

# Estimativa da incerteza de medição

## Avaliação sobre a contribuição da amostragem

**Renata Martins Horta Borges**

Divisão de Acreditação de Laboratórios - Dicla

## ✓ Abordando o VIM 03 ...



Ministério do  
Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior



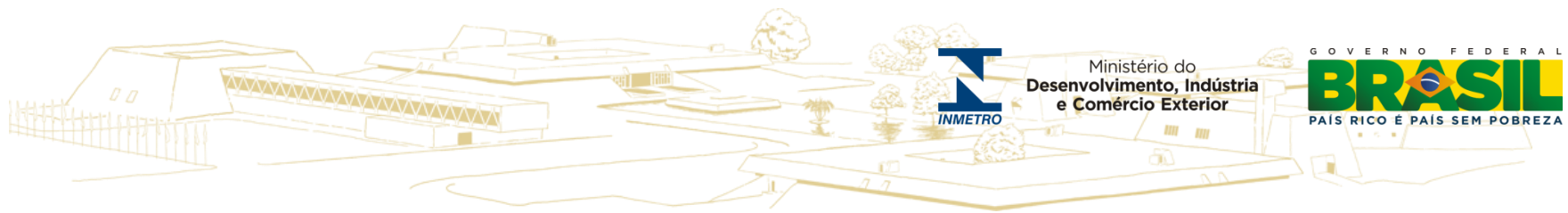
### Medição (VIM 03, 2.1)

Processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza.

NOTA 3 A medição pressupõe uma **descrição da grandeza** que seja **compatível com o uso pretendido de um resultado de medição**, de um procedimento de medição e de um sistema de medição calibrado que opera de acordo com um procedimento de medição especificado, incluindo as condições de medição.

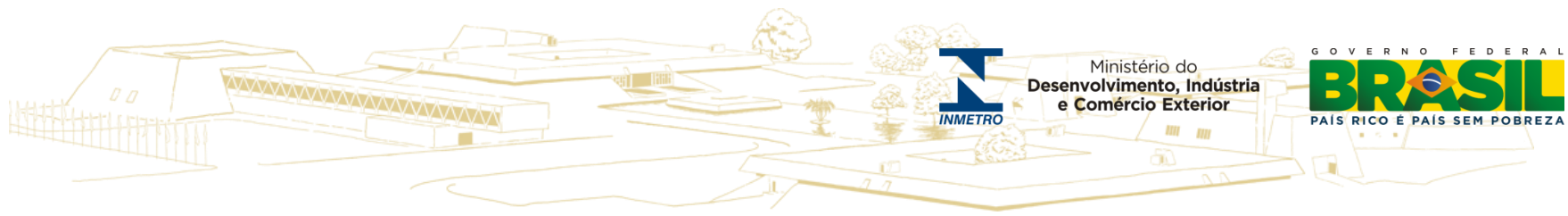
### Resultado de medição (VIM 03, 2.9)

Conjunto de valores atribuídos a um mensurando, completado por todas as outras informações pertinentes disponíveis.



- ❖ Ainda segundo o VIM 03: “mensurando” consiste na “grandeza que se pretende medir”.
- ❖ Segundo De Bièvre (2008), é o conceito principal de medição, “processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza”.

**NOTA 1** A especificação de um mensurando requer o conhecimento do **tipo de grandeza, a descrição do estado do fenômeno, do corpo ou da substância da qual a grandeza é uma propriedade**, incluindo qualquer componente relevante e as entidades químicas envolvidas.



De Bièvre (2008) esclarece ainda que qualquer pré-tratamento químico de uma amostra contendo o mensurando é uma parte intrínseca do processo de medição.

