escala de medição, ou os mesmos “pontos de referência”. Em muitos casos tal é atingido através do estabelecimento de uma cadeia de calibrações conduzindo aos padrões primários nacionais ou internacionais, idealmente (para consistência a longo prazo) o Sistema Internacional (SI) de unidades de medida. Um exemplo familiar é o caso das balanças analíticas; cada balança é calibrada usando massas de referência que são elas próprias verificadas (em último caso) contra padrões nacionais e assim sucessivamente até ao quilograma padrão primário. Esta cadeia ininterrupta de comparações conduzindo a um valor de referência conhecido fornece a “rastreabilidade” em relação a um ponto de referência comum, garantindo que diferentes operadores estão a usar as mesmas unidades de medição. Em medições de rotina, a consistência entre um laboratório (ou tempo) e outro é fortemente auxiliada pelo estabelecimento de rastreabilidade para todas as medições intermédias relevantes usadas para obter o controlo do resultado da medição. Rastreabilidade é, portanto, um conceito importante em todos os domínios da medição.

3.3.2. Rastreabilidade é formalmente definida [H.4] como:

“A propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão, pela qual ele pode ser relacionado com determinadas referências, geralmente padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia ininterrupta de comparações, todas com incertezas associadas.”

A referência a incerteza surge por que o acordo entre laboratórios é limitado, em parte, por incertezas introduzidas na cadeia de rastreabilidade de cada laboratório. A rastreabilidade e a incerteza estão, portanto, intimamente relacionadas. A rastreabilidade fornece, pois, os meios para colocar todas as medições relacionadas, numa escala consistente de medições, enquanto a incerteza garante a “força” dos elos da cadeia e o acordo que se espera entre os laboratórios efectuando medições semelhantes.

3.3.3. Em geral, a incerteza de um resultado que é rastreável a uma referência particular, será a incerteza dessa referência juntamente com a

incerteza ao fazer essa medição relativa à referência.

3.3.4. A rastreabilidade do resultado de um procedimento analítico completo deve ser estabelecido pela combinação dos seguintes procedimentos:

- 1- Uso de padrões rastreáveis para calibrar o equipamento de medida
- 2- Pelo uso, ou pela comparação com os resultados de, um método primário
- 3- Usando uma substância pura como material de referência (MR)
- 4- Usando um material de referência certificado (MRC) de matriz apropriada
- 5- Usando um procedimento definido em detalhe e aceite.

Cada procedimento é descrito de seguida.

3.3.5. Calibração do equipamento de medida

Em todos os casos, a calibração do equipamento de medida usado deve ser rastreável a padrões apropriados. O passo da quantificação no procedimento analítico, é muitas vezes calibrado usando uma substância pura como material de referência, cujo valor é rastreável a SI. Esta prática fornece rastreabilidade dos resultados, a SI, para esta parte do procedimento. No entanto, também é necessário estabelecer rastreabilidade para os resultados das operações anteriores à quantificação, tais como a extracção e a purificação da amostra, com recurso a procedimentos adicionais.

3.3.6. Medições usando Métodos Prim Um método primário é normalmente descrito como:

“Um método primário de medição é um método com a mais elevada qualidade metrológica, cujo funcionamento é descrito completamente em termos de unidades SI e cujos resultados são aceites sem referência a padrões da mesma quantidade.”

O resultado de um método primário é normalmente rastreável directamente a SI e tem a incerteza mais baixa possível, relativamente a esta referência. Os métodos primários são normalmente implementados, exclusivamente pelos Institutos Nacionais de Medição e são raramente aplicados a trabalho de rotina ou calibrações. Quando aplicável, a rastreabilidade a resultados de um método primário é conseguida pela comparação directa dos resultados de medição, entre o método primário

e o método de calibração ou de trabalho.

3.3.7. Medições com Materiais de Referência (MR) de substâncias puras

A rastreabilidade pode ser demonstrada por medição de uma amostra composta de, ou contendo, uma quantidade conhecida de uma substância pura, MR. Isto pode ser atingido, por exemplo, por fortificação ou por adições-padrão. É, no entanto, sempre necessário avaliar a diferença da resposta do sistema de medição ao padrão usado e à amostra testada. Infelizmente, para muitas análises químicas e no caso particular de fortificação ou de adições-padrão, tanto a correção para a diferença na resposta como a sua incerteza podem ser elevadas. Assim e apesar de a rastreabilidade do resultado a unidades ser, em princípio, estabelecida, na prática, em qualquer caso à exceção dos mais simples, a incerteza do resultado pode ser inaceitavelmente elevada ou mesmo não quantificável. Se a incerteza não é quantificável, então não foi estabelecida rastreabilidade.

3.3.8. Medição de um Material de Referência Certificado (MRC)

A rastreabilidade pode ser demonstrada através da comparação dos resultados de medição numa matriz certificada MRC com o(s) valor(es) certificado(s). Este procedimento pode reduzir a incerteza em comparação com o uso de uma substância pura MR para a qual existe uma matriz apropriada MRC. Se o valor da MRC é rastreável a SI, então estas medições podem

fornecer rastreabilidade a unidades SI e a avaliação da incerteza utilizando materiais de referência é discutida na secção 7.5. Contudo, mesmo neste caso, a incerteza do resultado pode ser inaceitavelmente elevada ou mesmo não quantificável, particularmente se não há um bom acordo entre a composição da amostra e o material de referência.

3.3.9. Medição usando um procedimento aceite

Comparabilidade adequada, pode muitas vezes ser atingida, apenas através do uso de um procedimento definido aproximadamente e de aceitação generalizada. Tal procedimento é, normalmente, definido em termos dos parâmetros fornecidos; por exemplo um dado número de extracções, tamanho de partículas, *etc.* Os resultados da aplicação de tal procedimento são considerados rastreáveis quando os valores dos parâmetros fornecidos são rastreáveis, na forma usual, a referências identificadas. A incerteza dos resultados provém quer das incertezas dos parâmetros declaradamente fornecidos, quer dos efeitos de especificação incompleta e variabilidade de execução (secção 7.8.1). Quando se espera que os resultados de um método ou procedimento alternativo sejam comparáveis aos resultados do procedimento aceite, a rastreabilidade aos valores aceites é alcançada através da comparação dos resultados obtidos pelos procedimentos aceites e alternativos.

4. O Processo de Estimativa da Incerteza da Medição

4.1. A estimativa da incerteza é, em princípio, simples. Os parágrafos a seguir resumem as tarefas que têm que ser executadas de modo a obter uma estimativa da incerteza associada ao resultado de uma medição. Os capítulos seguintes fornecem orientação adicional aplicável em diferentes circunstâncias, relacionadas, particularmente, com o uso de informação de estudos de validação de métodos e com o uso de princípios formais de propagação de incerteza. Os passos envolvidos são os seguintes:

Passo 1. Especificação do mensurando

Escrever de forma clara o que se pretende medir, incluindo a relação entre o mensurando e as quantidades fornecidas (*e.g.* quantidades medidas, constantes, valores de referência da calibração, *etc.*) e das quais depende. Quando possível, tal inclui correções para efeitos sistemáticos conhecidos. A informação de especificação deve ser dada nos Procedimentos Operativos de Referência (português:POR/inglês:SOP) ou noutra descrição do método.

Passo 2. Identificação das fontes de incerteza

Listar as fontes possíveis de incerteza. Isto inclui fontes que contribuem para a incerteza dos parâmetros da relação especificada no passo 1, mas pode incluir outras fontes e deve incluir fontes resultantes de pressupostos de natureza química. Um procedimento geral para constituir uma lista estruturada é sugerido no Anexo D.

Passo 3. Quantificação dos componentes da incerteza

Medir ou estimar o tamanho da componente

de incerteza associada com cada fonte potencial de incerteza identificada. É, muitas vezes, possível estimar ou determinar uma só contribuição para a incerteza, associada a um certo número de fontes separadas. Também é importante tomar em consideração se a informação existente leva suficientemente em conta todas as fontes de incerteza e planejar cuidadosamente experiências e estudos adicionais de modo a garantir que todas as fontes de incerteza são devidamente contabilizadas.

Passo 4. Cálculo da incerteza combinada

A informação obtida no Passo 3 consistirá num certo número de contribuições quantificadas, para a incerteza total, quer elas sejam associadas com fontes individuais ou com efeitos combinados de várias fontes. As contribuições têm que ser expressa como desvios padrão e combinadas em conformidade com as devidas regras, para dar uma incerteza padrão combinada. Para obter a incerteza expandida, deve aplicar-se o factor de expansão adequado.

A Figura 1 mostra o processo, de forma esquemática.

4.2. Os capítulos seguintes facultam orientação para a execução de todos os passos listados acima e mostram como o processo pode ser simplificado, dependendo da informação disponível acerca do efeito combinado de um certo número de fontes.

