

Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática

Camila Cardoso de Oliveira

Carmen Sílvia Kira

Luz Marina Trujillo

Maria de Fátima Henriques Carvalho

Miriam Solange Fernandes Caruso

Simone Alves da Silva

Valéria Adriana Pereira Martins



1ª Edição

São Paulo

2 0 1 5

Camila Cardoso de Oliveira

Carmen Sílvia Kira

Luz Marina Trujillo

Maria de Fátima Henriques Carvalho

Miriam Solange Fernandes Caruso

Simone Alves da Silva

Valéria Adriana Pereira Martins

Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática

1ª Edição

São Paulo

SES/SP

2015

SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DE SÃO PAULO
David Uip

COORDENADORIA DE CONTROLE DE DOENÇAS
Marcos Boulos

INSTITUTO ADOLFO LUTZ
Hélio Hehl Caiaffa Filho

COORDENAÇÃO
Alice Momoyo Sakuma
Camila Cardoso de Oliveira
Miriam Solange Fernandes Caruso

AUTORES
Camila Cardoso de Oliveira
Carmen Sílvia Kira
Luz Marina Trujillo
Maria de Fátima Henriques Carvalho
Miriam Solange Fernandes Caruso
Simone Alves da Silva
Valéria Adriana Pereira Martins

REVISÃO
Elcio Cruz de Oliveira

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Centro de Documentação – Coordenadoria de Controle de Doenças/SES-SP
© reprodução autorizada pelos autores, desde que citada a fonte

Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática / Oliveira,
Camila Cardoso de ... [et al.]. - São Paulo: SES-SP, 2015.
140 p. : il., tab., graf.

Vários autores.

ISBN 978-85-85472-10-8

1. Incerteza. 2. Validação de dados/estatística & dados numéricos. 3. Avaliação de resultado/estatística & dados numéricos. 4. Incerteza de medição. 5. Estimativa de incerteza. 6. Confiabilidade analítica. I. Oliveira, Camila Cardoso de.

SES/CCD/CD-46/15



PREFÁCIO

Aplicando teoria à prática em dosagem cirúrgica, estas autoras conseguem transmitir às páginas de seu livro simplicidade, perspicácia e entusiasmo que se fazem necessários para desmistificar o tabu da Incerteza de Medição.

O livro oferece ao leitor um relato das melhores e mais atuais práticas metrológicas correlatas ao cálculo e à avaliação de incerteza associadas às análises físico-químicas.

Em suma, trata-se de uma obra da melhor qualidade destinada àqueles que se interessam e reconhecem a importância da Incerteza de Medição, de valor inestimável pelo seu conteúdo, de elevado teor técnico-científico e de irretocável qualidade no que tange ao avanço da pesquisa no país.

Prefaciар esta brilhante contribuição à Incerteza de Medição é um privilégio que me deixa profundamente grato, alegre e extremamente honrado. Em uma reflexão mais intimista, acredito que recebi esta graça pela bondade, gentileza e amizade das autoras que em outras instâncias discutiram comigo tal relevante disciplina.

ELCIO CRUZ DE OLIVEIRA

Professor do Programa de Pós-graduação em Metrologia, PUC-Rio &
Consultor Técnico da Petrobras Transporte S.A. – TRANSPETRO



APRESENTAÇÃO

O livro “Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática”, originalmente idealizado pela Dra. Alice Momoyo Sakuma, Diretora do Centro de Materiais de Referência, foi elaborado pelo Grupo de Trabalho para Cálculo de Incerteza de Medição em Ensaios Físico-Químicos, constituído pelas seguintes pesquisadoras do Instituto Adolfo Lutz:

CAMILA CARDOSO DE OLIVEIRA, Núcleo de Análise e Tratamento de Dados, do Centro de Materiais de Referência;

CARMEN SILVIA KIRA, Núcleo de Qualidade, do Centro de Materiais de Referência;

LUZ MARINA TRUJILLO, Núcleo de Ensaios Físicos e Químicos em Medicamentos, do Centro de Medicamentos, Cosméticos e Saneantes;

MARIA DE FÁTIMA HENRIQUES CARVALHO, Núcleo de Contaminantes Inorgânicos, do Centro de Contaminantes;

MIRIAM SOLANGE FERNANDES CARUSO, Núcleo de Programas Interlaboratoriais, do Centro de Materiais de Referência;

SIMONE ALVES DA SILVA, Núcleo de Contaminantes Orgânicos, do Centro de Contaminantes;

VALÉRIA ADRIANA PEREIRA MARTINS, Núcleo de Ensaios Físicos e Químicos em Medicamentos, do Centro de Medicamentos, Cosméticos e Saneantes.

Este trabalho foi concebido com base nas recomendações dos Guias “EURACHEM/CITAC *Guide* CG4 - *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*” e “Avaliação de dados de medição - Guia para a Expressão de Incerteza de Medição”, com o objetivo de difundir informações sobre cálculos e expressão da incerteza de resultados de medição, sem a pretensão de um aprofundamento dos conceitos matemáticos e estatísticos.

A revisão dos manuscritos foi feita por Elcio Cruz de Oliveira, Professor Doutor do Programa de Pós-graduação em Metrologia, da Pontifícia Universidade Católica, do Rio de Janeiro e Consultor Técnico da Petrobras Transporte S.A. – TRANSPETRO.

O livro é apresentado numa linguagem simples, com a finalidade de facilitar a compreensão do conteúdo e é destinado, principalmente, aos profissionais de laboratórios que visam atribuir qualidade aos resultados de suas análises.



GLOSSÁRIO

Avaliação do Tipo A: método de avaliação de incerteza pela análise estatística de uma série de medições.

Avaliação do Tipo B: método de avaliação de incerteza por outros meios que não pela análise estatística de uma série de medições.

Calibração: operação que estabelece, numa primeira etapa, sob condições especificadas, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando à obtenção de um resultado de medição a partir de uma indicação. A calibração não deve ser confundida com ajuste de um sistema de medição.

Deriva instrumental: variação da indicação ao longo do tempo, contínua ou incremental, devido a variações nas propriedades metrológicas de um instrumento de medição.

Ensaio: determinação de uma ou mais características de um dado produto, processo ou serviço, de acordo com um procedimento especificado.

Erro aleatório: componente do erro de medição que, em medições repetidas, varia de maneira imprevisível.

Erro de medição: diferença entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro do mensurando.

Erro sistemático: componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível.

Exatidão: grau de concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro de um mensurando.

Fator de abrangência: corresponde ao valor da distribuição t de Student para o nível de confiança desejado e número de graus de liberdade efetivos. É utilizado para compensar o efeito da amostra não representar completamente a população.

Grandeza: propriedade de um fenômeno, corpo ou substância que pode ser qualitativamente distinguido e quantitativamente determinado.

Incerteza de medição: parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas. Na verdade, é um grande desvio padrão porque representa todas as possíveis variações das grandezas de entrada refletidas na grandeza de saída.

Incerteza expandida: quantidade que define um intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera, com determinado nível de confiança, conter o conjunto de valores verdadeiros do mensurando. Esse intervalo é obtido pelo produto da incerteza padrão combinada do resultado por um fator de abrangência.

Incerteza padrão combinada: incerteza padrão do resultado de uma medição quando esse resultado é obtido por meio dos valores de outras grandezas. A incerteza padrão é então obtida pela combinação das incertezas associadas a essas grandezas.

Incerteza padrão relativa: incerteza padrão dividida pelo valor absoluto do valor medido.

Incerteza padrão: incerteza do resultado de uma medição expressa na forma de um desvio padrão.

Indicação: valor fornecido por um instrumento de medição ou por um sistema de medição.

Instrumento de medição: dispositivo utilizado para realizar medições, individualmente ou associado a um ou mais dispositivos suplementares. Um instrumento de medição que pode ser utilizado individualmente é um sistema de medição.

Intervalo de confiança: intervalo que contém, com determinado nível de confiança, o conjunto de valores verdadeiros de um mensurando.

Material de referência certificado (MRC): material de referência acompanhado de uma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos. A documentação mencionada é emitida na forma de um certificado.

Material de referência (MR): material suficientemente homogêneo e estável em relação às propriedades especificadas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida em uma medição ou em um exame de propriedades qualitativas.

Mensurando: grandeza submetida a uma medição; comumente chamado de analito em Química Analítica.

Nível de confiança: valor da probabilidade associada a um intervalo de confiança.

Precisão: grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mensurando em uma mesma amostra, efetuadas sob condições especificadas. A precisão pode ser avaliada em termos de *repetibilidade*, *precisão intermediária* e *reprodutibilidade*.

A *repetibilidade* é definida como a precisão efetuada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, mesmo analista, mesmo sistema de medição, mesmo modo de operação, no mesmo local, e no menor intervalo de tempo possível.

A *precisão intermediária* é definida como a precisão efetuada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, no mesmo local, porém variando uma ou mais condições, como analistas, sistema de medição, modo de operação, tempo, entre outras.

A *reprodutibilidade* é definida como a precisão efetuada sob condições que podem compreender diferentes procedimentos de medição, em diferentes locais, com diferentes analistas, diferentes sistemas de medição, entre outras; geralmente obtida por meio de participação em programas de comparação interlaboratoriais.

Procedimento de medição (ou método de medição): conjunto de operações especificamente descritas, usadas na execução de medições particulares de acordo com um dado método.

Resolução: menor variação da grandeza medida que causa uma variação perceptível na indicação correspondente; para instrumentos analógicos, normalmente, considera-se a resolução como a metade da menor divisão.

Resultado de uma medição: melhor estimativa do valor atribuído a um mensurando, obtido por medição. Uma expressão completa do resultado de uma medição inclui informações sobre a incerteza de medição.

Tendência ou bias: estimativa de um erro sistemático. Em Química Analítica, a tendência é corrigida pela recuperação do método.

Validação: verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido.

Valor verdadeiro (de uma grandeza): valor compatível com a definição de uma grandeza. O que normalmente se tem, é o valor mais provável obtido a partir de uma série de repetições.

LISTA DE SÍMBOLOS

- x = estimativa da grandeza de entrada X
 y = estimativa do valor do mensurando Y
 f = relação funcional entre o valor do mensurando Y e as grandezas de entrada
 \bar{x} = média aritmética de X
 n = número de determinações independentes
 u = incerteza padrão
 s = desvio padrão
 $s(\bar{x})$ = desvio padrão amostral da média
 L_s = limite superior da escala
 L_i = limite inferior da escala
 a = meia largura de uma distribuição de possíveis valores de uma grandeza de entrada
 u_c = incerteza combinada
 c = coeficiente de sensibilidade
 r = coeficiente de correlação
 $\frac{\partial f}{\partial x}$ = derivada parcial de f com relação à grandeza de entrada X
 U = incerteza expandida
 k = fator de abrangência
 ν = graus de liberdade
 ν_{eff} = graus de liberdade efetivos



LISTA DE EXEMPLOS

EXEMPLO 1. Identificação das grandezas de entrada e de saída na determinação de umidade em uma amostra de açúcar.

EXEMPLO 2. Determinação da acidez total de uma solução, expressa em g de ácido acético por L de amostra.

EXEMPLO 3. Incerteza padrão associada à precisão do teor de hidroclorotiazida

EXEMPLO 4. Cálculo da incerteza padrão associada à calibração de uma pipeta volumétrica de 25,0 mL.

EXEMPLO 5. Cálculo da incerteza padrão associada à pureza de um padrão de cafeína.

EXEMPLO 6. Cálculo da incerteza padrão associada à resolução de um termômetro não digital (0 a 100 °C).

EXEMPLO 7. Determinação da incerteza da regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de chumbo em sangue por espectrometria de massa com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS)

EXEMPLO 8. Cálculo da incerteza padrão combinada da densidade de uma solução alcoólica

EXEMPLO 9. Determinação da incerteza padrão combinada de uma operação de pesagem.

EXEMPLO 10. Cálculo da incerteza padrão combinada da densidade de uma solução alcoólica.

EXEMPLO 11. Determinação da incerteza padrão combinada da concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM.

EXEMPLO 12. Determinação da incerteza expandida do teor de umidade em uma amostra de sacarose.

EXEMPLO 13. Análise das contribuições das incertezas relacionadas à concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM.

EXEMPLO 14. Expressão do resultado do teor de umidade em uma amostra de sacarose.

EXEMPLO I. Determinação da incerteza expandida da solução de hidróxido de sódio 0,1 M.

EXEMPLO II. Determinação da incerteza expandida da concentração da gordura total em amostra de leite em pó, obtida por extração a frio por Soxhlet.