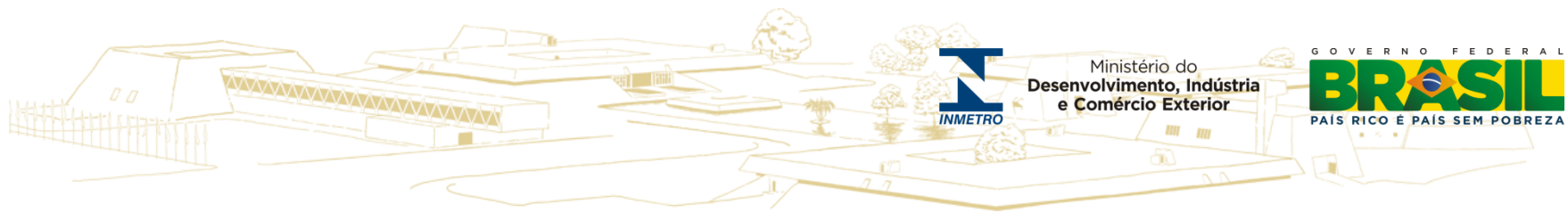
➔ a variabilidade associada a cada operação química no processo de medição torna-se uma parte integral da incerteza de medição final do resultado de medição.

De Bièvre (2008) explica que caso o analista defina o mensurando como sendo a concentração de um composto químico específico em, por exemplo, uma grande camada geológica ou de sedimento, um **plano de amostragem adequado** deve ser desenvolvido, fazendo com que a **amostragem se torne parte de todo o processo de medição**.

➔ Para se medir a concentração de um analito, quase sempre é necessário tomar uma amostra, pois é impossível medir cada parte do “alvo da amostragem”.

➔ A qualidade da amostragem tem efeito direto no resultado da medição e a incerteza gerada pelo processo de amostragem afeta a incerteza do resultado final.

**Se um procedimento de amostragem dito correto for selecionado para uma dada situação e for corretamente aplicado, assume-se que as amostras tomadas são representativas e não tendenciosas.**