FIGURA 1

5. Passo 1. Especificação do Mensurando

5.1. No contexto da estimativa da incerteza, “a especificação do mensurando” requer uma descrição clara e inequívoca do que vai ser medido e uma expressão quantitativa relacionando o valor do mensurando com os parâmetros de que depende. Estes parâmetros podem ser outros mensurandos, quantidades que não são medidas directamente, ou constantes. Deve igualmente ser claro se um passo de amostragem está incluído, ou não. Se estiver, a estimativa das incertezas associadas ao processo de amostragem tem que ser tomada em conta. Toda esta informação deve estar incluída no Procedimento Operativo de Referência (POR/SOP).

5.2. Nas medições analíticas, é particularmente importante distinguir entre medições com o objectivo de obtenção de resultados independentes do método usado e as que não têm esse objectivo. Estas últimas são muitas vezes referenciadas como *métodos empíricos*. Os exemplos a seguir apresentados acrescentarão esclarecimentos a este ponto.

EXEMPLOS:

1. Normalmente, espera-se dos métodos para a determinação de quantidade de níquel presente numa liga, que eles conduzam ao mesmo resultado, nas mesmas unidades, expressos em massa ou em fracção molar. Em princípio, qualquer efeito sistemático devido a tendência do método ou a matriz deveria ser corrigido, apesar de ser mais usual garantir que tal efeito é pequeno. Os resultados não deveriam necessitar que o método fosse mencionado, salvo para conhecimento. O método não é empírico.

2. As determinações de “gordura extractível” podem depender substancialmente das condições

de extracção especificadas. Uma vez que a “gordura extractível” é inteiramente dependente das condições escolhidas, o método é *empírico*. Não faz sentido considerar as correcções a tendências como inerentes ao método, dado que o mensurando é definido pelo método utilizado. Os resultados são, geralmente, expressos em relação ao método, não corrigidos para qualquer tendência intrínseca ao método. O método é considerado empírico.

3. Nas circunstâncias em que o substracto, ou matriz, têm efeitos elevados e imprevisíveis, um procedimento é muitas vezes desenvolvido com a única intenção de atingir comparabilidade entre laboratórios medindo o mesmo material. O procedimento poderá ser adoptado como um método local, nacional ou internacional, no qual decisões comerciais ou outras podem assentar, sem intenção de obter uma medida absoluta da verdadeira quantidade de analito presente. Correcções de tendência ou de efeito de matriz são ignoradas por convenção (tenham ou não sido minimizados no desenvolvimento do método). Os resultados são normalmente reportados sem correcção de matriz ou de tendência. O método é considerado empírico.

5.3. A distinção entre métodos empíricos e não empíricos (algumas vezes chamados *racionais*) é importante, na medida em que afecta a estimativa da incerteza. Nos exemplos 2 e 3, acima, devido às convenções usadas, as incertezas associadas com alguns efeitos elevados, não são relevantes no uso normal. Devida consideração deverá ser dada ao facto de os resultados serem ou não dependentes do método usado e só os efeitos relevantes para o resultado devem ser incluídos na estimativa da incerteza.

6. Passo 2. Identificação da Fontes de Incerteza

6.1. Deve ser constituída uma lista compreensiva de fontes de incerteza relevantes. Nessa fase, não são necessárias preocupações quanto à quantificação das componentes individuais; o objectivo é o de completa clareza quanto ao que deverá ser tomado em consideração. No Passo 3, tratar-se-á da melhor maneira de tratar cada fonte.

6.2. Ao formar a lista de fontes de incerteza, é geralmente conveniente começar com a expressão básica usada para calcular o mensurando a partir dos valores intermédios. Todos os parâmetros nesta expressão podem ter uma incerteza associada com o seu valor e são, portanto, fontes potenciais de incerteza. Adicionalmente, pode haver outros parâmetros que não aparecem explicitamente na expressão usada para calcular o valor do mensurando, mas que, no entanto, afectam os resultados das medições, por exemplo tempo de extracção e temperatura. Estas são também fontes potenciais de incerteza. Todas estas fontes devem ser incluídas. O Anexo C (Incertezas do Processo Analítico) contém informação adicional.

6.3. O diagrama de causa e efeito, descrito no Anexo D, é uma forma muito conveniente de listar as fontes de incerteza, mostrando como se relacionam entre si e indicando a respectiva influência na incerteza do resultado. Também ajuda a evitar dupla contagem das fontes. Apesar de a lista de fontes de incerteza poder ser preparada de outras formas, o diagrama de causa e efeito é usado em todos os exemplos do anexo A. O Anexo D (Análise das fontes de incerteza) contém informação adicional.

6.4. Uma vez concluída a lista de fontes de incerteza, os seus efeitos podem, em princípio, ser representados por um modelo formal de medição, em que cada efeito é associado com um parâmetro ou variável da equação. A equação forma então um modelo completo do processo de medição, em termos de todos os factores individuais que afectam o resultado. Esta função pode ser muito complexa e pode não ser possível explicitá-la. Quando possível, deve ser feito, dado que a forma da expressão determinará geralmente o método de combinar as contribuições individuais da incerteza.

6.5. Pode também ser útil considerar um processo de medição como uma série de operações discretas (algumas vezes designadas *operações unitárias*), cada uma das quais pode ser avaliada separadamente para obter estimativas das incerteza com elas associadas.

6.6. Na prática, é mais usual, na medição analítica, considerar incertezas associadas a elementos do desempenho total do método, tais como a precisão observável e tendências medidas com respeito a materiais de referência apropriados. Estas contribuições formam, geralmente, as contribuições dominantes para a estimativa da incerteza e são melhor modeladas como efeitos separados sobre o resultado. É, então necessário avaliar outras contribuições possíveis, apenas para verificar a sua significância, quantificando apenas as que são significativas. Na Secção 7.2.1.encontra-se maior orientação nesta aproximação, que se aplica, particularmente, ao uso de dados da validação do método.

6.7. Fontes típicas de incerteza, são:

Amostragem

Quando a amostragem, no laboratório ou no exterior, faz parte do procedimento especificado, efeitos como variações aleatórias entre diferentes amostras e qualquer potencial tendência na amostragem, dão origem a componentes de incerteza que afectam o resultado.

Condições de Armazenamento

Quando os itens a testar são armazenados durante algum tempo antes de serem analisados, as condições de conservação podem afectar o s resultados. A duração do armazenamento assim como as condições durante esse período devem ser consideradas como fontes de incerteza.

Efeitos instrumentais

Os efeitos instrumentais podem, por exemplo, incluir os limites de exactidão da calibração de uma balança analítica; um controlador de temperatura que difere das especificações; um auto-analisador afectado por contaminações de amostras anteriores.

Pureza de reagentes

A concentração de uma solução preparada volumetricamente não será conhecida exactamente, mesmo que a matéria-prima tenha sido analisada, pois haverá alguma incerteza associada a essa análise. Muitos corantes orgânicos, por exemplo, não são 100% puros e não podem conter isómeros nem sais inorgânicos. A pureza dessas substâncias é geralmente declarada pelos fabricantes como sendo *não inferior a* um certo valor. Quaisquer suposições acerca do grau de pureza introduz um elemento de incerteza.

Estequiometria pressuposta

Ao assumir que num dado processo analítico é seguida uma certa estequiometria de reacção,

pode ser necessário ponderar afastamentos dessa estequiometria, assim como reacções incompletas ou secundárias.

Condições de medição

O material de vidro, por exemplo, pode ter sido calibrado a uma temperatura diferente da temperatura ambiente a que é utilizado. Grandes efeitos de temperatura devem ser corrigidos, mas restam incertezas associadas à temperatura dos líquidos e do material de vidro, que devem ser tomadas em conta. De forma análoga, a humidade pode ser importante se os materiais são sensíveis a variações de humidade que possam ocorrer.

Efeitos de amostra

A recuperação de um analito de uma matriz complexa, pode ser afectada pela composição da matriz. A especiação do analito pode aumentar este efeito. A estabilidade da amostra/analito pode alterar-se durante análise devido a efeitos térmicos ou fotolíticos.

Quando uma amostra fortificada é usado para avaliar a recuperação, a recuperação de analito pode ser diferente entre amostra e amostra fortificada, introduzindo incerteza que requer avaliação.

Efeitos computacionais

A selecção do modelo de calibração, usando, por exemplo, uma calibração linear numa resposta não linear, conduz a ajuste deficiente e maior incerteza.

Arredondamentos e aproximações podem conduzir a falta de rigor do resultado final. Dada a sua imprevisibilidade, pode ser necessário compensação de incerteza.

Correcção do branco

Há incerteza tanto no valor como na adequação da correcção do branco, o que é particularmente importante em análise vestigiária.

Efeitos de operador

Possibilidade de medir numa escala valores consistentemente altos ou baixos. Possibilidade de interpretação diferente do método.

Efeitos aleatórios

Efeitos aleatórios contribuem para a incerteza em todas as determinações. Esta contribuição é fundamental e deverá ser, obviamente, tomada em consideração.

NOTA: Estas fontes não são necessariamente independentes.