EXEMPLO III. Determinação da incerteza expandida do teor de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ em comprimidos mastigáveis.

EXEMPLO IV. Determinação da incerteza expandida do teor de furosemida por comprimido usando espectrofotometria de ultravioleta (UV-VIS).

EXEMPLO V. Determinação da incerteza expandida da concentração de desoxinivalenol (DON) em farinha de trigo por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (CLAE/UV).

EXEMPLO VI. Determinação da incerteza expandida do pH de uma solução aquosa.

EXEMPLO VII. Determinação da incerteza expandida do teor de chumbo em sangue por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

EXEMPLO VIII. Determinação da incerteza expandida da concentração de fluoreto em água por potenciometria com eletrodo de íon seletivo.

$$u_{c,y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_{x_i} \cdot u_{x_i})^2}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$s(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\frac{a}{\sqrt{6}}$$

$$U_y = k \cdot u_{c,y}$$

$$U_y = k \cdot u_{c,y}$$

SUMÁRIO

$$u_{c,y} = y \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u_{x_i}}{x_i}\right)^2}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Glossário	7
Lista de símbolos	11
Lista de exemplos	13
Capítulo 1 – Introdução ao cálculo de incerteza de medição	17
Capítulo 2 – Mensurando e fontes de incerteza	19
2.1 Mensurando	19
2.2 Fontes de incerteza	20
2.2.1 Diagrama de Causa e Efeito	21
Capítulo 3 – Quantificação das componentes de incerteza	23
3.1 Avaliação Tipo A da incerteza padrão	23
3.2 Avaliação Tipo B da incerteza padrão	25
3.2.1 Distribuição de probabilidade normal	25
3.2.2 Distribuição de probabilidade retangular ou uniforme	27
3.2.3 Distribuição de probabilidade triangular	28
3.3 Incerteza padrão combinada	29
Capítulo 4 – Incerteza padrão combinada de fontes correlacionadas	31

4.1 Incerteza padrão associada à regressão da curva analítica com ajuste linear.....	33
Capítulo 5 – Incerteza padrão combinada de fontes não correlacionadas	39
5.1 Simplificando os cálculos	42
5.1.1 Regra A, da adição e subtração	42
5.1.2 Regra B, da multiplicação e divisão	43
Capítulo 6 – Incerteza expandida	47
Capítulo 7 – Balanço das contribuições das incertezas e expressão do resultado	53
7.1 Balanço das contribuições das incertezas para a incerteza total	53
7.2 Expressão da estimativa da incerteza total do resultado de um ensaio	55
Capítulo 8 – Exemplos de cálculos de incerteza aplicados a ensaios físico-químicos	57
Considerações finais	137
Referências bibliográficas	139

CAPÍTULO 1

Introdução ao cálculo de incerteza de medição

O resultado de uma medição é a melhor estimativa do valor verdadeiro de um mensurando. Este valor deve incluir a dúvida inerente ao processo de medição, que é traduzida por sua incerteza. A incerteza de medição é o indicativo quantitativo da qualidade de um resultado analítico, sem o qual a avaliação crítica deste pode ser comprometida, influenciando a tomada de decisão para verificar a conformidade do mesmo frente a um limite ou a uma especificação. Ainda que exista dúvida a respeito do valor exato de uma medição, é possível mensurá-la, ou seja, é possível estimar um intervalo no qual o valor considerado verdadeiro possa estar inserido, com um determinado nível de confiança.

É recomendável que, no desenvolvimento de métodos analíticos, sejam investigadas todas as prováveis fontes de incerteza, de modo que a influência de cada uma no resultado final seja aceitável para a área de interesse.

O termo “incerteza de medição” não exprime a ideia de que um resultado analítico não seja válido; ao contrário, demonstra uma maior confiabilidade no mesmo, uma vez que é sempre relacionado a erros inerentes ao processo de medição. A declaração do resultado de uma medição só é completa se o valor atribuído ao mensurando estiver associado à sua incerteza de medição.

É importante ressaltar que incerteza de um resultado não deve ser confundida com tendência, indevidamente considerada como erro em alguns certificados de calibração. A tendência deve ser corrigida, caso isto não ocorra, ela deve ser considerada como fonte de incerteza.

A obtenção da estimativa de incerteza é uma tarefa complexa, porém, não impossível de ser praticada, e que exige uma série de pré-requisitos, listados a seguir:

- ✓ Qualificação e treinamento do analista no ensaio;
- ✓ Validação do método analítico;
- ✓ Calibração e manutenção de equipamentos;
- ✓ Rastreabilidade dos dados de insumos e padrões de controle utilizados;
- ✓ Emprego de materiais de referência apropriados, quando disponíveis;
- ✓ Registro e documentação dos procedimentos operacionais.

As etapas envolvidas para se estimar a incerteza de medição associada ao resultado de um ensaio são as seguintes:

- ✓ Especificação do mensurando;
- ✓ Identificação das fontes de incerteza;
- ✓ Quantificação das componentes de incerteza (avaliação das incertezas padrão do tipo A e do tipo B);
- ✓ Determinação da incerteza padrão combinada;
- ✓ Determinação da incerteza expandida;
- ✓ Análise das contribuições das incertezas;
- ✓ Expressão do resultado.

CAPÍTULO 2

Mensurando e fontes de incerteza

2.1 Mensurando

A medição de uma grandeza (mensurando) é obtida por meio de um modelo matemático que relaciona quantitativamente as estimativas das grandezas de entrada com o valor estimado da grandeza de saída. As grandezas de entrada podem ser outros mensurandos, grandezas que não são medidas diretamente ou constantes.

Na maioria dos casos, uma estimativa da medição do mensurando (y), é obtida usando estimativas dos valores das grandezas de entrada (x_1, x_2, \dots, x_n), conforme descrito na Equação 1:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{Equação 1})$$

No Exemplo 1 as grandezas de entrada e de saída são identificadas.

EXEMPLO 1: Identificação das grandezas de entrada e de saída na determinação de umidade em uma amostra de açúcar.

A relação matemática utilizada para calcular o teor de umidade de uma amostra de açúcar, expresso em porcentagem de massa, é a seguinte:

$$T = \frac{m \cdot 100}{M}, \text{ onde:}$$

T = grandeza de saída = valor do mensurando = teor de umidade, em % de massa;

m = grandeza de entrada = massa da amostra após secagem em estufa, expressa em g;

M = grandeza de entrada = massa da amostra antes da secagem, expressa em g.

As estimativas das grandezas de entrada são obtidas por medições. Neste caso, as incertezas das grandezas de entrada são obtidas por meio do certificado de calibração da balança.

2.2 Fontes de incerteza

Na avaliação da estimativa de incerteza, todas as fontes devem ser identificadas, incluindo aquelas que não aparecem explicitamente na expressão usada para calcular o valor do mensurando, como por exemplo, a influência da temperatura na medição de um determinado volume.

Podem ser consideradas fontes de incerteza a influência dos instrumentos de medição (calibração, resolução, fator resposta, etc.), a pureza dos padrões, a incerteza da concentração dos materiais de referência, a influência das condições ambientais (temperatura, pressão, umidade, etc.), além de outras.

No Exemplo 2 é apresentado o procedimento para determinação da acidez total em uma solução; neste exemplo, a identificação das fontes de incerteza foi feita verificando-se quais etapas do ensaio são passíveis de gerarem erros.

EXEMPLO 2: Determinação da acidez total de uma solução, expressa em g de ácido acético por L de amostra.

Procedimento:

- a) Pipetar 50,0 mL de amostra utilizando pipeta volumétrica e transferir para um erlenmeyer;
- b) Adicionar cerca de 50 mL de água;
- c) Adicionar 3 gotas de solução indicadora;
- d) Titular com solução de NaOH 1 M até o ponto de viragem do indicador utilizando bureta de 25,0 mL.

Equação do mensurando:

$$A = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot MM_{HAc}}{V_{amostra}}, \text{ onde:}$$

A = acidez total, expressa em g de ácido acético por L de amostra;

V_{NaOH} = volume de solução de NaOH 1 M gasto na titulação;

C_{NaOH} = concentração molar do titulante (1 M);

$V_{amostra}$ = volume de amostra usado na titulação;

MM_{HAc} = Massa molecular do ácido acético.

Neste ensaio, as fontes de incerteza são aquelas oriundas da tomada de ensaio da amostra, do volume da solução de NaOH gasto na titulação, da concentração da solução de NaOH, da massa molecular do ácido acético e da precisão do método.

2.2.1 Diagrama de Causa e Efeito

As fontes de incerteza podem ser expressas graficamente por meio do Diagrama de Causa e Efeito, também conhecido por Diagrama de Ishikawa ou Espinha de Peixe ou 6M. O diagrama permite uma visualização global de todas as fontes de incerteza, minimizando a duplicidade de seleção das mesmas. Na Figura 1 são apresentadas as componentes de cada fonte de incerteza na determinação da acidez de uma solução, referentes ao Exemplo 2.

CAPÍTULO 3

Quantificação das componentes de incerteza

A contribuição de cada componente de incerteza de um resultado de medição é expressa como incerteza padrão (desvio padrão). Basicamente, as componentes de incerteza podem ser agrupados em duas, de acordo com o tipo de avaliação: tipo A ou tipo B.

3.1 Avaliação Tipo A da incerteza padrão

A avaliação tipo A da incerteza padrão é aplicada quando são realizadas observações independentes da grandeza de entrada. Considera-se como avaliações do Tipo A aquelas provenientes das avaliações da precisão e da exatidão de um método. Na prática, a avaliação do tipo A é aquela em que o analista que realiza os ensaios é o responsável por gerar os resultados. Sendo assim, para a grandeza de entrada (X_j) determinada a partir de n medições independentes, a média aritmética dos resultados das medições (\bar{x}), obtida pela Equação 2, é usada como estimativa da grandeza de entrada (X_j).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^n x_j}{n} \quad (\text{Equação 2})$$

x_j = j -ésimo resultado de medição da grandeza de entrada X_j .

A incerteza padrão do tipo A de x_j (u_{x_j}) é calculada pelo desvio padrão dos resultados das n medições (s), de acordo com a Equação 3:

$$u_{x_j} = s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 3})$$

Quando os n valores obtidos forem resultados médios de medições de X_i , a melhor estimativa da incerteza padrão do tipo A de X_i é dada pelo desvio padrão da média $s(\bar{x})$, conforme a Equação 4:

$$u_{x_i} = s(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 4})$$

Nota 1: Em todos os exemplos deste livro, optou-se por utilizar a Equação 3 para calcular a incerteza padrão associada à precisão.

Nota 2: Para que a média e o desvio padrão sejam boas estimativas da posição central e da dispersão de uma distribuição, respectivamente, os resultados das medições devem ser normalmente distribuídos e sem valores discrepantes (ver item 3.2.1).

Em geral, a precisão é representada pelo coeficiente de variação expresso em porcentagem e definido como a razão entre o desvio padrão e a média amostral, da seguinte forma: $CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$. A exatidão, por sua vez, é frequentemente representada pela recuperação, expressa em porcentagem e definida como a razão entre a média amostral e o valor verdadeiro de um mensurando.

No Exemplo 3 são apresentados os cálculos para obtenção da estimativa do teor de hidroclorotiazida e a incerteza padrão associada à precisão do ensaio.

EXEMPLO 3: Incerteza padrão associada à precisão do teor de hidroclorotiazida.

Os teores obtidos, em mg/comprimido, foram: 25,1; 24,9; 25,0; 24,9; 25,0; 24,8; 24,9; 25,0; 25,0; 25,1. A média dos resultados das 10 determinações é:

$$\bar{x} = \frac{25,1 + 24,9 + 25,0 + 24,9 + 25,0 + 24,8 + 24,9 + 25,0 + 25,0 + 25,1}{10}$$

$$\bar{x} = 25,0 \text{ mg/comprimido}$$

O desvio padrão das medições é:

$$s = \sqrt{\frac{(25,1 - 25,0)^2 + (24,9 - 25,0)^2 + (25,0 - 25,0)^2 + (24,9 - 25,0)^2 + (25,0 - 25,0)^2 + (24,8 - 25,0)^2 + (24,9 - 25,0)^2 + (25,0 - 25,0)^2 + (25,0 - 25,0)^2 + (25,1 - 25,0)^2}{10 - 1}}$$

$$s = 0,095 \text{ mg/comprimido}$$

O coeficiente de variação é:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,095}{25,0} \cdot 100 = 0,38 \%$$

Logo, a incerteza padrão associada à precisão do ensaio é 0,095 mg/comprimido para um teor médio de 25 mg/comprimido e a incerteza padrão relativa associada à precisão é 0,0038.