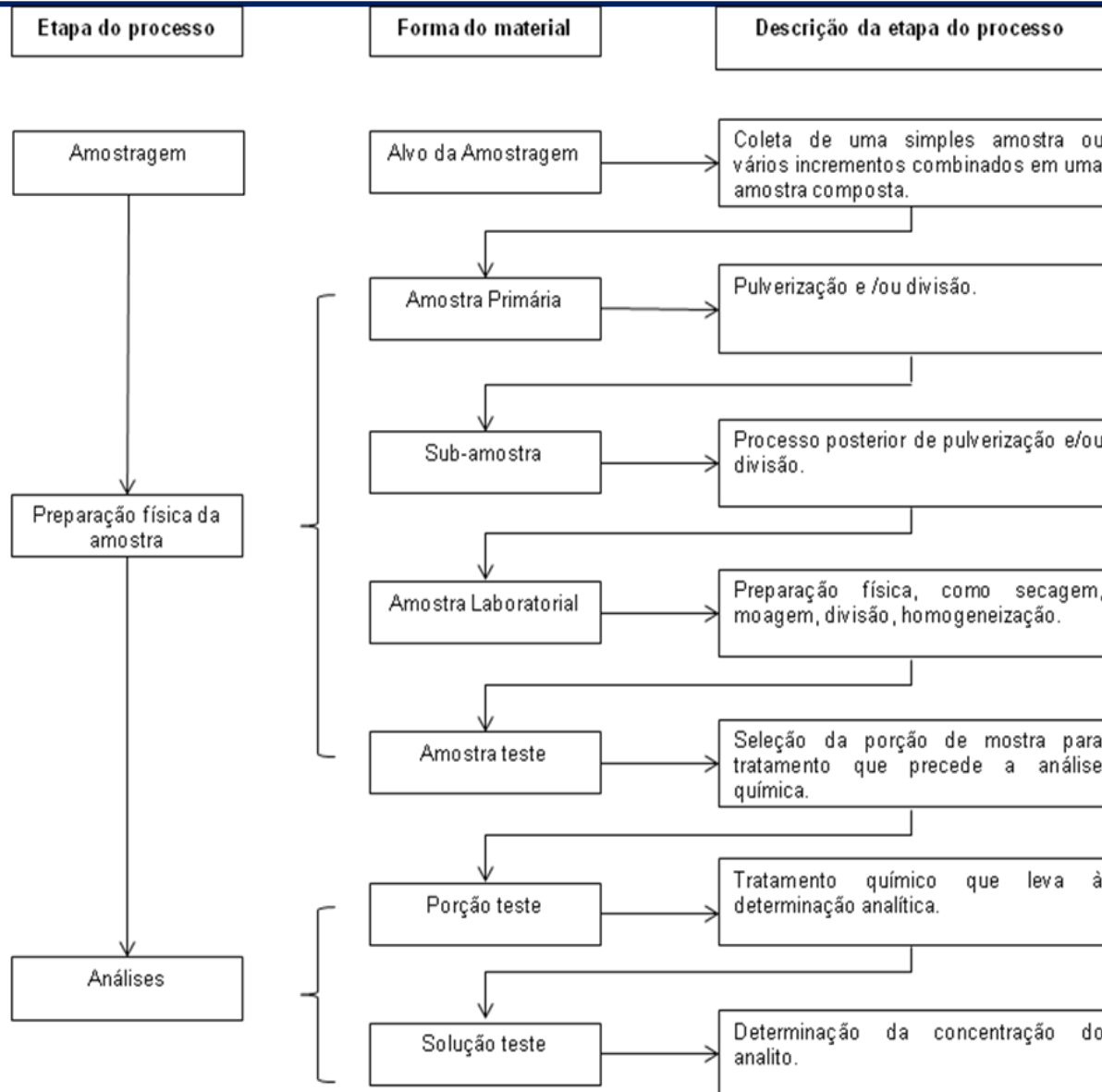


✓ **Sobre a contribuição da amostragem na estimativa da incerteza final do resultado de medição ...**

**Eurachem/Citac Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement (Eurachem, 2000)** - pode ser utilizado para a estimativa da incerteza relacionada à etapa analítica do processo de medição,

**Eurachem/Citac Guide: Measurement uncertainty arising from sampling. First edition, 2007** - inclui na estimativa da incerteza final as contribuições referentes às etapas de seleção da porção teste, do tratamento químico anterior a etapa analítica e da preparação física das amostras do laboratório.

# Diagrama esquemático de um típico processo de medição ...



# Parâmetros a considerar na elaboração de um plano de amostragem ...

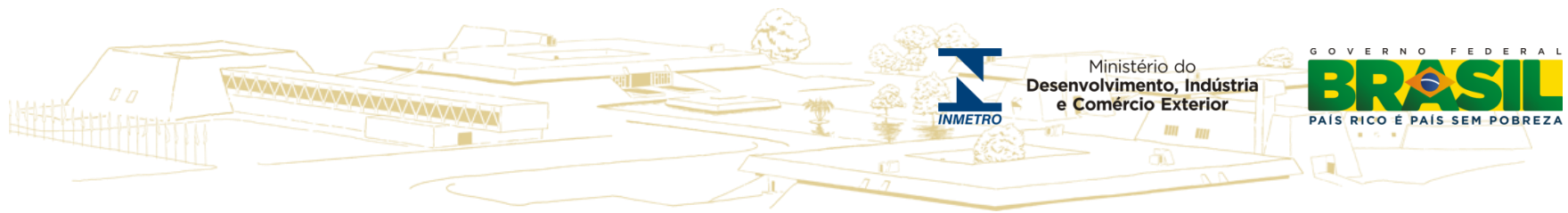


Ministério do  
Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior



- ❖ Heterogeneidade do meio
- ❖ Efeitos da estratégia específica da amostragem (por exemplo, aleatória, aleatória estratificada, proporcional, etc)
- ❖ Efeitos do movimento do meio
- ❖ Estado físico do meio (sólido, líquido, gasoso)
- ❖ Efeitos de temperatura e pressão
- ❖ Efeitos no processo de composição da amostra (por exemplo: adsorção diferencial no sistema de amostragem)
- ❖ Requisitos do cliente, quanto à verificação da conformidade com especificações de processo, norma ou de legislação aplicáveis
- ❖ Seleção dos equipamentos utilizados na amostragem, acondicionamento correto, identificação, preservação e transporte adequados.

Ref.: Eurachem, 2007 e Oliveira, 2009.