7. Passo 3. Quantificação da Incerteza

7.1 Introdução

7.1.1. Uma vez identificadas as fontes de incerteza tal como explicado no Passo 2 (Capítulo 6), o passo seguinte é a quantificação da incerteza resultante dessas fontes, o que pode ser feito por:

Avaliação da incerteza proveniente de cada fonte individual seguida da sua combinação, tal como descrito no Capítulo 8. Os exemplos A1 a A3 ilustram o procedimento.

ou

Determinação directa da contribuição combinada de todas ou algumas fontes para a incerteza do resultado usando informação sobre o desempenho do método. Os exemplos A4 a A6 representam aplicações do procedimento.

Na prática, uma combinação de ambas é, geralmente, necessária e conveniente.

7.1.2. Qualquer que seja a aproximação usada, a maior parte da informação necessária para avaliar a incerteza, provavelmente já existe disponível dos resultados dos estudos de validação, de QA/QC (Quality Assurance = Garantia de Qualidade/Quality Control = Controlo de Qualidade) e de outro trabalho experimental que tenha sido conduzido para testar o desempenho do método. No entanto, podem não existir dados para avaliar a incerteza de todas as fontes e pode ser necessário conduzir mais trabalho tal como descrito nas secções 7.10. e 7.14.

7.2 Procedimento para avaliação da incerteza

7.2.1. O procedimento usado para avaliar a incerteza total depende da informação disponível sobre o desempenho do método. As etapas envolvidas no desenvolvimento do procedimento são

- **Confronto dos requisitos de informação com a disponível**

Primeiro, a lista de fontes de incerteza deve ser examinada para ver quais as fontes de incerteza contabilizadas pelos dados existentes, por variação explícita ou implícita no decurso das experiências com o método total. Estas fontes devem ser conferidas com a lista preparada no Passo 2 e alguma fonte em falta deve ser anotada para que fique registado quais as contribuições para a incerteza que foram incluídas.

- **Plano de obtenção da informação em falta**

Para as fontes de incerteza não cobertas adequadamente pela informação existente, deve-se procurar informação adicional na literatura ou em documentação tal como, certificados, especificações de equipamento, *etc.*, ou planear experiências para obter a necessária informação. As experiências adicionais podem tomar a forma de estudos específicos de uma única contribuição para a incerteza, ou os usuais estudos de desempenho do método conduzidos para garantir variação representativa de factores importantes.

7.2.2. É importante reconhecer que nem todas as componentes terão uma contribuição significativa para a incerteza combinada; de facto, na prática, é provável que só um pequeno número a tenha. A não ser que haja um elevado número de fontes, as componentes com valor inferior a um terço da maior, não precisam ser avaliadas em detalhe. Deve-se fazer uma estimativa preliminar da contribuição de cada componente ou combinação de componentes para a incerteza a fim eliminar as que não são significativas

7.2.3. As secções a seguir fornecem orientação sobre os procedimentos a adoptar, dependendo da informação disponível e da necessária. Na secção 7.3. discute-se brevemente a avaliação da incerteza unicamente para as fontes individuais de incerteza. Isto pode ser necessário para todas, ou para muito poucas das fontes identificadas, dependendo da informação disponível e é, conseqüentemente, também tratado nas secções seguintes. As secções 7.5. a 7.9. descrevem a avaliação da incerteza numa variedade de circunstâncias. A secção 7.5. aplica-se a materiais de referência semelhantes. A Secção 7.6. cobre o uso de dados de estudos colaborativos e 7.7. o de dados de validação de métodos internos. A Secção 7.8. descreve considerações especiais para métodos empíricos e 7.9. cobre os métodos ad-hoc. Os métodos para quantificar componentes individuais de incerteza, incluindo estudos experimentais, documentação, modelação e avaliação profissional, são cobertos em maior detalhe nas secções 7.10. a 7.14. A Secção 7.15. cobre o tratamento de tendências conhecidas na avaliação da incerteza.

7.3. Relevância de estudos prévios

7.3.1. Quando as estimativas de incerteza são baseadas, pelo menos em parte, em estudos prévios do desempenho do método, é necessário demonstrar a validade da aplicação desses resultados. Tipicamente isso consiste em:

- Demonstração de que uma precisão comparável à obtida previamente pode ser conseguida.
- Demonstração de que o uso de dados com tendência obtidos previamente, é justificada, geralmente através da determinação de tendência em materiais de referência relevantes (ver, por exemplo, Guia ISO 33 [H.8]), por estudos de fortificação apropriados, ou por desempenho satisfatório em esquemas de competência relevantes, ou outras comparações interlaboratoriais.
- Continuação de desempenho dentro do controlo estatístico, evidenciado por QC regular de resultados de amostras e pela implementação de procedimentos de garantia de qualidade analítica eficazes.

7.3.2. Quando são observadas as condições acima e o método é operado dentro do seu âmbito e campo de aplicação, é, normalmente, aceitável que se apliquem dados de estudos prévios (incluindo estudos de validação) directamente às estimativas de incerteza no laboratório em questão.

7.4. Avaliação da incerteza a partir da quantificação das componentes individuais

7.4.1. Em alguns casos, particularmente quando não há ou há pouca informação sobre o desempenho do método, o procedimento mais adequado pode ser a avaliação de cada componente de incerteza separadamente.

7.4.2. O procedimento geral usado na combinação das componentes individuais consiste em preparar um modelo quantitativo detalhado do procedimento experimental (cf. secções 5. e 6., especialmente 6.4.), avaliar as incertezas padrão associadas com os parâmetros individuais e combiná-los usando a lei de propagação de incertezas tal como descrito na Secção 8.

7.4.3. Em prol da clareza, orientação detalhada sobre a avaliação das contribuições individuais

por meios experimentais e outros, é transferida para as secções 7.10. e 7.14. Exemplos A1 a A3, no Anexo A fornecem ilustração detalhada do procedimento. Orientação exaustiva sobre a aplicação deste procedimento está também acessível no *Guia ISO* [H.2].

7.5. Materiais de referência certificados semelhantes

7.5.1. As medições com materiais de referência certificados são conduzidas normalmente como parte da validação ou re-validação do método, constituindo efectivamente uma calibração de todo o procedimento de medição com uma referência rastreável. Como este procedimento fornece informação sobre o efeito combinado de muitas das fontes potenciais de incerteza, faculta uma boa base para a avaliação da incerteza. Na Secção 7.7.4. são dados mais detalhes.

NOTA: O Guia ISO 33 [H.8] dá conta do uso de materiais de referência na verificação do desempenho do método.

7.6. Estimativa da incerteza usando informações prévias de desenvolvimento de métodos colaborativos e de estudos de validação

7.6.1. Um estudo colaborativo conduzido para validar um método publicado, por exemplo de acordo com o protocolo AOAC/IUPAC [H.9] ou o padrão ISO 5725 [H.10], é uma fonte de informação valiosa para suportar uma estimativa de incerteza. Os dados incluem, tradicionalmente, estimativas de reprodutibilidade de desvio-padrão, S_R , para vários níveis de resposta, uma estimativa linear da dependência de S_R com o nível de resposta e pode incluir uma estimativa de tendência baseada em estudos de Materiais de Referência Certificados (MRC). A forma como estes dados podem ser usados depende dos factores tomados em consideração quando o estudo foi conduzido. Durante a etapa de confronto indicada acima (Secção 7.2.), é necessário identificar quaisquer fontes de incerteza não cobertas pelos dados do estudo colaborativo. As fontes que podem requerer consideração particular são:

- Amostragem. Os estudos colaborativos raramente incluem um passo de amostragem. Se o método usado internamente envolve sub-amostragem, ou o mensurando (ver Especificação) está a estimar uma propriedade global de uma pequena amostra, então os efeitos de amostragem devem ser investigados e os seus efeitos incluídos.
- Pré-tratamento. Na maioria dos estudos, as amostras são homogeneizadas e podem, adicionalmente, ser estabilizadas antes de distribuição. Pode ser necessário investigar e adicionar os efeitos dos procedimentos do pré-tratamento particular usado internamente.
- Tendência do método. A tendência do método é muitas vezes examinada antes ou durante um estudo interlaboratorial, por comparação, quando possível, com métodos ou materiais de referência. Nos casos em que a tendência, a incerteza dos valores de referência usados e a precisão associada com a verificação da tendência, são todas pequenas comparadas com SR , não há necessidade de compensação adicional para a incerteza da tendência.
- Variação das condições. Os laboratórios que participam num estudo podem tender para as médias das gamas de condições experimentais permitidas, resultando numa subestimação da gama de resultados possíveis dentro da definição do método. Nos casos em que tais efeitos tenham sido investigados, e a conclusão tenha sido da sua insignificância ao longo de toda a gama permitida, não será necessária mais folga.
- Alterações de matriz da amostra. É necessário considerar a incerteza resultante das composições da matriz ou de níveis de interferentes fora da gama coberta pelo estudo.

7.6.2. Cada fonte significativa de incerteza não coberta pelos dados de um estudo colaborativo deve ser avaliada na forma de uma incerteza padrão e combinada com o desvio padrão da reprodutibilidade S_R da forma usual (Secção 8.).

7.6.3. Para os métodos que operam dentro do âmbito previamente definido, quando o passo de verificação das fontes de incerteza mostra que todas elas foram incluídas no estudo de validação ou quando as contribuições de algumas fontes remanescentes, tais como as descritas na Secção 7.6.1., provaram ser desprezáveis, então o desvio padrão da reprodutibilidade S_R , ajustado à concentração,

caso necessário, pode ser usada como incerteza padrão combinada.