Nota: Esses dados foram obtidos a partir da validação do método, tendo sido efetuados testes de outliers e normalidade antes de se determinar a média e o desvio padrão.

3.2 Avaliação Tipo B da incerteza padrão

A avaliação tipo B da incerteza é aplicada quando o analista que realiza os ensaios não tem condições de gerar os resultados de determinadas fontes, como por exemplo, de calibração de equipamentos, de massas moleculares, etc. Nestes casos, os dados são fornecidos por certificados, manuais ou literatura científica, e não podem ser alterados pelo analista. Com base nas informações disponíveis sobre as componentes da fonte de incerteza avaliada, deve-se considerar a distribuição de probabilidade mais adequada aos dados. Os tipos de distribuição de probabilidade geralmente utilizados são: retangular (ou uniforme), triangular e normal (ou Gaussiana).

3.2.1 Distribuição de probabilidade normal

A distribuição de probabilidade normal é aquela em que a média situa-se no centro de um intervalo e os pontos extremos são eventos menos prováveis de acontecerem. É expressa por um gráfico simétrico que possui a forma de sino, também chamado de curva Gaussiana (Figura 2).

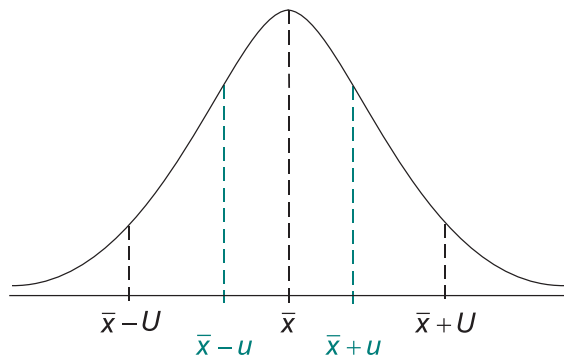


FIGURA 2. Representação de uma distribuição normal.

Considerando uma grandeza de entrada que apresente uma distribuição normal, sua estimativa (x_j) é definida pelo ponto médio de sucessivas medições (\bar{x}_j) e sua incerteza padrão é: $u_{x_j} = \frac{U_{x_j}}{k}$

Neste caso, k é uma constante, conhecida como fator de abrangência, determinada por um nível de confiança e U_{x_j} é a incerteza expandida associada à grandeza de entrada estimada por x_j , também representada por $k \cdot u_{c_{x_j}}$, em que $u_{c_{x_j}}$ é a incerteza padrão combinada de x_j . Estes parâmetros são abordados nos itens 3.4 e 3.5.

Adota-se a distribuição normal para dados obtidos em certificados de calibração, em manuais de equipamentos, em especificações de fabricantes, e outros, em que o valor médio e seu intervalo $\bar{x}_j \pm U_{x_j}$ são declarados juntamente com o fator de abrangência (k) e o nível de confiança adotado.

No Exemplo 4 é apresentado o cálculo da incerteza padrão associada à calibração de uma pipeta volumétrica.

EXEMPLO 4: Cálculo da incerteza padrão associada à calibração de uma pipeta volumétrica de 25,0 mL.

No certificado de calibração da pipeta consta a incerteza expandida ($U_{cal.pipeta}$) de 0,034 mL e $k = 2$, ou seja, com aproximadamente, 95 % de confiança. Assim, a incerteza padrão da calibração da pipeta é:

$$u_{cal.pipeta} = \frac{U_{cal.pipeta}}{k} = \frac{0,034}{2} = 0,017 \text{ mL}$$

3.2.2 Distribuição de probabilidade retangular ou uniforme

Geralmente, assume-se que os dados provêm de uma distribuição retangular quando não há conhecimento específico dos possíveis valores da grandeza de entrada e presume-se que é igualmente provável que estejam no intervalo que varia do limite inferior (L_i) ao limite superior (L_s). Neste caso, considera-se que a probabilidade do valor verdadeiro da grandeza estar contido neste intervalo é igual a 1 e a probabilidade de estar fora deste intervalo é zero (Figura 3). Dessa forma, a estimativa da grandeza de entrada (x_i) é o ponto médio do intervalo, dado pela Equação 5:

$$x_i = \frac{L_s - L_i}{2} \quad \text{(Equação 5)}$$

$L_s = x_i + a$ e $L_i = x_i - a$. A incerteza padrão de x_i é definida pela Equação 6:

$$u_{x_i} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{(Equação 6)}$$

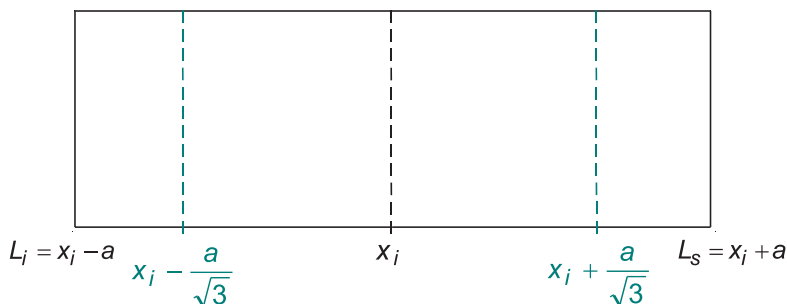


FIGURA 3. Representação da distribuição retangular.

Considera-se a distribuição retangular nos seguintes casos:

- Em medições feitas em instrumentos de visualização digital;
- Quando há variações de volume devido à diferença de temperatura;
- Em medições realizadas com vidrarias que não apresentam certificado de calibração.

A seguir, é apresentado no Exemplo 5, o cálculo da incerteza padrão associada à pureza de um padrão de cafeína.

EXEMPLO 5: Cálculo da incerteza padrão associada à pureza de um padrão de cafeína.

O certificado do padrão indica pureza de $(100,00 \pm 0,05) \%$. Como não há nenhuma informação sobre o fator de abrangência e o nível de confiança adotado, supõe-se que sejam provenientes de uma distribuição retangular. Assim, a incerteza padrão associada à pureza da substância é:

$$U_{\text{pureza}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,029 \%$$

3.2.3 Distribuição de probabilidade triangular

Assume-se que os dados provêm de uma distribuição triangular quando valores próximos dos limites são menos prováveis do que valores próximos do ponto médio (Figura 4).

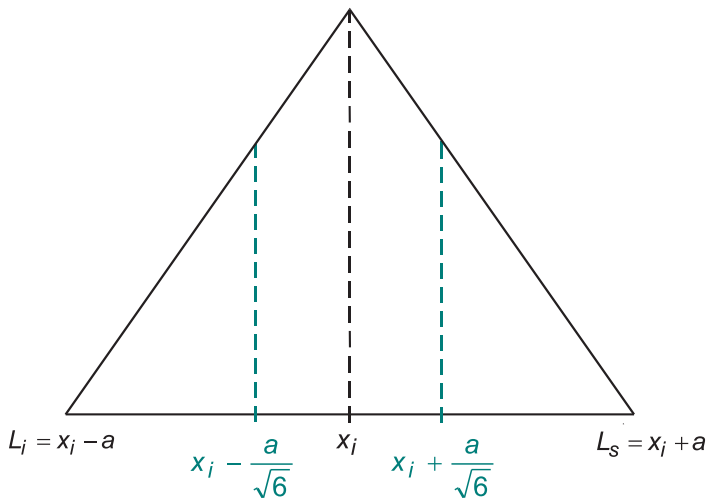


FIGURA 4. Representação de uma distribuição triangular.

Pressupondo-se que a grandeza de entrada tenha uma distribuição triangular num intervalo simétrico de $\pm a$, uma estimativa da grandeza de entrada (x_i) é o ponto médio do intervalo (Equação 5) e a estimativa da incerteza padrão é definida pela Equação 7:

$$u_{y_i} = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em geral, aplica-se a distribuição triangular em medições realizadas em instrumentos de indicação analógica (Figura 5).

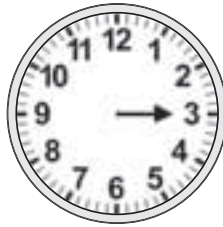


FIGURA 5. Instrumento analógico.

No Exemplo 6 é apresentado o cálculo da incerteza padrão associada à resolução de um termômetro não digital.

EXEMPLO 6: Cálculo da incerteza padrão associada à resolução de um termômetro não digital (0 a 100 °C).

A resolução da escala do termômetro ($2a$) é 1 °C. Assumindo uma distribuição triangular, a incerteza padrão associada à resolução é:

$$U_{\text{resolução}} = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0,5}{\sqrt{6}} = 0,2 \text{ °C}$$

Nota: Quando houver dúvida sobre qual tipo de distribuição adotar, recomenda-se o uso da distribuição retangular.

3.3 Incerteza padrão combinada

A incerteza padrão combinada do resultado do mensurando (y) é representada por u_{C_y} . O valor desta incerteza é obtido pela combinação das incertezas padrão das estimativas de entrada (x_1, x_2, \dots, x_n) de y .

Nota: Vale ressaltar que nem todas as incertezas das grandezas de entrada (componentes de incerteza) do resultado de uma medição apresentam contribuição significativa para a incerteza padrão combinada de y .

As grandezas de entrada podem ser dependentes entre si ou não, e desta forma classificadas em dois tipos:

- Estatisticamente dependentes ou correlacionadas;
- Estatisticamente independentes ou não correlacionadas.

O cálculo da u_{C_y} baseia-se numa aproximação de primeira ordem da expansão da série de Taylor, denominada *lei de propagação de incertezas*.

CAPÍTULO 4

Incerteza padrão combinada de fontes correlacionadas

Quando as grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n de um mensurando de valor Y são dependentes, a incerteza padrão combinada de seu valor estimado (y) é expressa segundo a Equação 8:

$$u_{c_y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_{x_i}^2 \cdot u_{x_i}^2 + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_{x_i} \cdot c_{x_j} \cdot u_{x_i} \cdot u_{x_j} \cdot r_{x_i, x_j}} \quad (\text{Equação 8})$$

x_i e x_j = estimativas de X_i e X_j

u_{x_i} e u_{x_j} = incerteza padrão associada a x_i e x_j

c_{x_i} e c_{x_j} = coeficientes de sensibilidade de x_i e x_j

r_{x_i, x_j} = coeficiente de correlação entre x_i e x_j definido por:

$$r_{x_i, x_j} = \frac{\sum_{i, j=1}^n (x_i - \bar{x}_i) \cdot (x_j - \bar{x}_j)}{u_{x_i} \cdot u_{x_j}}, \quad (\text{Equação 9})$$

$$r_{x_i, x_j} = r_{x_j, x_i} \text{ e } -1 \leq r_{x_i, x_j} \leq 1.$$

Nota: O coeficiente de correlação se refere a um modelo de regressão com ajuste linear obtido pelo método dos mínimos quadrados.

Os coeficientes de sensibilidade c_{x_i} são derivadas parciais que descrevem como a estimativa de saída (y) varia com pequenas alterações nos valores das estimativas de entrada (x_i).

A derivada parcial de um mensurando y , que é função de n variáveis $y = f(x_1, \dots, x_n)$, pode ser representada através de um limite de acordo com a Equação 10:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(x_1, \dots, x_i + \Delta t, \dots, x_n) - f(x_1, \dots, x_n)}{\Delta t}$$

(Equação 10)

Na prática, o c_{x_i} é utilizado para converter as unidades de medida das incertezas das grandezas de entrada na unidade da grandeza de saída. Os coeficientes de sensibilidade são calculados por:

$$c_{x_i} = \frac{\partial y}{\partial x_i}$$

Supondo $y = f(x_1, x_2)$ e considerando que x_1 e x_2 são variáveis correlacionadas, de acordo com a Equação 8, o cálculo da incerteza padrão combinada de y é:

$$u_{cy} = \sqrt{c_{x_1}^2 \cdot u_{x_1}^2 + c_{x_2}^2 \cdot u_{x_2}^2 + 2 \cdot c_{x_1} \cdot c_{x_2} \cdot u_{x_1} \cdot u_{x_2} \cdot r_{x_1, x_2}}$$

(Equação 11)

Supondo $y = f(x_1, x_2, x_3)$ e considerando que x_1 e x_2 , x_1 e x_3 e x_2 e x_3 são variáveis correlacionadas entre si, de acordo com a Equação 8, o cálculo da incerteza padrão combinada de y é:

$$u_{cy} = \sqrt{c_{x_1}^2 \cdot u_{x_1}^2 + c_{x_2}^2 \cdot u_{x_2}^2 + c_{x_3}^2 \cdot u_{x_3}^2 + 2 \cdot c_{x_1} \cdot c_{x_2} \cdot u_{x_1} \cdot u_{x_2} \cdot r_{x_1, x_2} + 2 \cdot c_{x_1} \cdot c_{x_3} \cdot u_{x_1} \cdot u_{x_3} \cdot r_{x_1, x_3} + 2 \cdot c_{x_2} \cdot c_{x_3} \cdot u_{x_2} \cdot u_{x_3} \cdot r_{x_2, x_3}}$$

(Equação 12)

Supondo $y = f(x_1, x_2, x_3)$ e considerando que apenas x_1 e x_3 são variáveis correlacionadas entre si, de acordo com a Equação 8, o cálculo da incerteza padrão combinada de y é:

$$u_{cy} = \sqrt{c_{x_1}^2 \cdot u_{x_1}^2 + c_{x_2}^2 \cdot u_{x_2}^2 + c_{x_3}^2 \cdot u_{x_3}^2 + 2 \cdot c_{x_1} \cdot c_{x_3} \cdot u_{x_1} \cdot u_{x_3} \cdot r_{x_1, x_3}}$$

(Equação 13)

pois assume-se que $r_{x_1, x_2} = 0$ e que $r_{x_2, x_3} = 0$.