## **Algumas normas técnicas para a avaliação da amostragem em laboratório de ensaio ...**

ISO 5667-1:2006 – Orientações sobre a elaboração de programas de amostragem e técnicas de amostragem

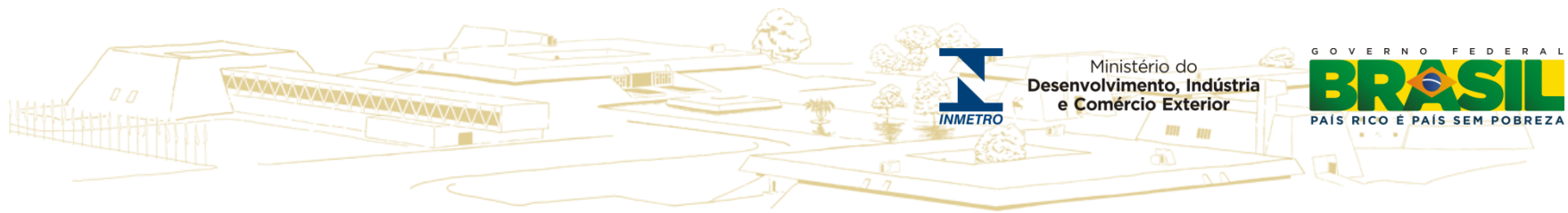
ISO 5667-3:2003 – Orientação sobre preservação e tratamento de amostras de águas

ISO 5667-10:1992 – Orientação sobre amostragem de efluentes

ISO 5667-14:1998 – Orientação sobre garantia da qualidade do manuseio e amostragem de água ambiental

ISO 5667-20:2008 – Orientação sobre o uso de dados de amostragem para tomada de decisão – Conformidade com os limites e sistema de classificação



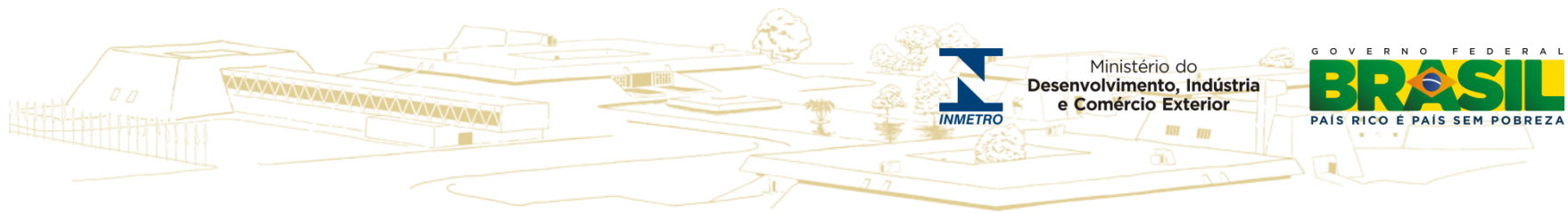


Segundo o documento publicado em 2007 (Eurachem), o modelo estatístico a ser empregado para a estimativa da incerteza deve considerar para a avaliação da amostragem simples em um único alvo, considerando fontes de variação independentes, a variação da medição expressa pela Equação abaixo:

$$\sigma^2_{\text{medição}} = \sigma^2_{\text{amostragem}} + \sigma^2_{\text{analítico}}$$

Onde  $\sigma^2_{\text{amostragem}}$  corresponde à variância entre amostras em um único alvo e

$\sigma^2_{\text{analítico}}$  corresponde à variância entre análises em uma única amostra.

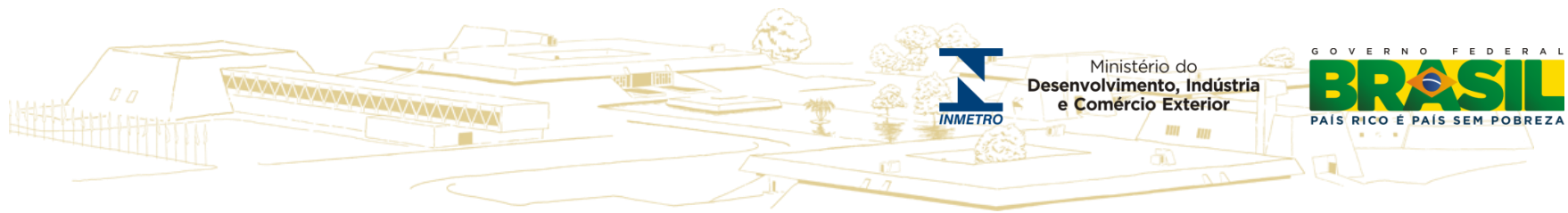


Com isso, a incerteza padrão ( $u$ ) pode ser estimada com exposto na Equação abaixo:

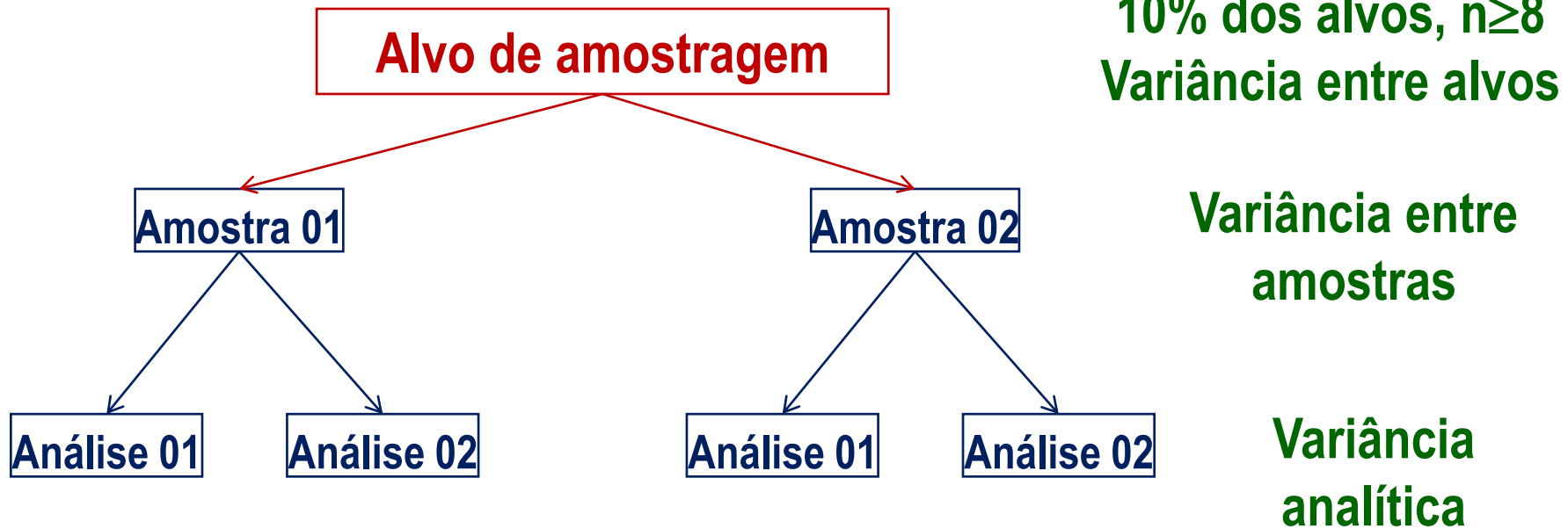
$$u = \sqrt{s_{\text{analítico}}^2 + s_{\text{amostragem}}^2}$$

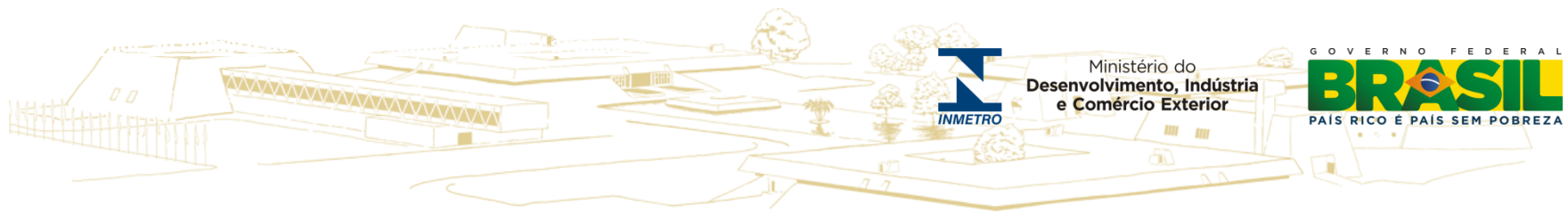
Ainda de acordo com a abordagem do Eurachem, ao se aplicar a Análise de Variâncias (Anova) de forma apropriada, pode-se obter a variância total dada por  $\sigma_{\text{total}}^2$  que consiste na Equação abaixo:

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{entre alvos}}^2 + \sigma_{\text{amostragem}}^2 + \sigma_{\text{analítico}}^2$$



## Abordagem simplificada para o planejamento de experimentos





## Abordagem para a Análise de Variâncias para dois fatores com replicatas (planejamento hierárquico)

Fontes de variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Entre alvos	$S_2$	$p - 1$	$M_2 = \frac{S_2}{p - 1}$
Entre amostras	$S_1$	$p - (q - 1)$	$M_1 = \frac{S_1}{p(q - 1)}$
Resíduo (analítico)	$S_0$	$N - pq$	$M_0 = \frac{S_0}{N - pq}$
Total	$S_2 + S_1 + S_0$	$N - 1$	

$$S_{\text{analítico}}^2 = M_0$$

$$S_{\text{amostragem}}^2 = \frac{M_1 - M_0}{n}$$

$$S_{\text{entre alvos}}^2 = \frac{M_2 - M_1}{nq}$$

onde  $n$  corresponde ao número de determinações em cada amostra.

onde  $q$  corresponde ao número de analistas (amostradores) avaliados.

# Delineamento e dados do exemplo a ser discutido...



Ministério do  
Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior

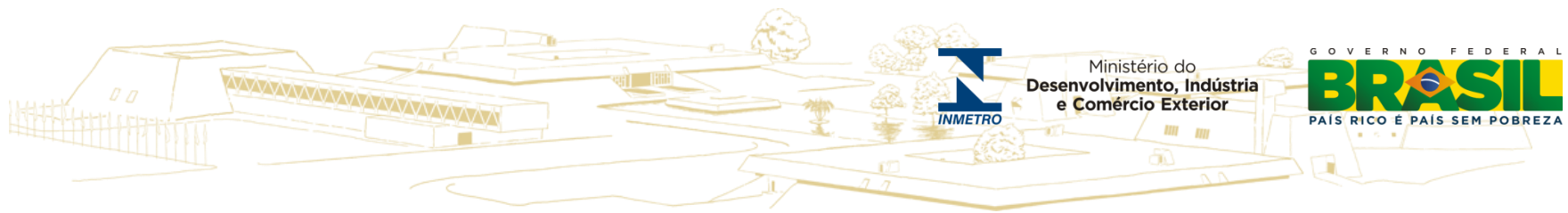


## Nitrato em amostras de alface

Analito	Unidade	Área de atividade	Produto
Nitrato (extração e posterior quantificação por HPLC)	mg/kg	Alimentos e bebidas	Alface

Alvos de amostragem	Amostradores	
	S1	S2
A	3898	4466
	4139	4693
B	3910	4201
	3993	4126
C	5708	4061
	5903	3782
D	5028	5450
	4754	5416
E	4640	4248
	4401	4191
F	5182	4662
	5023	4839
G	3028	3023
	3224	2901
H	3966	4131
	4283	3788

Ref.: Eurachem, 2007.



## Análise via estatística clássica: Anova 2 fatores com repetição.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	Desvio-padrão
Alvos	12577113	7	1796730	556,2804005
Amostras	4471511	8	558938,9	518,1608703
Analítica	351320	16	21957,5	148,180633
Total	17399944	31		

$$S_{amostragem} = 518,16$$

$$S_{analítica} = 148,18$$

$$S_{medição} = \sqrt{S_{amostragem}^2 + S_{analítica}^2} = 538,93$$

$$U_{medição} = 2 * 100 * \frac{538,93}{4345} = 24,8 \% \quad \blacktriangleleft$$