7.6.4. O uso deste procedimento é mostrado no exemplo A6 (Anexo A).

7.7. Estimativa da incerteza usando estudos de desenvolvimento e validação interna

7.7.1. Os estudos de desenvolvimento e validação interna consistem fundamentalmente na determinação dos parâmetros de desempenho do método indicados na Secção 3.1.3. A estimativa de incertezas a partir destes parâmetros utiliza:

- As melhores estimativas de precisão total disponíveis.
- A melhor estimativa de tendência total e da sua incerteza.
- Quantificação de alguma incerteza associada com efeitos incompletamente contabilizados nos estudos de desempenho total acima.

Estudo de precisão

7.7.2. A precisão deve ser estimada, tanto quanto possível ao longo de um certo período e escolhido de forma a abranger variação natural de todos os factores que afectam o resultado. Isto pode ser obtido através de:

- Desvio padrão dos resultados de uma amostra típica analisada várias vezes num certo período de tempo, usando diferentes analistas e equipamento, sempre que possível (os resultados de medições em amostras para CQ podem fornecer esta informação).
- Desvio padrão obtido de análises replicadas executadas em cada uma das várias amostras.

Nota: Replicados devem ser efectuados a tempos diferentes para obter estimativas de precisão intermédia ; replicação dentro de um lote apenas fornece estimativa da repetibilidade.

- *Design* experimental multifactorial, analisado por ANOVA para fornecer estimativas separadas de variância para cada factor.

7.7.3. Note-se que a precisão varia frequentemente de forma significativa com o nível da resposta. Por exemplo, o desvio padrão observado aumenta muitas vezes significativamente e sistematicamente com a concentração do analito. Em tais casos, a estimativa da incerteza deveria ser ajustada para incluir a precisão aplicável ao resultado particular. Anexo E.4 dá indicações adicionais sobre a forma de manipular contribuições para a incerteza dependentes do nível de resposta.

Estudo de tendência

7.7.4. A tendência total é melhor avaliada por análise repetida de um CRM relevante, usando o processo de medição completo. Quando isso é feito e a tendência não se revela significativa, a incerteza associada com a tendência é simplesmente a combinação da incerteza padrão sobre o valor do CRM com o desvio padrão associado com a tendência.

Nota: Estimativa de tendência desta forma, combina tendência no desempenho do laboratório com qualquer tendência intrínseco ao método em uso. Considerações especiais podem ter lugar quando o método em uso é empírico; ver Secção 7.8.1

- Quando o material de referência só é aproximadamente representativo do material em teste, factores adicionais devem ser tomados em consideração, incluindo (conforme for apropriado) diferenças na composição e homogeneidade; os materiais de referência são frequentemente mais homogêneos que as amostras-teste. Estimativas baseadas em julgamento profissional devem ser utilizadas, se necessário, para atribuir estas incertezas (Secção 7.14)
- Quaisquer efeitos provenientes de diferentes concentrações de analito; por exemplo, não é fora do comum encontrar perdas por extracção diferentes a níveis altos e baixos de analito.

7.7.5. A tendência de um método em estudo também pode ser determinada por comparação dos resultados com os de um método de referência. Se os resultados mostram que a tendência não é significativa estatisticamente, a incerteza padrão é a do método de referência (se aplicável; Secção 7.8.1.), combinada com a incerteza associada com a diferença medida entre métodos. A última contribuição para a incerteza é dada pelo termo do desvio padrão usado no teste de significância aplicado para

decidir se a diferença é estatisticamente significativa, tal como explicado no exemplo a seguir.

EXEMPLO:

Um método (método 1) para determinar a concentração de Selénio é comparado com um método de referência (método 2). Os resultados (em mg kg⁻¹) de cada método são os seguintes:

	\bar{X}	s	n
Método 1	5,40	1,47	5
Método 2	4,76	2,75	5

Os desvios-padrão são combinados para darem um desvio-padrão ponderado S_c

$$S_c = \sqrt{\frac{1,47^2 \times (5-1) + 2,75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2,205$$

e o valor correspondente de t , é:

$$t = \frac{(5,40 - 4,76)}{2,205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0,64}{1,4} = 0,46$$

t_{crit} é 2,3 para 8 graus de liberdade, portanto não há diferença significativa entre as médias de cada resultado dos dois métodos. Contudo, a diferença (0,64) é comparada com um desvio padrão de 1,4 ou maior. Este valor de 1,4 é o desvio-padrão associado com a diferença e representa, em conformidade, a contribuição relevante para a incerteza associada com a tendência medida.

7.7.6 A tendência total também pode ser avaliada pela adição de analito a um material previamente estudado. Aplicam-se as mesmas considerações que para materiais de referência (acima). Adicionalmente, o comportamento diferencial do material adicionado e do material originalmente na amostra deve ser tomado em consideração e devidamente contabilizado, o que pode ser feito com base e m:

- Estudos de distribuição de tendência observada para uma gama de matrizes e de níveis de analito adicionado.
- Comparação do resultado observado num material de referência com o da recuperação de analito adicionado no mesmo material de referência.

- Julgamento na base de materiais específicos com comportamento extremo conhecido. Por exemplo, tecido de ostra, um material marinho de referência comum, é bem conhecido pela tendência para, na digestão de sais de cálcio, coprecipitar alguns elementos, podendo fornecer do “pior caso” de recuperação em que se pode basear uma estimativa de incerteza (ex: Tratando o pior caso como um extremo de uma distribuição rectangular ou triangular).
- Julgamento com base em experiência anterior.

7.7.7. A tendência pode também ser estimada pela comparação de um método particular com um valor determinado pelo método de adição-padrão, em que quantidades conhecidas de analito são adicionadas ao material-teste e a correcta concentração em analito é obtida por extrapolação. A incerteza associada com a tendência é então normalmente dominada pelas incertezas associadas com a extrapolação, combinada (quando apropriado) com quaisquer contribuições significativas associadas à preparação e adição da solução-mãe.

NOTA: Para ser directamente relevante, as adições devem ser feitas à amostra original, em vez de extractos preparados.

7.7.8. É um requisito geral do Guia ISO que devem ser aplicadas correcções a todos os efeitos sistemáticos reconhecidos e significativos. Quando se aplica correcção para incluir uma tendência total significativa, a incerteza associada com a tendência é estimada como no parágrafo 7.7.5. onde se descreve o caso de tendência não significativa.

7.7.9. Quando a tendência não é significativa, mas é, no entanto desprezada em termos práticos, é necessária acção especial (Secção 7.15).

Factores adicionais

7.7.10. Os efeitos de alguns factores remanescentes devem ser estimados separadamente, quer por variação experimental quer previsão teórica. A incerteza associada com tais factores deve ser estimada, registada e combinada normalmente com outras contribuições.

7.7.11. Quando o efeito destes factores remanescentes é demonstradamente desprezável comparado com a precisão do estudo (isto é,

estatisticamente não significativa), é recomendado que uma contribuição da incerteza igual ao desvio-padrão associado com o teste de significância relevante seja associada com esse factor.

EXEMPLO

O efeito de uma hora de variação no tempo de extracção permitido é investigado pelo teste t em cinco determinações na mesma amostra, para o tempo de extracção normal e outras cinco para esse tempo reduzido de uma hora. As médias e os desvios-padrão (em mg l^{-1}) foram: Tempo de referência: média 1,8; desvio-padrão 0,21; Tempo alternativo: média 1,7; desvio-padrão 0,17. Um teste t usa a variância ponderada de

$$\frac{(5-1) \times 0,21^2 + (5-1) \times 0,17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0,037$$

para obter

$$t = \frac{(1,8 - 1,7)}{\sqrt{0,037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = 0,82$$

Isto não é significativo comparado com $t_{\text{crit}} = 2,3$. Mas note-se que a diferença (0,1) é comparada com um termo de desvio-padrão de

$\sqrt{0,037 \times (1/5 + 1/5)} = 0,12$. Este valor é uma contribuição para a incerteza associada com o efeito da variação permitida no tempo de extracção.

7.7.12. Quando um efeito é detectado e é estatisticamente significativo, mas permanece suficientemente baixo para que, na prática, se possa desprezar, deve-se aplicar o estabelecido na Secção 7.15.

7.8. Avaliação de incerteza para métodos empíricos

7.8.1. Um “método empírico” é um método acordado para medição comparativa dentro de um campo particular de aplicação onde o mensurando depende caracteristicamente do método em uso. O método define o mensurando em conformidade. Os exemplos incluem métodos para metais lixiviáveis em cerâmicas e fibras dietéticas em alimentos (ver também a

Secção 5.2 e o exemplo A5).

7.8.2. Quando um método deste tipo está em uso dentro de um determinado domínio de aplicação, a tendência associada ao método é zero por definição. Nestas circunstâncias, a estimativa da incerteza só necessita de ser relacionada com o desempenho do laboratório e não deve contar adicionalmente para a tendência intrínseca ao método. Isto tem as seguintes implicações.