Em Química Analítica, poucas grandezas de entrada são correlacionadas entre si; um exemplo clássico é a incerteza da regressão da curva analítica.

4.1 Incerteza padrão associada à regressão da curva analítica com ajuste linear

A curva analítica empregada em grande parte das medições pode ser descrita pelo modelo de regressão com ajuste linear obtido pelo método dos mínimos quadrados e expressa da seguinte forma $A_j = B_1 \cdot c_j + B_0$, sendo que:

A_j = j-ésima medida de resposta do i-ésimo padrão

c_j = concentração do i-ésimo padrão

B_1 = coeficiente angular da reta

B_0 = coeficiente linear da reta (ponto de interseção da reta com o eixo das ordenadas).

Na construção da curva analítica existem fontes de incerteza que influenciam na resposta do mensurando, como, por exemplo, a repetibilidade da resposta do equipamento tanto para soluções padrão quanto para as amostras em estudo, a incerteza associada à concentração das soluções padrão, bem como a estimação da própria curva de regressão. O ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados assume que as incertezas dos valores da abscissa são desprezíveis em relação às incertezas dos valores da ordenada, portanto, a incerteza do ajuste linear só leva em consideração a resposta do equipamento, desconsiderando a correlação entre as sucessivas diluições da solução padrão mãe.

A incerteza associada à interpolação da resposta da amostra na curva analítica $u(c_o)$, é dada pela Equação 14:

$$u(c_o) = \frac{S}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad (\text{Equação 14})$$

S = desvio padrão residual da reta, dado pela Equação 15:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_1 \cdot c_j + B_0)]^2}{n-2}} \quad (\text{Equação 15})$$

A_j = j-ésima medida de resposta do i-ésimo padrão

B_0 = coeficiente linear da reta

B_1 = coeficiente angular da reta

p = número de medições para determinar c_o

n = número total de medições realizadas das soluções padrão para determinar a curva analítica

c_o = concentração do analito na amostra

\bar{c} = concentração média das soluções padrão

c_j = concentração j-ésimo padrão

S_{xx} = somatório das diferenças quadráticas entre as concentrações das soluções padrão e a concentração média, dado pela Equação 16:

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (\text{Equação 16})$$

Nota: Vale ressaltar que quanto mais distante for a concentração do analito na amostra em relação à concentração média das soluções padrão, maior será a incerteza padrão associada à interpolação da resposta da amostra na curva analítica $u(c_o)$.

No Exemplo 7 é apresentado o cálculo da incerteza da regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de chumbo em uma amostra de sangue.

EXEMPLO 7: Determinação da incerteza da regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de chumbo em sangue por espectrometria de massa com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS).

O método consiste na diluição de amostras de sangue e posterior leitura em um ICP-MS. As soluções padrão são obtidas a partir de sucessivas diluições de um material de referência certificado.

Dados da curva analítica:

Cinco soluções padrão com diferentes concentrações foram preparadas em triplicata e os resultados das leituras são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Intensidade das soluções padrão

Concentração (µg/L)	Intensidade		
0	0,158	0,157	0,156
5	0,727	0,732	0,738
10	1,326	1,333	1,340
20	2,514	2,502	2,518
40	4,885	4,889	4,863

A curva analítica é descrita da seguinte forma: $y = 0,1182x + 0,1497$ e apresentada na Figura 6.

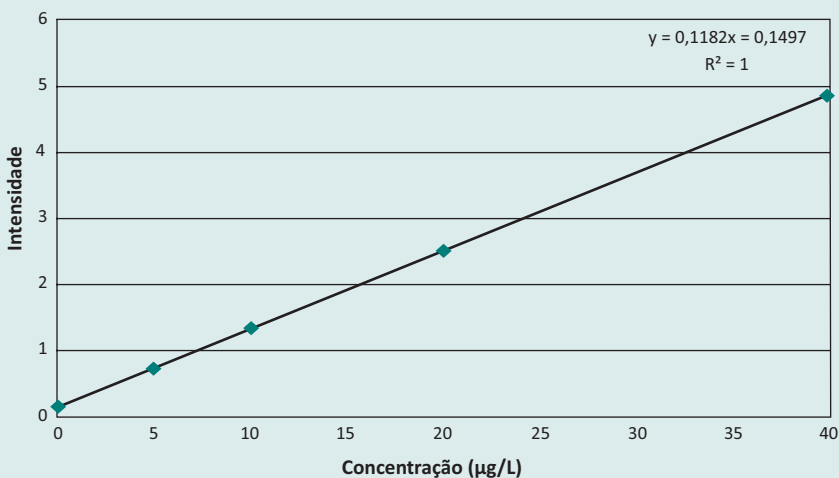


FIGURA 6. Curva analítica para a determinação de chumbo em sangue.

B_0 = coeficiente linear da reta = 0,1497

B_1 = coeficiente angular da reta = 0,1182

n = número total de medições realizadas das soluções padrão para determinar a curva analítica = 15 (5 concentrações em triplicata)

\bar{c} = concentração média das soluções padrão = 15 µg/L (média de 0, 5, 10, 20 e 40 µg/L)

c_o = concentração de chumbo em uma amostra de sangue = 12,34 µg/L, obtida pela média de duas replicatas independentes por meio da curva analítica.

p = número de medições para determinar $c_0 = 2$

O cálculo da incerteza associada à interpolação da concentração de chumbo na curva analítica é realizado de acordo com a Equação 14.

- Determinação de S :

Na Tabela 2 são apresentados os resultados parciais para determinação de S .

TABELA 2. Cálculos parciais para a determinação de S .

Concentração (c)	Intensidade (A)	$(B_1 \cdot c + B_0)$	$[A - (B_1 \cdot c + B_0)]$	$[A - (B_1 \cdot c + B_0)]^2$
0	0,158	0,1497	0,0083	0,0001
0	0,157	0,1497	0,0073	0,0001
0	0,156	0,1497	0,0063	0,0000
5	0,727	0,7407	-0,0137	0,0002
5	0,732	0,7407	-0,0087	0,0001
5	0,738	0,7407	-0,0027	0,0000
10	1,326	1,3316	-0,0056	0,0000
10	1,333	1,3316	0,0014	0,0000
10	1,340	1,3316	0,0084	0,0001
20	2,514	2,5135	0,0005	0,0000
20	2,502	2,5135	-0,0115	0,0001
20	2,518	2,5135	0,0045	0,0000
40	4,885	4,8772	0,0078	0,0001
40	4,889	4,8772	0,0118	0,0001
40	4,863	4,8772	-0,0142	0,0002
Soma				0,0011

$$S = \sqrt{\frac{0,0011}{15 - 2}} = \sqrt{\frac{0,0011}{13}} = 0,0092$$

Nota: Uma opção para o cálculo automático de S é utilizar a função EPADYX no Excel Versão 2010, ressaltando-se que os dados de x e y devem estar dispostos conforme a Tabela 2, sendo que x corresponde à concentração e y , à resposta.

- Determinação de S_{xx} :

Na Tabela 3 são apresentados os resultados para determinação de S_{xx} .

TABELA 3. Cálculos para a determinação de S_{xx} .

Concentração (c)	$(c - \bar{c})$	$(c - \bar{c})^2$
0	-15	225
0	-15	225
0	-15	225
5	-10	100
5	-10	100
5	-10	100
10	-5	25
10	-5	25
10	-5	25
20	5	25
20	5	25
20	5	25
40	25	625
40	25	625
40	25	625
Soma		3000

$$S_{xx} = 3000$$

- Determinação da incerteza padrão associada à regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de chumbo em sangue:

Substituindo todos os valores na equação 14:

$$u(c_o) = \frac{0,0092}{0,1182} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(12,34 - 15)^2}{3000}}$$

$$u(c_o) = 0,0587 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Dessa forma, a incerteza padrão da regressão da curva analítica com ajuste linear para determinação da concentração de chumbo em uma amostra de sangue com 12,34 $\mu\text{g/L}$ por ICP-MS é de 0,059 $\mu\text{g/L}$. Vale ressaltar que este valor corresponde a um componente de incerteza dentre as várias fontes que contribuem para a incerteza total da concentração de chumbo na amostra.

CAPÍTULO 5

Incerteza padrão combinada de fontes não correlacionadas

Quando não há correlação entre as grandezas de entrada (X_1, X_2, \dots, X_n) de um mensurando (Y), a incerteza padrão combinada de y ($u_{c,y}$) é calculada de acordo com a Equação 17 obtida por meio da Equação 8 e assumindo que $r_{x_i, x_j} = 0$:

$$u_{c,y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_{x_i}^2 \cdot u_{x_i}^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_{x_i} \cdot u_{x_i})^2} \quad (\text{Equação 17})$$

No Exemplo 8 é apresentado o cálculo da incerteza padrão combinada da densidade de uma solução alcoólica.

EXEMPLO 8: Cálculo da incerteza padrão combinada da densidade de uma solução alcoólica.

As fontes de incerteza envolvidas na determinação da densidade são as provenientes das medidas diretas da massa (avaliação do tipo A) e do certificado de calibração do picnômetro (avaliação do tipo B).

As grandezas de entrada não são correlacionadas entre si, ou seja, a medição da massa é feita independentemente do volume.

São dados:

Massa (m) = 39,1970 g (média de 3 medições da massa);

Incerteza padrão associada à massa (u_m) = 0,0032 g (desvio padrão das 3 medições da massa);

Volume (V) = 50,124 cm³ (volume do picnômetro que consta no certificado de calibração);

Incerteza padrão associada ao volume (u_V) = 0,054 cm³ (incerteza padrão do volume do picnômetro que consta no certificado de calibração)

A função ou modelo matemático para calcular a densidade é: $d = \frac{m}{V}$.

Neste caso, a densidade é função da massa e do volume, representada por: $d = f(m, V) = \frac{m}{V}$.

- Cálculo do coeficiente de sensibilidade para a massa:

De acordo com a Equação 10, tem-se que a derivada parcial da densidade em função da massa é:

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(m + \Delta t, V) - f(m, V)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{m + \Delta t}{V} - \frac{m}{V}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{m}{V} + \frac{\Delta t}{V} - \frac{m}{V}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{\Delta t}{V}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta t}{V \cdot \Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{V}$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = \frac{1}{V}$$

O coeficiente de sensibilidade da densidade em relação à massa é dado por:

$$c_m = \frac{\partial d}{\partial m} = \frac{1}{V} = \frac{1}{50,124} = 0,01995 \text{ cm}^{-3}$$

A massa é expressa em g e a densidade em g/cm³. Assim, ao multiplicar C_m por m , é possível obter a unidade de medida da densidade.