$$U_{amostragem} = 2 * 100 * \frac{518,16}{4345} = 23,85 \%$$

$$U_{analítica} = 2 * 100 * \frac{148,18}{4345} = 6,82 \%$$

File Edit Run Tools Help



Data Chart Results

## ROBUST ANALYSIS OF VARIANCE

## CLASSICAL ANOVA RESULTS

Mean = 4345,5938

Standard Deviation (Total) = 774,52539

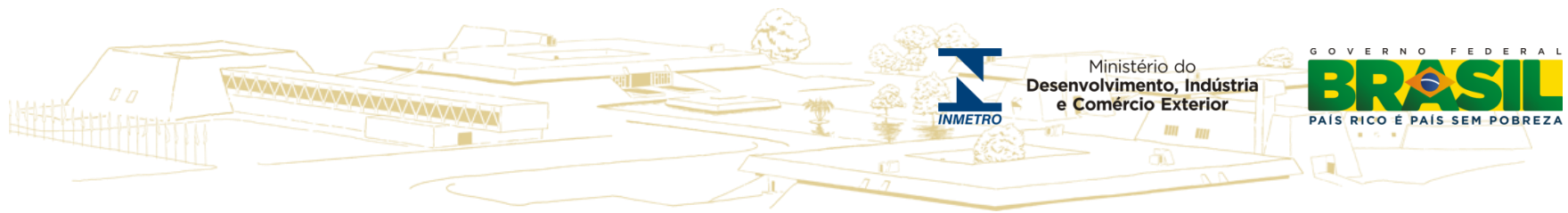
	Geochemical	Sampling	Analysis
	-----	-----	-----
Sums of Squares	12576507	4471676	351637,5
Standard Deviation	556,25635	518,16125	148,24757
Percentage Variance	51,579681	44,756752	3,6635649

## ROBUST ANOVA RESULTS:

Mean = 4408,3721

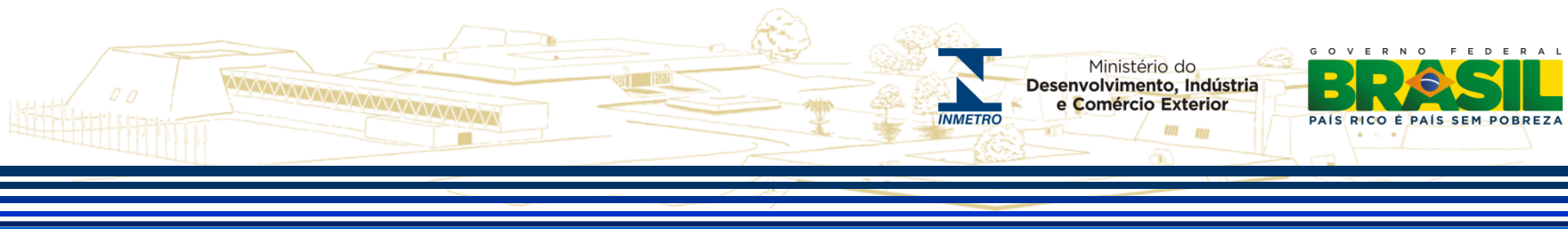
Standard Deviation (Total) = 670,53638

	Geochemical	Sampling	Analysis	Measurement
	-----	-----	-----	-----
Standard Deviation	565,32184	319,06088	168,01897	360,59705
Percentage Variance	71,07991	22,641358	6,2787323	28,920092
Relative Uncertainty (% at 95% confidence)	-	14,475225	7,6227217	16,359647



- ❖ Exemplos estão expostos no Orientativo publicado pelo Eurachem em 2007;
- ❖ Constam outras abordagens de planejamentos não balanceados, visando otimizar tempo e custo no processo de avaliação da contribuição da amostragem no processo de medição como um todo;
- ❖ Vários artigos vêm sendo publicados por M. H. Ramsey, M. Thompson;
- ❖ Comparação entre a Análise de Variância clássica e a robusta;
- ❖ O software da RANOVA consta disponível no endereço: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>.





**Obrigada pela atenção !**

**Renata Martins Horta Borges**

Divisão de Acreditação de Laboratórios

Coordenação Geral de Acreditação

[rmborges@inmetro.gov.br](mailto:rmborges@inmetro.gov.br)