7.8.3. Investigações sobre materiais de referência, quer para demonstrar tendência quer para a medir, devem ser conduzidas usando materiais de referência certificados mediante o método em causa, ou para os quais existe, para comparação, um valor obtido com o método em causa.

7.8.4. Quando não existem materiais assim caracterizados, o controlo total de tendência está associado ao controlo de parâmetros do método que afectam o resultado, tipicamente factores tais como tempos, temperaturas, massas, volumes, *etc.* A incerteza associada com estes factores deve ser avaliada para cada um e quantificada ou demonstrada não significativa (Exemplo A6).

7.8.5. Os métodos empíricos são normalmente sujeitos a estudos colaborativos e, portanto, a incerteza pode ser avaliada como descrito na Secção 7.6

7.9. Avaliação de incerteza para métodos ad-hoc

7.9.1. Os métodos ad-hoc são métodos estabelecidos para conduzir estudos exploratórios a curto-prazo, ou para uma rápida avaliação de materiais-teste. Tais métodos são tipicamente baseados em métodos de referência, ou em métodos internos bem estabelecidos, mas são adaptados substancialmente (por exemplo para estudar um analito diferente) e, geralmente, não justificam estudos de validação formais para o material particular em questão.

7.9.2. Dada a limitação de esforço para estabelecer as contribuições relevantes de incerteza, é necessário confiar largamente no desempenho conhecido de sistemas relacionados ou blocos dentro destes sistemas. A estimativa de incerteza deve ser, portanto baseada no desempenho conhecido num sistema

ou em sistemas relacionados. Esta informação sobre o desempenho deve ser apoiada em qualquer estudo necessário para estabelecer a relevância da informação. As recomendações a seguir assumem que tal sistema existe e que foi examinado suficientemente para obter uma estimativa fidedigna da incerteza, ou que o método consiste em blocos de outros métodos e que a incerteza foi estabelecida previamente para estes blocos.

7.9.3. No mínimo, é essencial que uma estimativa da tendência total e uma indicação de precisão esteja disponível para o método em questão. A tendência, idealmente deve ser medida em relação a um material de referência, mas na prática, é mais vulgarmente obtida da recuperação de fortificação. Então, aplicam-se as considerações da Secção 7.7.4., excepto para o facto de recuperações de fortificações deverem ser comparadas com as observadas em sistemas relacionados para estabelecer a relevância dos estudos prévios para o método ad-hoc em questão. A tendência total observada para o método ad-hoc, nos materiais em teste, deve ser comparável à observada para o sistema relacionado, dentro dos requisitos do estudo.

7.9.4. Uma experiência de precisão consiste, no mínimo, numa análise em duplicado. Contudo, recomenda-se que se executem tantas réplicas quantas seja prático. A precisão deve ser comparada com a do sistema relacionado; o desvio-padrão para o método ad-hoc deve ser comparável.

NOTA Recomenda-se que a precisão seja baseada em inspecção. Testes estatísticos de significância (ex: um teste F) com um pequeno número de replicados não serão geralmente de confiança e tendem a conduzir à conclusão de que “não há diferença significativa” simplesmente pela baixa capacidade do teste.

7.9.5. Quando as condições acima são observadas inequivocamente, a estimativa de incerteza para o sistema relacionado pode ser aplicada directamente aos resultados obtidos pelo método ad-hoc, fazendo os ajustes adequados à dependência da concentração e outros factores conhecidos.

7.10. Quantificação de componentes individuais

7.10.1. É quase sempre necessário considerar individualmente algumas fontes de incerteza. Nalguns casos, isto só é necessário para um pequeno número de fontes; noutros, particularmente quando pouco ou nada existe sobre desempenho do método, cada uma das fontes tem que ser estudada separadamente (ver exemplos 1,2 e 3 no Anexo). Há vários métodos gerais para estabelecer as componentes individuais da incerteza:

- Variação experimental das variáveis
- De informação existente, como sejam certificados de medição e de calibração
- A partir de modelos de princípios teóricos
- Usando julgamento baseado na experiência ou em informação proveniente de modelação de convenções

Estes métodos diferentes são brevemente discutidos a seguir.

7.11. Estimativa experimental de contribuições individuais de incerteza

7.11.1. É muitas vezes possível e prático obter estimativas de contribuições incertas a partir de estudos experimentais específicos para parâmetros individuais.

7.11.2. A incerteza padrão resultante de efeitos aleatórios é muitas vezes medida de experiências de repetibilidade e é quantificada em termos de desvio-padrão dos valores medidos. Na prática, não é necessário considerar mais do que cerca de quinze replicados, a não ser que seja pedida maior precisão.

7.11.3. Outras experiências típicas incluem:

Estudo do efeito no resultado, da variação de um único parâmetro. Isto é particularmente apropriado no caso de parâmetros contínuos, controláveis, independentes de outros efeitos, tais como tempo e temperatura. A velocidade de variação do resultado com a variação do parâmetro pode ser obtida dos dados experimentais. Isto é então combinado directamente com a incerteza do parâmetro para obter a contribuição relevante para a incerteza.

NOTA: A alteração do parâmetro deve ser suficiente para mudar substancialmente o resultado, comparativamente com a precisão disponível para o estudo (ex:

cinco vezes o desvio padrão de medições replicadas).

Estudos de robustez, examinando sistematicamente a significância de alterações moderadas nos parâmetros. Isto é particularmente apropriado para rápida identificação dos efeitos significativos, e vulgarmente usado para optimização do método. O método pode ser aplicado no caso de efeitos discretos, tais como alteração da matriz, ou pequenas alterações de configuração do equipamento, que têm efeitos imprevisíveis no resultado. Quando se verifica que um factor não é significativo, a incerteza associada é (pelo menos na estimativa inicial) a obtida do teste de robustez.

Análise multifactorial experimental sistemática dirigida à estimativa dos efeitos dos factores e interacções. Tais estudos são particularmente úteis quando está envolvida uma variável categórica. Uma variável categórica é uma variável em que o valor da variável não está relacionado com a dimensão do efeito; o número de laboratórios num estudo, os nomes dos analistas, ou tipos de amostras, são exemplos de variáveis categóricas. Por exemplo, o efeito de mudanças do tipo de matriz (dentro do âmbito expresso de um método) pode ser estimado a partir de estudos de recuperação conduzidos num estudo multi-matriz replicado. Uma análise de variância forneceria então intra- e inter-matriz componentes da variância para a recuperação analítica conservada. A componente da variância inter-matriz forneceria a incerteza-padrão associada com a variação da matriz.

7.12 Estimativa baseada em outros resultados ou informação

7.12.1. É muitas vezes possível estimar algumas das incertezas-padrão usando qualquer informação relevante existente sobre a incerteza da quantidade em causa. Os parágrafos a seguir sugerem algumas fontes de informação.

7.12.2. Esquemas de testes de competência . Os resultados da participação de um laboratório em esquemas PT podem ser usados como confirmação da incerteza avaliada, dado que a incerteza deve ser compatível com a dispersão dos resultados obtida por esse laboratório numa série de testes de competência . Além disso, no caso especial em que

as composições das amostras usadas no esquema cobrem toda a gama normalmente usada em rotina

os valores atribuídos em cada teste são rastreáveis aos valores de referência apropriados, e

a incerteza do valor atribuído é pequena comparada com a dispersão observada para os resultados

a dispersão das diferenças entre os valores reportados e o valores atribuídos obtidos em testes repetidos fornece a base para uma boa estimativa da incerteza proveniente dessas partes do processo de medição, dentro do âmbito do esquema. Por exemplo, para um esquema operando com materiais e níveis de analito semelhantes, o desvio-padrão das diferenças daria a incerteza-padrão. Por consequência, desvios sistemáticos de valores atribuídos rastreáveis e de quaisquer outras fontes de incerteza (tais como as apontadas na Secção 7.6.1.) também devem ser tomados em consideração.

7.12.3. Dados de Garantia de Qualidade(QA).

Tal como apontado previamente é necessário assegurar que são atingidos os critérios de qualidade estabelecidos em procedimentos operativos normais e que medições em amostras para QA mostram que os critérios continuam a ser observados. Quando são usados materiais de referência em verificações QA, a Secção 7.5 mostra como os dados podem ser usados para avaliar a incerteza. Quando são usados quaisquer outros materiais estáveis, os dados de QA fornecem uma estimativa de precisão intermédia (Secção 7.7.2.). Os dados de QA também constituem uma verificação contínua do valor reportado para a incerteza. Claramente, a incerteza combinada resultante de efeitos aleatórios não pode ser menor que o desvio-padrão das medições de QA.

7.12.4. Informação dos fornecedores. Para muitas fontes de incerteza, certificados de calibração ou catálogos de fornecedores facultam informação. Por exemplo, a tolerância de material de vidro volumétrico pode ser obtida dos catálogos dos fabricantes ou de um certificado de calibração relativo a um item particular no decurso da sua utilização.