- Cálculo do coeficiente de sensibilidade para o volume:

De acordo com a Equação 10, tem-se que a derivada parcial da densidade em função do volume é:

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(m, V + \Delta t) - f(m, V)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{m}{V + \Delta t} - \frac{m}{V}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{m \cdot V - m \cdot (V + \Delta t)}{V \cdot (V + \Delta t)}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\frac{m \cdot V - m \cdot V - m \cdot \Delta t}{V^2 + V \cdot \Delta t}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\frac{m \cdot \Delta t}{V^2 + V \cdot \Delta t}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{m \cdot \Delta t}{\Delta t(V^2 + V \cdot \Delta t)}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{m}{V^2 + V \cdot \Delta t}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = -\frac{m}{V^2 + 0}$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = -\frac{m}{V^2}$$

O coeficiente de sensibilidade da densidade em relação ao volume é dado por:

$$c_V = \frac{\partial d}{\partial V} = -\frac{m}{V^2} = -\frac{39,1970}{50,124^2} = -0,015601 \text{ g/cm}^6$$

O volume é expresso em cm^3 e a densidade em g/cm^3 . Assim, ao multiplicar c_V por V , é possível obter a unidade de medida da densidade.

Desta forma, é possível transformar unidade de volume em unidade de densidade.

Uma vez que as grandezas de entrada não são correlacionadas entre si, a incerteza combinada da densidade d é calculada de acordo com a Equação 17.

$$u_{c_d} = \sqrt{(c_m \cdot u_m)^2 + (c_V \cdot u_V)^2}$$

$$u_{c_d} = \sqrt{(0,01995 \cdot 0,0032)^2 + (-0,015601 \cdot 0,054)^2}$$

$$u_{c_d} = 0,00085 \text{ g/cm}^3$$

5.1 Simplificando os cálculos

Para alguns modelos matemáticos específicos, a Equação 17 pode ser simplificada sem a necessidade de utilizar derivadas parciais nos cálculos da incerteza padrão combinada do mensurando. Para tanto, há duas regras a seguir: A (da adição e subtração) e B (da multiplicação e divisão).

5.1.1 Regra A, da adição e subtração

Para os modelos matemáticos que incluem apenas soma ou subtração de grandezas, a incerteza padrão combinada de y é dada pela Equação 18:

$$u_{c_y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{x_i}^2} = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 + \dots + u_{x_n}^2} \quad (\text{Equação 18})$$

No Exemplo 9 é apresentado o cálculo da incerteza padrão combinada da massa de uma amostra, utilizando a regra de adição e subtração.

EXEMPLO 9: Determinação da incerteza padrão combinada de uma operação de pesagem.

Determinar a incerteza padrão combinada de uma operação de pesagem de cerca de 5 g de uma amostra, segundo o modelo $y = p - q$. Esta operação consiste de duas medidas independentes, onde:

p = massa do béquer + massa da amostra = 98,7217 g ($u_p = 0,0003$ g)

q = massa do béquer = 93,5473 g ($u_q = 0,0003$ g)

y = massa de amostra

$y = 98,7217 - 93,5473 = 5,1744$ g

De acordo com a Equação 18, tem-se que:

$$u_{cy} = \sqrt{u_p^2 + u_q^2} = \sqrt{0,0003^2 + 0,0003^2} = 0,00042 \text{ g}$$

Nota: As incertezas das grandezas de entrada estão na mesma unidade de medida da grandeza de saída.

Logo, a incerteza da massa da amostra corresponde a 0,00042 g.

5.1.2 Regra B, da multiplicação e divisão

Para os modelos matemáticos que incluem apenas multiplicação ou divisão de grandezas, a incerteza padrão combinada de y é dada pela Equação 19:

$$u_{cy} = y \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u_{x_i}}{x_i} \right)^2} = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u_{x_2}}{x_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{x_n}}{x_n} \right)^2}$$

(Equação 19)

No Exemplo 10 é apresentada a resolução do Exemplo 8 usando a regra B, da multiplicação e divisão.

EXEMPLO 10: Cálculo da incerteza padrão combinada da densidade de uma solução alcoólica.

Dados:

m = massa da solução = 39,1970 g

u_m = incerteza padrão associada à massa = 0,0032 g

V = volume da solução = 50,124 cm³

u_V = incerteza padrão associada ao volume = 0,054 cm³

d = densidade absoluta

$$d = \frac{m}{V} = \frac{39,1970}{50,124} = 0,782 \text{ g/cm}^3$$

Empregando-se a equação 19, tem-se que a incerteza padrão combinada associada à densidade é:

$$u_{c_d} = d \cdot \sqrt{\left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} = 0,782 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0032}{39,1970}\right)^2 + \left(\frac{0,054}{50,124}\right)^2}$$

$$u_{c_d} = 0,00085 \text{ g/cm}^3$$

Nota: Observa-se que o resultado é o mesmo que aquele obtido no Exemplo 8, onde foram usados os coeficientes de sensibilidade no cálculo da incerteza ao invés da regra da multiplicação e divisão.

Quando o modelo matemático usado para obter o valor do mensurando envolver tanto adição ou subtração, quanto multiplicação ou divisão, é possível decompor o modelo matemático original em expressões consistindo unicamente das operações descritas pelas regras anteriormente citadas, desde que a mesma grandeza não esteja compreendida nas operações de adição ou subtração e de multiplicação ou divisão. Caso ocorra esta situação, é necessário calcular a incerteza utilizando os coeficientes de sensibilidade (ver Exemplo 7 do Capítulo 8).

No exemplo 11 é apresentado o cálculo da incerteza padrão combinada da concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM, utilizando a decomposição do modelo matemático em expressões envolvendo subtração, multiplicação e divisão.

EXEMPLO 11: Determinação da incerteza padrão combinada da concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM.

Dado que a função ou modelo matemático para calcular a molaridade (M) é: $M = \frac{(m_{b+a} - m_b) \cdot P}{MM \cdot V}$ mol/L,

m_{b+a} = massa do béquer + massa da amostra = 40,0906 g
 ($u_{m_{b+a}} = 0,000075$ g);

m_b = massa do béquer = 40,0125 g ($u_{m_b} = 0,000075$ g);

P = pureza do dicromato de potássio = 99,95 % ($u_P = 0,05$ %);

MM = massa molecular do dicromato de potássio = 294,1846 g/mol
 ($u_{MM} = 0,0014$ g/mol);

V = volume da solução = 1,0 L ($u_V = 0,00364$ L);

M = molaridade = 0,000265 mol/L.

Considerando separadamente cada operação matemática e aplicando as regras de combinação de incertezas, tem-se que:

A expressão $m_{b+a} - m_b$ será considerada igual a A (massa da amostra = 0,0781 g) e, desta forma, a incerteza pode ser calculada utilizando a regra de adição e subtração, da seguinte maneira:

$$u_A = \sqrt{(u_{m_{b+a}})^2 + (u_{m_b})^2}$$

Logo, $u_A = \sqrt{(0,000075)^2 + (0,000075)^2} = 0,000106$ g.

Substituindo $m_{b+a} - m_b$ por A no modelo $M = \frac{(m_{b+a} - m_b) \cdot P}{MM \cdot V}$, tem-se que $M = \frac{A \cdot P}{MM \cdot V}$ e a incerteza pode ser calculada utilizando a regra de multiplicação e divisão, como segue:

$$u_M = M \cdot \sqrt{\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_P}{P}\right)^2 + \left(\frac{u_{MM}}{MM}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2}$$

$$u_M = 0,000265 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000106}{0,0781}\right)^2 + \left(\frac{0,0005}{99,95}\right)^2 + \left(\frac{0,0014}{294,1846}\right)^2 + \left(\frac{0,00364}{1,0}\right)^2}$$

$$u_M = 1,04 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

CAPÍTULO 6

Incerteza expandida

O resultado y associado com sua incerteza expandida (U_y) fornece um intervalo $y - U \leq Y \leq y + U$ no qual o valor do mensurando Y está contido com um determinado nível de confiança. A incerteza expandida corresponde ao resultado da multiplicação da incerteza combinada de y (u_{c_y}) por um fator de abrangência (k), conforme a Equação 20:

$$U_y = k \cdot u_{c_y} \quad (\text{Equação 20})$$

O valor de k depende do nível de confiança exigido, do conhecimento das distribuições das grandezas envolvidas e seus respectivos graus de liberdade. O *Guia para quantificação de incerteza em medições analíticas* - EURACHEM/CITAC recomenda para quase todos os fins, o valor de k igual a 2, considerando um nível de 95,45 % de confiança de uma distribuição t de *Student*, com infinitos graus de liberdade. Entretanto, este valor pode ser insuficiente quando predominar, na incerteza padrão combinada de y , a contribuição de uma única fonte de incerteza com poucos graus de liberdade (geralmente menor do que 6).

Para evitar que a incerteza expandida seja subestimada, este livro segue as diretrizes do ISO GUM adotando um valor de k que depende do número de graus de liberdade efetivos (ν_{eff}) para um dado nível de confiança, como apresentado na Tabela 4.

TABELA 4. Valor do fator de abrangência k em função do número de graus de liberdade efetivos e do nível de confiança adotado.

Graus de liberdade efetivos (ν_{eff})	Nível de confiança					
	68,27 %	90 %	95 %	95,45 %	99 %	99,73 %
1	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,78
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14	1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
16	1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17	1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18	1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19	1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35	1,01	1,69	2,03	2,07	2,72	3,23
40	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45	1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100	1,005	1,660	1,984	2,025	2,626	3,077
∞	1,000	1,645	1,960	2,000	2,576	3,000

Os valores de k são provenientes da distribuição t de Student.

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela fórmula de Welch-Satterthwaite, conforme Equação 21:

$$v_{eff} = \frac{u_{c_y}^4}{\sum_{i=1}^n \frac{(c_{x_i} \cdot u_{x_i})^4}{v_i}} \quad (\text{Equação 21})$$

u_{c_y} = incerteza padrão combinada de y

v_i = graus de liberdade da grandeza de entrada x_i

u_{x_i} = incerteza padrão avaliada da grandeza de entrada x_i

c_{x_i} = coeficiente de sensibilidade em relação à x_i

O número de graus de liberdade (v_i) de uma grandeza de entrada avaliada a partir de n medições independentes (avaliação tipo A) é $n - 1$; quando n medições independentes são utilizadas para determinar a regressão com ajuste linear de uma curva analítica, o número de graus de liberdade de suas respectivas incertezas padrão é $n - 2$ (ver Capítulo 4). Geralmente, consideram-se infinitos graus de liberdade para avaliações Tipo B.

Na Tabela 4, o número de graus de liberdade são números inteiros, portanto, deve-se considerar apenas a parte inteira do número de graus de liberdade efetivos obtidos por meio da Equação 21.

No exemplo 12 é apresentado o cálculo da incerteza expandida da umidade em uma amostra de sacarose em que o fator de abrangência é determinado de acordo com os graus de liberdade efetivos e nível de confiança apresentados na Tabela 4.

Nota: Com exceção do Exemplo 3, em todos os outros exemplos de cálculos de incerteza apresentados até agora não foram consideradas as avaliações do tipo A, oriundas da precisão e da exatidão do método. Sabe-se que só é possível levar em conta a contribuição de uma fonte de incerteza se a mesma fizer parte do modelo matemático que define o mensurando; no caso da precisão e exatidão observa-se que estas fontes não fazem parte do modelo matemático. Para driblar este impasse, utiliza-se como recurso aritmético introduzir a precisão na equação como uma multiplicação, e a exatidão (expressa como recuperação) como uma divisão; ambas com valor 1 (um) de modo a não alterar o resultado do mensurando. Neste caso, a incerteza padrão associada à precisão é dada pelo coeficiente de variação e à exatidão pela recuperação, ambas expressas em %.

É importante salientar que a exatidão só deve ser considerada como fonte de incerteza se o valor da recuperação for significativo a ponto de ser usado para corrigir o resultado do mensurando.

Em todos os exemplos deste livro, foi considerada como fonte de incerteza do tipo A apenas a precisão dos ensaios; não foi computada a exatidão uma vez que, na validação dos métodos os resultados de recuperação foram satisfatórios, ou seja, prescindiram da correção do mensurando.

EXEMPLO 12: Determinação da incerteza expandida do teor de umidade em uma amostra de sacarose.

Este método consiste na pesagem da amostra em cápsula tarada, aquecimento em estufa e pesagens sucessivas até peso constante.

As fontes de incerteza do teor de umidade da amostra de sacarose consideradas neste exemplo foram aquelas relacionadas à calibração da balança e à repetibilidade do método.