7.13. Modelar a partir de princípios teóricos

7.13.1. Em muitos casos, teoria física bem estabelecida fornece bons modelos para os efeitos nos resultados. Por exemplo, efeitos de temperatura em volumes e densidades são bem compreendidos. Nestes casos, as incertezas

podem ser calculadas ou estimadas a partir da forma da relação usando os métodos de propagação da incerteza descritos na Secção 8.

7.13.2. Noutras circunstâncias, pode ser necessário usar modelos teóricos aproximados combinados com dados experimentais. Por exemplo, quando uma medição analítica depende de uma reacção de derivatização que evolui com o tempo, pode ser necessário avaliar as incertezas associadas com o tempo. Isto pode ser feito por simples variação do tempo decorrido. Contudo, pode ser melhor estabelecer um modelo aproximado da velocidade a partir de breves estudos experimentais da cinética da derivatização perto das concentrações de interesse e avaliar a incerteza a partir da velocidade da mudança num dado tempo.

7.14. Estimativa baseada no julgamento

7.14.1. A avaliação da incerteza não é nem uma tarefa de rotina nem meramente matemática; depende do conhecimento detalhado da natureza do mensurando e do método de medição e procedimento utilizados. A qualidade e utilidade da incerteza adiantada para o resultado de uma medição depende, portanto, da compreensão, da análise crítica e da integridade de quem contribui para atribuição do valor.

7.14.2. A maioria das distribuições de dados pode ser interpretada no sentido de que é menos provável observá-los nas margens da distribuição que no centro. A quantificação destas distribuições e dos desvios-padrão que lhes estão associados é feita através da repetição das medições.

7.14.3. Contudo, outras avaliações de intervalos podem ser necessárias nos casos em que se não podem repetir medições ou estas não fornecem uma medida significativa de uma componente particular da incerteza.

7.14.4. Há numerosas situações destas em química analítica, em que é necessário julgamento. Por exemplo:

- Uma avaliação da recuperação e da incerteza a si associada não pode ser feita para todas as amostras. Em seu lugar, faz-se uma avaliação para classes de amostras (ex: agrupadas por tipo de matriz) e aplicam-se os resultados para amostras de tipo semelhante. O grau de semelhança é, ele próprio, desconhecido, logo a inferência (do tipo de matriz para uma amostra específica) é associada com um elemento de incerteza extra, que não tem interpretação frequentística.

- O modelo de medição, tal como definido pela especificação do procedimento analítico é usado para converter a quantidade medida no valor do mensurando (resultado analítico). Este modelo é, como todos os modelos em Ciência, sujeito a incerteza. Apenas se assume que a Natureza se comporta como o modelo específico, mas isto nunca pode ser conhecido com certeza absoluta.
 - O uso de materiais de referência é altamente encorajado, mas permanece incerteza não só relativamente ao valor verdadeiro, mas também relativamente à relevância do material de referência particular para análise de uma amostra específica. É necessário julgamento sobre a extensão com que uma suposta substância de referência se assemelha à natureza das amostras numa situação particular.
 - Outra fonte de incerteza resulta de o mensurando ser insuficientemente definido pelo procedimento. Considere-se a determinação de "substâncias oxidáveis ao permanganato" que são indubitavelmente diferentes quando se trata de uma água subterrânea ou de um efluente municipal. Não só factores como a temperatura de oxidação, mas também efeitos de natureza química tais como composição da matriz ou interferentes, podem afectar esta especificação.
 - Uma prática comum em química analítica é a fortificação das amostras com um única substância, tal como uma substância de estrutura análoga ou um isotópomo, a partir da qual se avalia a recuperação da correspondente substância nativa, ou mesmo a de uma classe de compostos. Claramente, a incerteza associada é acessível experimentalmente, caso o analista esteja preparado para estudar a recuperação a todos os níveis de concentração e proporções de mensurando/fortificação e todas as matrizes relevantes. Mas, frequentemente, esta experimentação é evitada e substituída por julgamentos de
 - Dependência da concentração, das recuperações do mensurando.
 - Dependência da concentração, das recuperações da fortificação.
 - Dependência das recuperações do (sub) tipo de matriz.
 - Identidade de formas de ligação entre as substâncias nativas e as fortificações.
- 7.14.5.** Julgamento desta natureza não é baseado em resultados experimentais imediatos, mas antes numa probabilidade subjectiva (pessoal), uma expressão que aqui pode ser usada como sinónimo de " grau de confiança", "probabilidade intuitiva" e "credibilidade" [H.11]. Também se assume que um grau de confiança não assenta num palpite instantâneo, mas num julgamento bem amadurecido da probabilidade.
- 7.14.6.** Apesar de se reconhecer que as probabilidades subjectivas variam de uma pessoa para outra e, mesmo, de ocasião para ocasião para a mesma pessoa, não são arbitrárias dado que são influenciadas pelo senso comum e por experiências e observações anteriores.
- 7.14.7.** Isto pode parecer uma desvantagem, mas, na prática, não conduz necessariamente a piores estimativas que as provenientes de medições repetidas. Isto aplica-se particularmente se a verdadeira, real, variabilidade das condições experimentais não pode ser simulada e a variabilidade daí resultante para os resultados não dá uma imagem realista.
- 7.14.8.** Um problema típico desta natureza surge quando é necessário avaliar a variabilidade a longo prazo, na ausência de estudos colaborativos. Um cientista que rejeita a opção de substituir a probabilidade subjectiva por uma, de facto, medida (Quando esta não existe disponível) sujeita-se a ignorar contribuições importantes para a incerteza combinada, acabando por ser menos objectivo que outro que confia em probabilidades subjectivas.
- 7.14.9.** Com o fim de estimar incertezas combinadas, são essenciais dois aspectos do grau de confiança:
- O grau de confiança é olhado como válido para um intervalo, isto é, que há um limite superior e outro inferior, de forma análoga ao que sucede para uma distribuição probabilística clássica.
 - Aplicam-se as mesmas regras computacionais ao combinar para a incerteza combinada, contribuições de incerteza provenientes de "grau de confiança", ou para desvios-padrão derivados de outros métodos.

7.15. Significância da tendência

7.15.1. É um requisito geral do *Guia ISO* que sejam aplicadas correções para todos os efeitos sistemáticos reconhecidos e sistemáticos.

7.15.2. Para decidir se uma tendência conhecida pode ser razoavelmente desprezada, recomenda-se a seguinte aproximação:

- i) Estimar a incerteza combinada sem considerar a tendência relevante.
- ii) Comparar a tendência com a incerteza combinada.

iii) Quando a tendência não é significativa comparada com a incerteza combinada, a tendência pode ser desprezada.

iv) Quando a tendência é significativa comparada com a incerteza combinada, é necessário tomar medidas, que podem ser:

- Eliminar ou corrigir a tendência, dando tolerância para a correção da incerteza.
- Além do resultado, reportar a tendência observada e a sua incerteza.

NOTA: Quando, por convenção, não se corrige uma tendência conhecida, o método deve ser considerado empírico (Secção 7.8)

8. Passo 4. Cálculo da Incerteza Combinada

Incerteza Padrão

8.1.1. Antes da combinação, todas as contribuições das incertezas devem ser expressas como incertezas-padrão, isto é, desvios-padrão. Isto pode envolver conversão de uma outra forma de medida da dispersão. As regras a seguir dão alguma orientação para converter uma componente da incerteza em desvio-padrão.

8.1.2. Quando a incerteza tenha sido avaliada experimentalmente a partir da dispersão de medições repetidas, pode ser expressa como desvio-padrão. Para a contribuição para a incerteza em medições singulares, a incerteza-padrão é simplesmente o desvio-padrão observado; para médias de resultados, usa-se a incerteza-padrão da média.

8.1.3. Quando uma estimativa da incerteza é derivada de resultados e informação anterior, ela pode já ser expressa como desvio-padrão. Contudo quando se apresenta um intervalo de confiança com um nível de confiança, (na forma de $\pm a$ a $p\%$) então, para calcular o desvio-padrão, divide-se o valor a pela percentagem de pontos da distribuição Normal, a esse nível de confiança.

EXEMPLO

Uma dada especificação refere que a leitura de uma balança tem a aproximação de $\pm 0,2$ mg com 95% de confiança. De tabelas de referência de percentagens de pontos na distribuição normal, um intervalo de confiança de 95% é calculado usando um valor de $1,96 \sigma$. Usando este valor a incerteza-padrão é $(0,2/1,96) \approx 0,1$.

8.1.4. Se os limites de $\pm a$ são dados sem nível de confiança e há razão para esperar os valores extremos, é normalmente apropriado assumir uma distribuição rectangular, com um desvio-padrão de $a/\sqrt{3}$ (Anexo E).

EXEMPLO

Um balão volumétrico de Classe A, de 10 ml, é certificado a $\pm 0,2$ ml. A incerteza-padrão é $0,2/\sqrt{3} \approx 0,12$ ml.

8.1.5. Se os limites de $\pm a$ são dados sem o nível de confiança, mas não há razão para esperar os valores extremos, é normalmente apropriado assumir uma distribuição triangular, com um desvio-padrão de $a/\sqrt{6}$ (Anexo E).