Dados:

$$\text{Teor de umidade} = \frac{m_2 - m_1}{m} \text{ [g de umidade por g de sacarose]}$$

A precisão não faz parte do modelo matemático da umidade, porém, é uma fonte de incerteza do tipo A; então, é introduzida na equação como uma multiplicação, com o valor correspondente a 1:

$$\text{Teor de umidade} = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot \text{precisão} \text{ [g de umidade por g de sacarose]}$$

$$\text{precisão} = \text{precisão do método} = 1 \text{ (100 \%)}$$

$$m_2 = \text{massa da cápsula mais amostra} = 24,3897 \text{ g}$$

$$m_1 = \text{massa da cápsula mais amostra dessecada} = 24,3650 \text{ g}$$

$$m = \text{massa da amostra} = 5,3210 \text{ g}$$

$$U_{cal} = \text{incerteza expandida da calibração da balança} = 0,0004 \text{ g}, k = 2 \text{ e infinitos graus de liberdade } (v_{cal} = \infty)$$

O desvio padrão da repetibilidade do método resultou em 0,010 g de umidade por g de sacarose para um teor de umidade de 0,493 obtido por meio de 5 ensaios independentes e cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5. Resultados do teor de umidade em uma amostra de sacarose.

n	Teor de umidade [g/g]
1	0,00498
2	0,00476
3	0,00490
4	0,00498
5	0,00502

O valor do coeficiente de variação é $\frac{0,00010}{0,00493} \cdot 100 = 2,1 \%$. Este valor é utilizado como incerteza padrão associado à precisão, uma vez que seu valor é considerado como 1, ao invés de uma incerteza padrão de 0,00010 g/g para um valor de 0,00493 g/g. Dessa forma, a incerteza padrão relativa associada à precisão do método é $v_{prec} = 0,021$, com $5 - 1 = 4$ graus de liberdade ($v_{prec} = 4$).

Cálculos:

A incerteza padrão combinada do teor de umidade da sacarose é calculada conforme Equação 17:

$$u_{c_{teor}} = \sqrt{(c_{m_2} \cdot u_{m_2})^2 + (c_{m_1} \cdot u_{m_1})^2 + (c_m \cdot u_m)^2 + (c_{prec} \cdot u_{prec})^2},$$

sendo que os coeficientes de sensibilidade são:

$$c_{m_2} = \frac{1}{m} = \frac{1}{5,3210} = 0,18793 \text{ g}^{-1}$$

$$c_{m_1} = \frac{1}{m} = \frac{1}{5,3210} = 0,18793 \text{ g}^{-1}$$

$$c_m = -\frac{(m_2 - m_1)}{m^2} = -\frac{(24,3897 - 24,3650)}{5,3210^2} = -0,00087 \text{ g/g}^2$$

$$c_{prec} = \frac{(m_2 - m_1)}{m} = \frac{(24,3897 - 24,3650)}{5,3210} = 0,004642 \text{ g/g}$$

Nota: Os coeficientes de sensibilidade foram calculados de acordo com a Equação 10. O coeficiente de sensibilidade da precisão sempre será o valor do mensurando.

Os valores das incertezas de m_2 , m_1 e m são aqueles relacionados à calibração da balança. Dessa forma,

$$u_{m_2} = u_{m_1} = u_m = \frac{U_{cal}}{k} = \frac{0,0004}{2} = 0,0002 \text{ g.}$$

Calculando a incerteza padrão combinada do teor de umidade, tem-se:

$$u_{c_{teor}} = \sqrt{(0,18793 \cdot 0,0002)^2 + (-0,18793 \cdot 0,0002)^2 + (-0,00087 \cdot 0,0002)^2 + (0,004642 \cdot 0,021)^2}$$

$$u_{c_{teor}} = 0,00011 \text{ g/g}$$

Determinando os graus de liberdade efetivos de acordo com a equação 21, tem-se:

$$\nu_{eff} = \frac{0,00011^4}{\frac{(0,004642 \cdot 0,021)^4}{4} + \frac{(0,18793 \cdot 0,0002)^4}{\infty} + \frac{(-0,18793 \cdot 0,0002)^4}{\infty} + \frac{(-0,00087 \cdot 0,0002)^4}{\infty}}$$

$$\nu_{eff} = \frac{0,00011^4}{\frac{(0,004642 \cdot 0,021)^4}{4} + 0 + 0 + 0} = 6,73$$

Considerando a parte inteira dos graus de liberdade efetivos, ou seja, 6 e um nível de confiança de 95,45 %, de acordo com a Tabela 4 o fator de abrangência k é igual a 2,52. Desse modo, a incerteza expandida associada ao teor de umidade é:

$$U_{teor} = 0,00011 \cdot 2,52 = 0,00027 \text{ g/g}$$

CAPÍTULO 7

Balanco das contribuições das incertezas e expressão do resultado

7.1 Balanco das contribuições das incertezas para a incerteza total

A contribuição da incerteza relativa de cada grandeza pode ser representada por meio do cálculo da porcentagem de sua contribuição para a incerteza total, de acordo com a Equação 22:

$$\% \text{ de contribuição de } x_i = \frac{u_{relativa_i}}{\sum_{i=1}^n u_{relativa_i}} \times 100 \quad (\text{Equação 22})$$

$u_{relativa_i}$ = incerteza padrão relativa de x_i dado por $\frac{u_{x_i}}{x_i}$

u_{x_i} = incerteza padrão de x_i

x_i = estimativa do valor da grandeza x_i

Nota: Estas porcentagens de contribuição também podem ser representadas por meio do gráfico de barras.

No exemplo 13 é apresentada a análise das contribuições das incertezas relacionadas à concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM. Os dados são aqueles que constam no Exemplo 11.

EXEMPLO 13: Análise das contribuições das incertezas relacionadas à concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM.

As fontes que contribuem para a incerteza da concentração são o volume do balão, a massa, a massa molecular e a pureza do sal.

Assim, a porcentagem de contribuição de cada fonte é calculada através da Equação 22 e o gráfico gerado a partir deste exemplo está representado na Figura 7. Observa-se na Tabela 6 que as maiores contribuições de incertezas provêm das fontes referentes ao volume do balão volumétrico (~ 66 %) e à massa do sal (~ 25 %)

TABELA 6. Fontes de incerteza, incerteza padrão e porcentagem de contribuição da concentração de uma solução de dicromato de potássio 0,25 mM.

Fontes de incerteza	x_i	Unidade	Incerteza padrão (u_{xi})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{xi}}{x_i}$)	% de contribuição
Pureza do sal	0,9995	-	0,0005	0,0005	$\frac{0,0005}{0,0055} \times 100 = 9,1\%$
Volume do balão	1,0	L	0,000364	0,0364	$\frac{0,00364}{0,0055} \times 100 = 66,2\%$
Massa molecular	294,1846	g/mol	0,0014	0,0000048	$\frac{0,0000048}{0,0055} \times 100 = 0,1\%$
Massa do sal	0,0781	g	0,000106	0,001357	$\frac{0,001357}{0,0055} \times 100 = 24,8\%$
Total				0,0055	100%

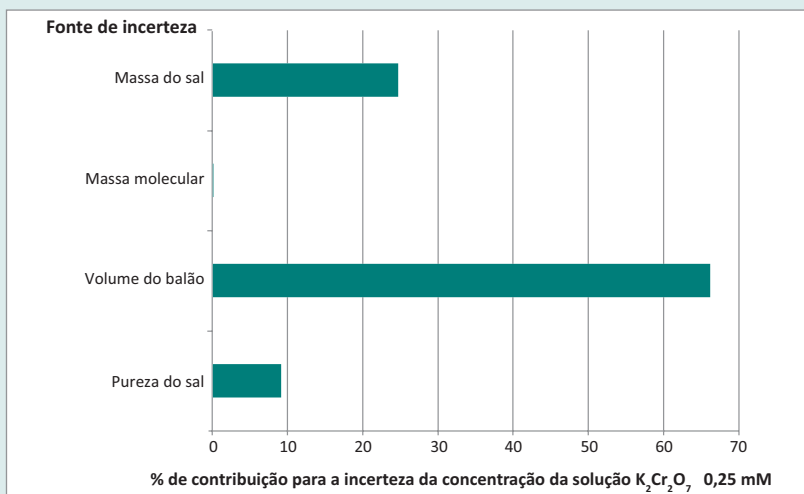


FIGURA 7. Contribuição percentual das fontes de incerteza associadas à concentração de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,25 mM.

7.2 Expressão da estimativa da incerteza total do resultado de um ensaio

O resultado da medição do mensurando é representado pelo valor de sua estimativa y juntamente com sua incerteza expandida (U_y), conforme a representação:

$$(y \pm U_y) \text{ [unidade]}$$

Para complementar a expressão deste resultado, deve ser acrescentada informação sobre o fator de abrangência e nível de confiança adotado.

Recomenda-se que o valor numérico da incerteza de medição seja fornecido com, no máximo, dois algarismos significativos. Se necessário, o resultado deve ser arredondado para o mesmo número de casas decimais da incerteza expandida.

O Exemplo 14 mostra como expressar o resultado de medição baseado nos dados do Exemplo 12.

EXEMPLO 14: Expressão do resultado do teor de umidade em uma amostra de sacarose.

O teor de umidade =

$$\frac{m_2 - m_1}{m} \cdot \text{precisão} = \frac{24,3897 - 24,3650}{5,3210} \cdot 1 = 0,004642 \text{ g de}$$

umidade por g de sacarose.

A incerteza expandida do teor de umidade é 0,00027 g de umidade por g de sacarose.

A expressão do resultado é $(0,00464 \pm 0,00027)$ g de umidade por g de sacarose com 95,45 % de confiança e $k = 2,52$.

CAPÍTULO 8

Exemplos de cálculos de incerteza aplicados a ensaios físico-químicos

Os exemplos apresentados, a seguir, retratam a aplicação do cálculo de estimativa de incerteza em alguns ensaios físico-químicos realizados no Instituto Adolfo Lutz, buscando abranger as técnicas analíticas mais empregadas.

EXEMPLO I: *Determinação da incerteza expandida da solução de hidróxido de sódio 0,1 M*

1. Procedimento

- Pesar cerca de 4 g de hidróxido de sódio (NaOH), dissolver em água deionizada, transferir para um balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água;
- Pesar cerca de 0,39 g de biftalato de potássio (KHP), dissolver em, aproximadamente, 50 mL de água deionizada e titular com a solução de NaOH até o ponto final, onde aparece a coloração rósea persistente por 30 segundos.

2. Equação do mensurando

A concentração da solução de NaOH é dada por:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} \cdot \text{precisão} \text{ [mol/L]}$$

C_{NaOH} = concentração da solução de NaOH [mol/L]

1000 = fator de conversão de [mL] para [L]

m_{KHP} = massa do KHP [g]

P_{KHP} = pureza do padrão de KHP (fração mássica)

M_{KHP} = massa molecular do KHP [g/mol]

V_T = volume total de NaOH gasto na titulação [mL]

Precisão = precisão do método = 1 (100 %)

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 8.

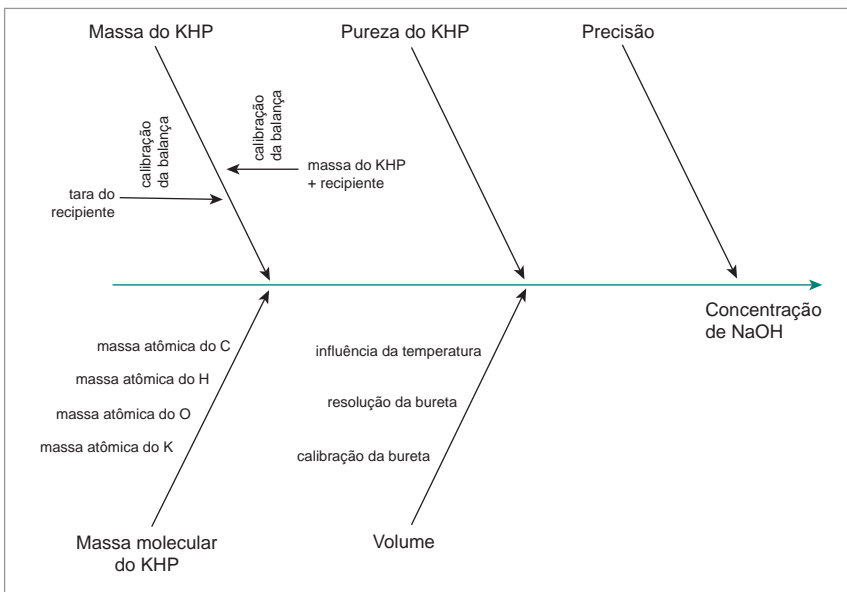


FIGURA 8. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração de NaOH.

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

4.1 Massa do KHP (m_{KHP})

A massa do KHP foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do recipiente vazio (tara) e a segunda, do recipiente com o KHP, conforme descrito a seguir:

$$m_{KHP} = m_{KHP+recipiente} - tara_{recipiente}$$

$$m_{KHP} = 0,3932 \text{ g}$$

Cada uma das duas pesagens está sujeita à incerteza da calibração da balança. Portanto, a incerteza padrão associada à massa do KHP é obtida combinando duplamente a incerteza padrão associada à calibração da balança.

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

O certificado de calibração da balança fornece a incerteza expandida ($U_{cal.bal.}$), cujo valor é 0,15 mg, com fator de abrangência (k) igual a 2, ou seja, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %.

Nota: Em alguns certificados de calibração o nível de confiança de 95,45 % está escrito como, aproximadamente, 95 % de confiança.

Para se obter a incerteza padrão da calibração é necessário dividir a incerteza expandida pelo k . Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é dada por:

$$U_{cal.bal.} = \frac{U_{cal.bal.}}{k} = \frac{0,15}{2}$$

$$U_{cal.bal.} = 0,075 \text{ mg ou } 0,000075 \text{ g}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à massa do KHP

A incerteza padrão associada à massa do KHP é obtida combinando as incertezas associadas à calibração da balança duplamente, da seguinte forma:

$$u_{m_{KHP}} = \sqrt{u_{cal.bal.}^2 + u_{cal.bal.}^2}$$

$$u_{m_{KHP}} = \sqrt{(0,000075)^2 + (0,000075)^2}$$

$$u_{m_{KHP}} = 0,00011 \text{ g}$$

4.2 Pureza do KHP (P_{KHP})

No certificado do fornecedor do KHP, a pureza é expressa por $(100,00 \pm 0,05) \%$. Em termos de fração mássica, a semi-amplitude (a) do intervalo de variação da concentração de pureza do padrão é igual a 0,0005. Como não existe informação sobre o nível de confiança desse valor apresentado, considerou-se a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$. Dessa forma, a incerteza padrão associada à pureza do KHP é dada por:

$$u_{P_{KHP}} = \frac{a}{k} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}}$$

$$u_{P_{KHP}} = 0,00029$$

Nota: Nas situações excepcionais em que o valor da incerteza expandida da pureza do padrão não é fornecido, considera-se 10 % do teor.

4.3 Massa molecular do KHP (M_{KHP})

O biftalato de potássio (KHP) possui uma fórmula empírica $C_8H_5O_4K$. A incerteza padrão associada à massa molecular do composto pode ser determinada combinando a incerteza padrão associada às massas atômicas de seus elementos constituintes.

Nota: A IUPAC publica periodicamente uma tabela contendo as massas atômicas e as respectivas incertezas expandidas dos elementos (<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/AtWt11.html>).

Com base na tabela publicada pela IUPAC (2011), as massas atômicas com as respectivas incertezas expandidas dos elementos presentes no biftalato de potássio são apresentadas na Tabela 7, a seguir:

TABELA 7. Dados da incerteza expandida associada à massa atômica dos elementos constituintes do KHP.

Elemento	Massa atômica [g/mol]	Incerteza expandida (U) [g/mol]
C	12,011	0,001
H	1,0080	0,0001
O	15,9994	0,0004
K	39,0983	0,0001

As incertezas padrão das massas atômicas de cada elemento constituinte do biftalato de potássio foram calculadas considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, como apresentado na Tabela 8, a seguir:

TABELA 8. Dados da incerteza padrão associada à massa atômica dos elementos constituintes do KHP.

Elemento	Incerteza padrão $\left(u = \frac{U}{\sqrt{3}}\right)$ [g/mol]
C	0,00056
H	0,000058
O	0,00023
K	0,000058

Na Tabela 9 é apresentada a multiplicação do valor da incerteza padrão de cada elemento pelo número de átomos presentes na molécula de KHP.

TABELA 9. Dados da incerteza padrão associada à massa atômica dos elementos considerando o número de cada átomo da molécula de KHP.

nº de átomos x massa atômica [g/mol]	Incerteza padrão (u) [g/mol]
8 x 12,011 = 96,0880	8 x 0,00056 = 0,0046
5 x 1,0080 = 5,0400	5 x 0,000058 = 0,00029
4 x 15,9994 = 63,9976	4 x 0,00023 = 0,00092
1 x 39,0983 = 39,0983	1 x 0,000058 = 0,000058

Tem-se que, a massa molecular do KHP é:

$$M_{KHP} = 96,0880 + 5,0400 + 63,9976 + 39,0983$$

$$M_{KHP} = 204,2212 \text{ g/mol}$$

A incerteza padrão associada à massa molecular do composto é determinada combinando as incertezas associadas às massas atômicas de seus elementos constituintes, da seguinte maneira:

$$u_{M_{KHP}} = \sqrt{(8u_C)^2 + (5u_H)^2 + (4u_O)^2 + (1u_K)^2}$$

$$u_{M_{KHP}} = \sqrt{(0,0046)^2 + (0,00029)^2 + (0,00092)^2 + (0,000058)^2}$$

$$u_{M_{KHP}} = 0,0047 \text{ g/mol}$$

4.4 Volume total de NaOH gasto na titulação (V_T)

A titulação é realizada utilizando uma bureta de 25,0 mL. O volume de NaOH gasto na titulação (19,20 mL) está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração da bureta, à resolução da bureta e à influência da temperatura na medição do volume.

4.4.1 Incerteza padrão associada à calibração da bureta

O certificado de calibração da bureta de 25,00 mL indica uma incerteza expandida ($U_{cal.bur.}$) igual a 0,10 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração da bureta é dada por:

$$U_{cal.bur.} = \frac{U_{cal.bur.}}{k} = \frac{0,10}{2}$$

$$U_{cal.bur.} = 0,05 \text{ mL}$$

4.4.2 Incerteza padrão associada à resolução da bureta

A bureta apresenta uma resolução ($2a$) igual a 0,05 mL; considerando uma distribuição retangular, o fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$. Dessa forma, a incerteza padrão associada à resolução da bureta é dada por:

$$U_{res.bur.} = \frac{a}{k} = \frac{0,025}{\sqrt{3}}$$

$$U_{res.bur.} = 0,0144 \text{ mL}$$

4.4.3 Incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume

A incerteza devido à influência da temperatura pode ser calculada a partir da estimativa da variação da temperatura e do coeficiente de expansão do volume. A expansão do volume do líquido é consideravelmente maior que a do vidro; portanto, geralmente, considera-se apenas a expansão do volume do líquido no cálculo de incerteza.

De acordo com o certificado de calibração da bureta, o instrumento foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório onde o ensaio foi realizado estava em torno de 24 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 4 °C.

Como se trata de uma solução de NaOH diluída, considera-se que o coeficiente de expansão da solução apresenta propriedades físico-químicas semelhantes à da água. O coeficiente de expansão da

água (γ) é igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que leva a uma variação de volume (ΔV), tal que $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T$, em que V_0 é igual a 25,00 mL. Assim, tem-se que a variação do volume devido à influência da temperatura é igual a $\Delta V = 25,00 \times 2,1 \cdot 10^{-4} \times 4$, ou seja, 0,021 mL.

Nota 1: Quando se tratar de solventes orgânicos, utilizar o coeficiente de expansão volumétrico específico.

Nota 2: No cálculo de ΔV , foi considerado o volume total da bureta (25,00 mL) ao invés do volume de NaOH gasto na titulação (19,20 mL), de modo a estimar a máxima incerteza para este caso.

Considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$u_{temp.bur.} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{0,021}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp. bur.} = 0,012 \text{ mL}$$

4.4.4 Incerteza padrão associada ao volume

A incerteza padrão associada ao volume total de NaOH gasto na titulação é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração da bureta, à resolução da bureta e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{VT} = \sqrt{u_{cal.bur.}^2 + u_{res.bur.}^2 + u_{temp.bur.}^2}$$

$$u_{VT} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,0144)^2 + (0,012)^2}$$

$$u_{VT} = 0,053 \text{ mL}$$

4.5 Precisão

Na validação do método, a precisão foi avaliada em termos de repetibilidade e precisão intermediária. Os dados obtidos foram de 2,0 % e 5,0 %, respectivamente para 10 determinações. Neste caso, foi computado o valor de precisão intermediária, pois já leva em consideração a repetibilidade. Dessa forma, a incerteza padrão associada à precisão intermediária do método é:

$$u_{PI} = 0,05$$

5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas

padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição

Fontes de incerteza	Unidade	Valor (x_i)	Incerteza padrão (u_{x_i})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{x_i}}{x_i}$)	% de contribuição
Massa do KHP (m_{KHP})	g	0,3932	0,00011	0,00028	$\frac{0,00028}{0,053353} \cdot 100 = 0,52$
Pureza do KHP (P_{KHP})	-	100 % = 1	0,00029	0,00029	$\frac{0,00029}{0,053353} \cdot 100 = 0,54$
Massa molecular do KHP (M_{KHP})	g/mol	204,2212	0,0047	0,000023	$\frac{0,000023}{0,053353} \cdot 100 = 0,04$
Volume (V_T)	mL	19,20	0,053	0,0028	$\frac{0,0028}{0,053353} \cdot 100 = 5,18$
Precisão Intermediária (P_I)	-	100 % = 1	0,05	0,05	$\frac{0,05}{0,053353} \cdot 100 = 93,72$
Total				0,053353	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 9.

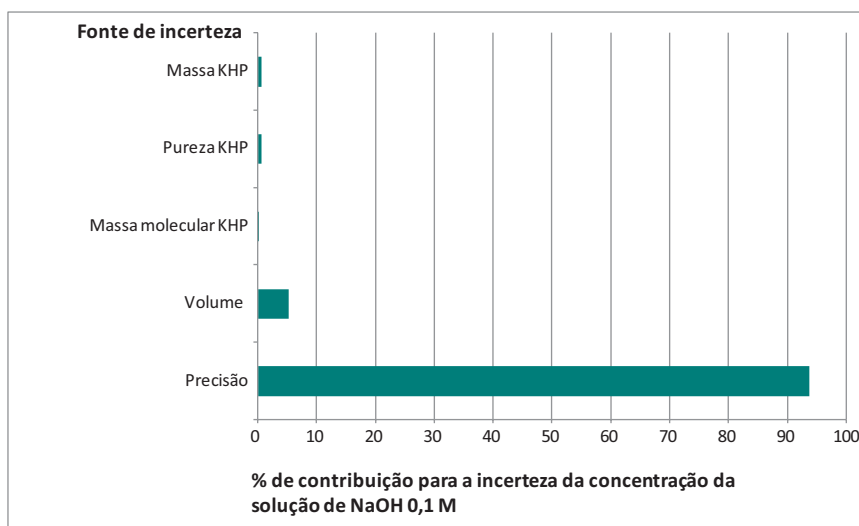


FIGURA 9. Contribuição percentual das fontes de incerteza de uma solução de de NaOH.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza da concentração de NaOH está associada à precisão. Diante deste resultado, torna-se evidente a necessidade de investigação no procedimento do ensaio e, se pertinente, viabilizar um novo treinamento aos analistas, a fim de minimizar a variabilidade de resultados, ou seja, diminuir o desvio padrão.

6. Determinação da incerteza padrão combinada da concentração da solução de NaOH

Utilizando os valores apresentados na Tabela 10, a concentração da solução de NaOH é:

$$C_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \cdot \text{precisão}$$

$$C_{NaOH} = \frac{1000 \cdot 0,3932 \cdot 1,0000}{204,2212 \cdot 19,20} \cdot 1$$

$$C_{NaOH} = 0,10028 \text{ mol/L}$$

A equação da incerteza padrão combinada para grandezas não correlacionadas entre si pode ser simplificada utilizando a regra B, para os modelos matemáticos que incluem apenas multiplicação ou divisão de grandezas, evitando-se o uso de derivadas parciais. De acordo com essa regra, a incerteza padrão combinada da concentração da solução de NaOH é dada por:

$$u_{C_{NaOH}} = C_{NaOH} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{m_{KHP}}}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_{KHP}}}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{KHP}}}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_T}}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{u_{PI}}{PI}\right)^2}$$

$$u_{C_{NaOH}} = 0,10028 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00011}{0,3932}\right)^2 + \left(\frac{0,00029}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,0047}{204,2212}\right)^2 + \left(\frac{0,053}{19,20}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{1}\right)^2}$$

$$u_{C_{NaOH}} = 0,005021 \text{ mol/L}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (10 - 1) = 9$

Graus de liberdade para todas as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$u_{eff} = \frac{u_{cNaOH}^4}{\frac{(c_{PI} \cdot u_{PI})^4}{n-1} + \frac{(c_{MKHP} \cdot u_{MKHP})^4}{\infty} + \frac{(c_{PKHP} \cdot u_{PKHP})^4}{\infty} + \frac{(c_{MKHP} \cdot u_{MKHP})^4}{\infty} + \frac{(c_{VT} \cdot u_{VT})^4}{\infty}}$$

Neste caso, é necessário calcular o coeficiente de sensibilidade apenas para a precisão; para as outras fontes não há necessidade, uma vez que as outras parcelas serão divididas por infinito, resultando em um número que tende a zero.