EXEMPLO

Um balão volumétrico de Classe A, de 10 ml, é certificado a $\pm 0,2$ ml, mas verificações de rotina, internas, mostram que são raros valores extremos. A incerteza-padrão é $0,2/\sqrt{6} \approx 0,08$ ml.

8.1.6. Quando uma estimativa é feita na base do julgamento, pode ser possível estimar a componente directamente como desvio-padrão. Se isto não é possível, então deve ser feita uma estimativa razoável do desvio máximo que pode, na prática, ocorrer (excluindo simples erros). Se é considerado como mais provável um valor mais pequeno, esta estimativa deveria ser tratada como descritiva de uma distribuição triangular. Se não há argumentos para acreditar que um erro pequeno é mais provável que um erro grande, a estimativa deve ser tratada como caracterizando uma distribuição rectangular.

8.1.7. No Anexo E.1 são dados factores de conversão para as funções de distribuição mais vulgarmente utilizadas.

8.2. Incerteza-padrão combinada

8.2.1. Depois de ter estimado incertezas individuais ou grupos de incertezas e de as ter expresso como incertezas-padrão, o passo seguinte é calcular a incerteza-padrão combinada usando um dos procedimentos abaixo descritos.

8.2.2. A relação geral entre a incerteza-padrão combinada $u_c(y)$ de um valor y e a incerteza dos parâmetros independentes x_1, x_2, \dots, x_n dos quais depende, é

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}^*$$

* O Guia da ISO usa a forma curta $u_i(y)$ em vez de $u(y, x_i)$

onde $y(x_1, x_2, \dots)$ é uma função de vários parâmetros x_1, x_2, \dots , c_i é um coeficiente de sensibilidade calculado como $c_i = \partial y / \partial x_i$, a diferença parcial de y em relação a x_i e $u(y, x_i)$ indica a incerteza de y resultante da incerteza de x_i . A contribuição de cada variável $u(y, x_i)$ é o quadrado da incerteza associada, expressa como um desvio padrão multiplicado pelo quadrado do coeficiente de sensibilidade relevante.

NOTA: Os coeficientes de sensibilidade também podem ser avaliados directamente, experimentalmente; isto é particularmente importante quando não há uma descrição matemática credível da relação.

8.2.3. Quando as variáveis não são independentes, a relação é mais complexa:

$$u(y(x_{i,j})) = \sqrt{\sum_{i=1,n} C_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i=1,n \\ i \neq k}} C_i C_k \cdot u(x_i, x_k)} \quad u_C(y(p,q..)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

onde $u(x_i, x_k)$ é a covariância entre x_i e x_k e C_i C_k são os coeficientes de sensibilidade tal como descritos e avaliados em 8.2.2. A covariância está relacionada com o coeficiente de correlação r_{ik} por

$$u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$$

onde $-1 \leq r_{ik} \leq 1$.

8.2.4. Estes procedimentos gerais são aplicáveis quer a incertezas estejam relacionadas com parâmetros singulares, grupos de parâmetros ou ao método como um todo. Contudo, quando uma contribuição da incerteza está associada com o processo global, ela é geralmente expressa como um efeito no resultado final. Nesses casos, ou quando a incerteza num parâmetro é expressa directamente em termos do seu efeito em y , o coeficiente de sensibilidade $\partial y / \partial x_i$ é igual a 1,0,

EXEMPLO

Um resultado de 22 mg l⁻¹ apresenta um desvio padrão medido, de 4,1 mg l⁻¹. A incerteza padrão $u(y)$ associada com a precisão, nestas condições é 4,1, g l⁻¹. O modelo de medição implícito, desprezando outros factores, é $y = (\text{Resultados calculados}) + \varepsilon$

onde ε representa o efeito de variação aleatória nas condições da medição; $\partial y / \partial x_i$ é, em conformidade, igual a 1,0.

8.2.5. Excepto no caso anterior, em que o coeficiente de sensibilidade é igual a um e para os casos especiais dados nas Regras 1 e 2 abaixo, deve usar-se o procedimento geral, requerendo a geração de diferenciais parciais ou o equivalente numérico. O Anexo E dá detalhes sobre um método numérico, sugerido por Kragten [H.12], que faz uso de *software* de folha de cálculo para fornecer uma incerteza padrão combinada a partir de incertezas padrão fornecidas e um modelo de medição conhecido. Recomenda-se que este método, ou outro método adequado baseado em computador, seja usado excepto para os casos mais simples.

8.2.6. Em alguns casos, as expressões para combinar incertezas reduzem-se a formas muito mais simples. Apresenta-se duas regras muito simples para combinar incertezas padrão.

Regra nº 1

Para modelos envolvendo só uma soma ou uma diferença, ex: $y = (p+q+r+...)$, a incerteza padrão combinada $u_C(y)$ é dada por

Regra nº 2

Para modelos envolvendo só um produto ou um quociente, ex: $y = (pxqxrx...)$ ou $y = p/(qrxr...)$, a incerteza padrão combinada $u_C(y)$ é dada por

$$u_C(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

onde $u(p)/p$ etc são as incertezas dos parâmetros, expressas como desvios padrão relativos.

NOTA A subtracção é tratada da mesma maneira que a adição e a divisão da mesma forma que a multiplicação.

8.2.7. Para efeito de combinar as componentes da incerteza, é mais conveniente quebrar o modelo matemático original em expressões que consistam somente em operações cobertas por uma das regras acima. Por exemplo, a expressão

$$(o+p) / (q+r)$$

deveria ser partida em dois elementos $(o+p)$ e $(q+r)$. As incertezas intermédias para cada um podem ser calculadas a regra nº1; estas por sua vez podem depois ser combinadas pela regra nº2 para dar a incerteza padrão combinada.

8.2.8. Os exemplos a seguir ilustram o uso das regras apresentadas acima:

EXEMPLO 1

$y = (p-q+r)$ Os valores são $p=5,02$, $q=6,45$ e $r=9,04$ com incertezas padrão $u(p)=0,13$, $u(q)=0,05$ e $u(r)=0,22$.

$$y = 5,02 - 6,45 + 9,04 = 7,61$$

$$u(y) = \sqrt{0,13^2 + 0,05^2 + 0,22^2} = 0,26$$

EXEMPLO 2

$y = (op/qr)$. Os valores são $o=2,46$, $p=4,32$, $q=6,38$ e $r=2,99$, com incertezas padrão $u(o)=0,02$, $u(p)=0,13$, $u(q)=0,11$ e $u(r)=0,07$.

$$y = (2,46 \times 4,32) / (6,38 \times 2,99) = 0,56$$

$$u(y) = 0,56 \times \sqrt{\left(\frac{0,02}{2,46}\right)^2 + \left(\frac{0,13}{4,32}\right)^2 + \left(\frac{0,11}{6,38}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{2,99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0,56 \times 0,043 = 0,024$$

8.2.9. Há muitos exemplos em que as amplitudes das componentes da incerteza variam o nível de analito. Por exemplo, as incertezas de recuperações podem ser mais pequenas para níveis de material elevados, ou os sinais espectroscópicos podem variar aleatoriamente numa escala numa escala aproximadamente proporcional à intensidade (coeficiente de variação constante). Em tais casos, é importante tomar conta das mudanças da incerteza padrão combinada com o nível de analito. Aproximações incluem:

- Restringir o procedimento especificado ou a estimativa da incerteza a uma estreita gama de concentrações de analito.
- Fornecer uma estimativa de incerteza na forma de desvio padrão relativo.
- Calcular explicitamente a dependência e recalculer a incerteza de um dado resultado.

O Anexo E4 dá informação adicional sobre estas aproximações.

Incerteza expandida

8.3.1. O ultimo passo é multiplicar a incerteza padrão combinada pelo factor de expansão seleccionado de modo a obter a incerteza expandida ou alargada. A incerteza expandida é necessária para fornecer um intervalo no qual se possa esperar que há uma grande fracção da distribuição dos valores que podem ser atribuídos com razoabilidade ao mensurando.

Ao escolher um valor para o factor de expansão, k , vários aspectos devem ser tomados em consideração, incluindo:

- O nível de confiança exigido
- Algum conhecimento das distribuições
- Algum conhecimento do número de valores usados na estimativa dos efeitos aleatórios (ver 8.3.3 a seguir).

Para a maioria dos fins recomenda-se que k seja igual a 2. Contudo, este valor de k pode ser insuficiente quando a incerteza combinada é baseada em observações estatísticas com relativamente poucos graus de liberdade (menos

de cerca de 6). A escolha de k depende então do efectivo número de graus de liberdade.

Quando a incerteza padrão combinada é dominada por uma única contribuição com menos do que seis graus de liberdade, recomenda-se que k seja igual ao valor de ... do t de Student para o número de graus de liberdade associados a essa contribuição e para o nível de confiança requerido (normalmente 95%). A Tabela 1 pag.28) dá uma curta lista de valores de t .

EXEMPLO:

Uma incerteza padrão combinada para uma operação de pesagem é formada de contribuições $u_{cal}=0,01$ mg resultantes da incerteza de calibração e $s_{obs}=0,08$ mg baseado no desvio padrão de cinco observações repetidas. A incerteza padrão combinada u_c é igual a $\sqrt{0,01^2 + 0,08^2} = 0,081$ mg, claramente dominada pela contribuição da repetibilidade s_{obs} , que é baseada em cinco observações, dando $5-1=4$ graus de liberdade. K é baseado no t de Student. O valor two-tailed de t para quatro graus de liberdade e 95% de confiança é, a partir das tabelas, 2,8; k é, portanto igual a 2,8 e a incerteza expandida $U=2,8 \times 0,081=0,23$ mg.

O Guia [H.2] dá orientação adicional sobre a escolha de k quando se usa um pequeno número de medições para estimar grandes efeitos aleatórios e deve ser mencionado ao estimar os graus de liberdade quando várias contribuições são significativas.

8.3.6. Quando as distribuições em causa são normais, um factor de expansão de 2 (ou escolhido em conformidade com os parágrafos 8.3.3.-8.3.5. usando um nível de confiança de 95%) dá um intervalo contendo aproximadamente 95% dos valores da distribuição. Não é recomendado que este intervalo seja tomado como implicando um intervalo de 95% de confiança sem saber qual a distribuição.

Tabela 1: Teste t de Student para 95% de confiança (?)

Graus de liberdade	
ν	t
1	12,7
2	4,3
3	3,2
4	2,8
5	2,6
6	2,5

9. Reportando a Incerteza

9.1 Geral

9.1.1. A informação necessária para reportar o resultado de uma medição depende daquilo para que se pretende utilizar. Os princípios orientadores são:

Apresentar informação suficiente para permitir que o resultado seja reavaliado se houver dados ou informação adicional.

É preferível dar informação a mais que a menos.

9.1.2. Quando os detalhes de uma medição, incluindo a forma como a incerteza foi determinada, dependem de referências a documentação publicada, é imperativo que essa documentação seja mantida actualizada e consistente com os métodos em uso.

9.2. Informação necessária

9.2.1. Um relatório completo do resultado de uma medição deve incluir ou referir documentação contendo,

Uma descrição dos métodos usados para calcular o resultado da medição e a sua incerteza a partir das observações experimentais e dos dados fornecidos

Os valores e fontes de todas as correcções e constantes usadas nos cálculos e na análise da incerteza

Uma lista de todas as componentes de incerteza com documentação completa de como cada uma foi avaliada.

Os dados e a análise devem ser apresentados de forma que os passos importantes possam ser seguidos rapidamente e o cálculo do resultado repetido, se necessário.

Quando é solicitado um relatório detalhado incluindo valores de dados intermédios, o relatório deve

Dar o valor de cada dado, a sua incerteza-padrão e uma descrição de como cada um foi obtido

Dar a relação entre o resultado e os valores dos dados e derivadas parciais, covariâncias, ou coeficientes de correlação usados para contabilizar efeitos de correlação

Indicar o número estimado de graus de liberdade para a incerteza-padrão de cada dado (o Guia ISO [H.2] apresenta métodos para estimar graus de liberdade).

NOTA: Quando a relação funcional é muito complexa ou não existe explicitamente (por exemplo, pode só existir como um programa de computador), a relação pode ser descrita em termos gerais ou por citação das referências apropriadas. Em tais casos, deve ser claro como é que resultado e respectiva incerteza foram obtidos.

9.2.4. Ao reportar os resultados de análise de rotina, pode ser suficiente indicar só o valor da incerteza expandida e o valor de k .

Reportando a incerteza-padrão

9.3.1. Quando a incerteza é expressa como incerteza combinada u_c (isto é, como um único desvio-padrão) recomenda-se que:

“(Resultado): x (unidades) [com uma] incerteza-padrão de u_c (unidades) [onde a incerteza-padrão é definida como no Vocabulário de Termos Básicos e Gerais em Metrologia, 2ª edição, ISO 1993 e corresponde a um desvio-padrão.]”

NOTA O uso do símbolo \pm não é recomendado quando se usa uma incerteza-padrão, pois o símbolo é normalmente associado com intervalos correspondendo a elevados níveis de confiança.

Termos entre parêntesis [] podem ser omitidos ou abreviados, como for apropriado.

EXEMPLO:

Azoto total: 3,52 % w/w

Incerteza-padrão: 0,07%w/w *

*A incerteza-padrão corresponde a um desvio-padrão.

Reportando a incerteza expandida

9.4.1. Salvo solicitações em contrário, o resultado x deve ser expresso juntamente com a incerteza expandida U calculada usando um factor de expansão $k=2$ (ou $k=1$ descrito na Secção 8.3,3). Recomenda-se a seguinte forma

“(Resultado): $(x \pm U)$ (unidades)

[onde] a incerteza reportada é [uma incerteza expandida como definido no Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Gerais em Metrologia, 2ª edição, ISO 1993] calculada

usando um factor de expansão de 2, [que dá um nível de confiança de aproximadamente 95%]” Termos entre parêntesis[] podem ser omitidos ou abreviados, conforme for adequado. O factor de expansão deve ser, obviamente, ajustado para mostrar o valor realmente usado.

EXEMPLO:

Azoto total: $(3,52 \pm 0,14)\%w/w^*$

*A incerteza reportada é uma incerteza expandida calculada usando um factor de expansão de 2, o que dá um nível de confiança de, aproximadamente 95%.

9.5. Expressão numérica dos resultados

9.5.1. Os valores numéricos do resultado e da sua incerteza não devem ser apresentados com um número excessivo de dígitos. Quer seja dada a incerteza expandida U , quer uma incerteza-padrão u , raramente é necessário dar mais que dois algarismos significativos para a incerteza. Os resultados devem ser arredondados para ser consistentes com a incerteza dada.

9.6. Conformidade com os limites

9.6.1. Conformidade regulamentar requer frequentemente que um mensurando, tal como a concentração de uma substância tóxica, seja apresentada dentro de certos limites. A medição da incerteza claramente tem implicações para interpretação de resultados analíticos, neste contexto:

- Ao avaliar a conformidade, pode ser necessário tomar a incerteza do resultado analítico em consideração.
- Os limites podem ter sido estabelecidos com alguma tolerância para incertezas de medição.
- Ambos os factores devem ser tomados em consideração em qualquer avaliação.

Nos parágrafos a seguir apresentam-se alguns exemplos da prática corrente.

9.6.2. Assumindo que os limites foram estabelecidos sem tolerância para a incerteza, existem quatro possibilidades para a conformidade com um limite superior (ver Figura 2):

- O resultado excede o valor-limite mais a incerteza expandida.
- O resultado excede o valor-limite, por um valor inferior à incerteza expandida.
- O resultado é inferior ao valor-limite, por um valor inferior à incerteza expandida.
- O resultado é inferior ao valor-limite menos a incerteza expandida.

O caso i) é normalmente interpretado como demonstrativo de não conformidade. O caso iv) é normalmente interpretado como demonstrativo de conformidade. Os casos ii) e iii) normalmente requerem consideração individual à luz de quaisquer acordos com o utilizador da informação. Argumentos análogos são aplicáveis ao caso da conformidade com um limite inferior.

9.6.3. Quando se sabe ou crê que os limites foram estabelecidos com alguma tolerância para a incerteza, pode-se fazer um julgamento de conformidade com alguma razoabilidade, unicamente com o conhecimento dessa tolerância. Existe uma excepção quando a conformidade é estabelecida contra um determinado método operando em condições bem definidas. Neste requisito está implícita a convenção de que a incerteza, ou, pelo menos, a reprodutibilidade do método indicado é suficientemente pequena para ser ignorada para efeitos práticos. Neste caso, desde que esteja implementado um controlo de qualidade adequado, a conformidade é normalmente reportada somente para o valor de um resultado em particular. Tal será normalmente indicado em qualquer padrão que siga esta aproximação.

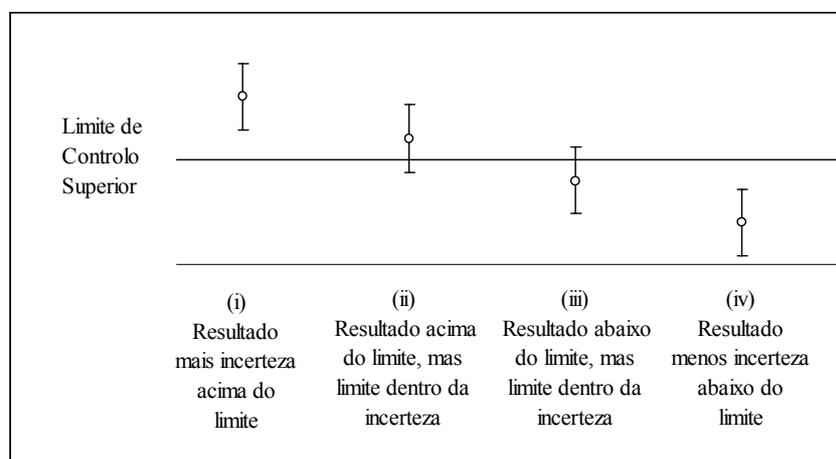


Figura 2: Incerteza e limites de conformidade