Calculando a derivada parcial da concentração de NaOH em função da precisão, tem-se que o coeficiente de sensibilidade para a precisão é o próprio valor do mensurando, ou seja, corresponde à concentração de NaOH, logo:

$$u_{eff} = \frac{0,005021^4}{\frac{(0,10028 - 0,05)^4}{9} + 0 + 0 + 0 + 0} = 9$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a 9, obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,32, para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida

A incerteza expandida associada à concentração de NaOH é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,32, considerando um nível de confiança de 95,45 %, conforme descrito a seguir:

$$U_{cNaOH} = u_{cNaOH} \cdot k = 0,005021 \cdot 2,32$$

$$U_{cNaOH} = 0,012 \text{ mol/L}$$

9. Expressão do Resultado

A concentração da solução de NaOH é $(0,100 \pm 0,012) \text{ mol/L}$, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,32$.

EXEMPLO II. *Determinação da incerteza expandida da concentração da gordura total em amostra de leite em pó, obtida por extração a frio por Soxhlet.*

1. Procedimento

- Pesar cerca de 5 g de amostra em béquer de 100 mL em balança analítica;
- Transferir para um béquer de 600 mL usando 100 mL de água destilada;
- Adicionar 60 mL de ácido clorídrico P.A.;
- Aquecer em chapa elétrica mantendo em ebulição por 30 minutos;
- Adicionar 100 mL de água destilada e filtrar em papel de filtro qualitativo;
- Lavar o béquer e o papel de filtro com porções de água destilada (cerca de 1000 mL), até eliminar o ácido;
- Secar o papel de filtro em estufa a 60 °C;
- Enrolar o papel de modo que possa ser colocado no extrator de Soxhlet;
- Tarar os balões para extração de gordura em balança analítica;
- Extrair com éter de petróleo em sistema de Soxhlet, mantendo em refluxo por oito horas;
- Esgotar o solvente e secar os balões em estufa a (103 ± 2) °C até peso constante. Medir a massa em balança analítica.

2. Equação do mensurando

A concentração da gordura é dada por:

$$C_{gord} = \frac{m_{gord}}{m_{amostra}} \cdot precisão \quad [\text{g de gordura por g de amostra}]$$

$m_{amostra}$ = massa da amostra [g]

m_{gord} = massa de gordura [g]

$Precisão$ = precisão do método = 1 (100 %)

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 10.

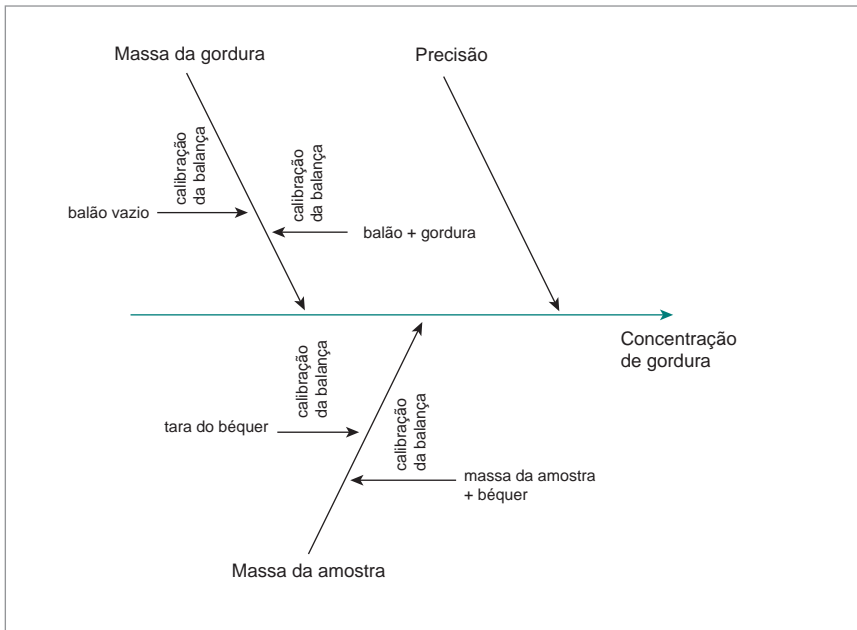


Figura 10. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração da gordura total em amostra de leite em pó

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

4.1 Massa da amostra ($m_{amostra}$)

A massa da amostra foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do recipiente vazio (tara) e a segunda, do béquer com o leite em pó, conforme descrito a seguir:

$$m_{amostra} = m_{amostra+béquer} - tara_{béquer}$$

$$m_{amostra} = 5,0001 \text{ g}$$

Cada uma das pesagens está sujeita a incerteza da calibração da balança, portanto, é considerada duas vezes no cálculo da incerteza padrão associada à massa da amostra.

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

O certificado de calibração da balança fornece a incerteza expandida ($U_{cal.bal.}$), cujo valor é 0,0003 g, com fator de abrangência (k) igual a 2, ou seja, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Para

se obter a incerteza padrão da calibração é necessário dividir a incerteza expandida pelo k . Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é dada por:

$$u_{cal.bal.} = \frac{U_{cal.bal.}}{k} = \frac{0,0003}{2}$$

$$u_{cal.bal.} = 0,00015 \text{ g}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à massa da amostra

A incerteza padrão associada à massa da amostra é obtida combinando as incertezas associadas à calibração da balança duas vezes, tendo em vista que foram feitas duas pesagens, do seguinte modo:

$$u_{m_{amostra}} = \sqrt{u_{cal.bal.}^2 + u_{cal.bal.}^2}$$

$$u_{m_{amostra}} = \sqrt{0,00015^2 + 0,00015^2}$$

$$u_{m_{amostra}} = 0,000212 \text{ g}$$

4.2 Massa da gordura (m_{gord})

A massa da gordura foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do balão vazio (tara) e a segunda, do balão com a gordura, conforme descrito a seguir:

$$m_{gord} = m_{balão+gordura} - tara_{balão}$$

$$m_{gord} = 1,35 \text{ g}$$

Cada uma das pesagens está sujeita a incerteza da calibração da balança, que é considerada duas vezes no cálculo da incerteza padrão associada à massa da gordura.

4.2.1 Incerteza associada à calibração da balança

A incerteza padrão associada à calibração da balança é a mesma do item 4.1.1 deste exemplo, visto que a balança utilizada foi a mesma. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é $u_{cal.bal.} = 0,00015 \text{ g}$.

4.2.2 Incerteza padrão associada à massa da gordura

A incerteza padrão associada à massa da gordura é obtida combinando as incertezas associadas à calibração da balança duas ve-

zes, tendo em vista que foram feitas duas pesagens, sendo a mesma do item 4.1.2 deste exemplo, dado que a balança utilizada foi a mesma. Dessa forma, a incerteza padrão associada à massa da gordura é $u_{m_{gord}} = 0,000212$ g.

4.3 Precisão

Dois analistas avaliaram a precisão do método. Cada um realizou 5 determinações de gordura total em leite em pó. O coeficiente de variação das 10 determinações foi 0,7 %. Desse modo, a incerteza padrão associada à precisão intermediária do método é: $u_{PI} = 0,007$.

5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 11:

TABELA 11. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição

Fontes de incerteza	Unidade	Valor (x_i)	Incerteza padrão (u_{x_i})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{x_i}}{x_i}$)	% de contribuição
Massa da amostra ($m_{amostra}$)	g	5,0001	0,000212	0,000042	$\frac{0,000042}{0,007202} \cdot 100 = 0,6$
Massa da gordura (m_{gord})	g	1,35	0,000212	0,00016	$\frac{0,00016}{0,007202} \cdot 100 = 2,2$
Precisão (P)	-	1	0,007	0,007	$\frac{0,007}{0,007202} \cdot 100 = 97,2$
			Total	0,007202	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 11:

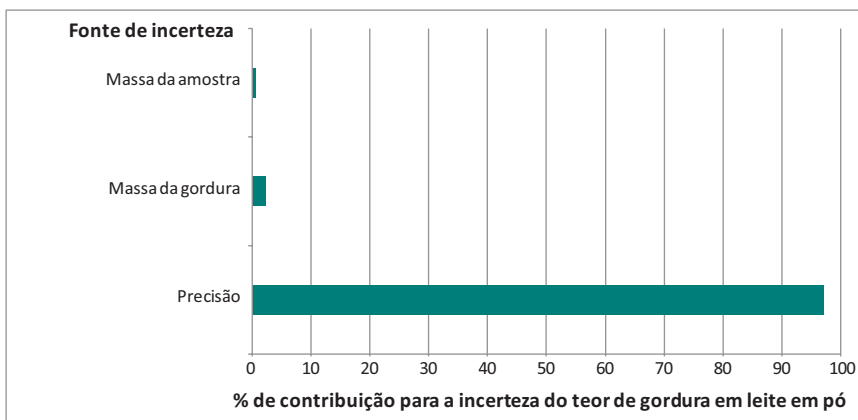


FIGURA 11: Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de gordura em leite em pó.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza total da concentração de gordura em leite em pó é a incerteza associada à precisão do método.

6. Determinação da incerteza combinada da concentração de gordura

Utilizando os valores apresentados na Tabela 11, a concentração de gordura em leite em pó é:

$$C_{gord} = \frac{m_{gord}}{m_{amostra}} \cdot precisão$$

$$C_{gord} = \frac{1,35}{5,0001} \cdot 1$$

$$C_{gord} = 0,27 \text{ g de gordura por g de amostra}$$

De acordo com a regra B da multiplicação e divisão, a incerteza padrão combinada da concentração de gordura em leite em pó é dada por:

$$u_{C_{gord}} = C_{gord} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{m_{amostra}}}{m_{amostra}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{gord}}}{m_{gord}}\right)^2 + \left(\frac{u_{PI}}{PI}\right)^2}$$

$$u_{C_{gord}} = 0,27 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000212}{5,0001}\right)^2 + \left(\frac{0,000212}{1,35}\right)^2 + \left(\frac{0,007}{1}\right)^2}$$

$$u_{C_{gord}} = 0,00189 \text{ g de gordura por g de amostra}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (10 - 1) = 9$

Graus de liberdade para as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_{C_{C_{gord}}}^4}{\frac{(C_{PI} \cdot u_{PI})^4}{n - 1} + \frac{(C_{m_{amostra}} \cdot u_{m_{amostra}})^4}{\infty} + \frac{(C_{m_{gord}} \cdot u_{m_{gord}})^4}{\infty}}$$

Neste caso, é necessário calcular o coeficiente de sensibilidade apenas para a precisão; para as outras fontes não há necessidade, uma vez que as outras parcelas serão divididas por infinito, resultando em um número que tende a zero.

Calculando a derivada parcial da concentração da gordura em função da precisão, tem-se que o coeficiente de sensibilidade para a precisão é o próprio valor do mensurando, ou seja, corresponde à concentração de gordura em leite em pó, logo:

$$v_{eff} = \frac{0,001891^4}{\frac{(0,27 \cdot 0,007)^4}{9} + 0 + 0} = 9$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a 9, obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,32, para um nível de confiança de 95,45%.

8. Determinação da incerteza expandida:

A incerteza expandida associada à concentração da gordura em leite em pó é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,32, considerando um nível de confiança de 95,45 %, do seguinte modo:

$$U_{C_{gord}} = u_{C_{gord}} \cdot k = 0,001891 \cdot 2,32$$

$$U_{C_{gord}} = 0,0044 \text{ g}$$

9. Expressão do Resultado

A concentração de gordura em leite em pó é $(0,2700 \pm 0,0044)$ g de gordura por g de amostra, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,32$.

EXEMPLO III: *Determinação da incerteza expandida do teor de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ em comprimidos mastigáveis.*

1. Procedimento

- Calcular o peso médio e triturar 20 comprimidos;
- Pesar uma quantidade de amostra que contenha cerca de 1,2 g de $Al(OH)_3$;
- Adicionar 15 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e aquecer até dissolver;
- Acrescentar água, agitar, filtrar e transferir para um balão volumétrico de 500,0 mL; lavar, completar o volume com água e homogeneizar;
- Transferir 20,0 mL dessa solução para um erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionar 25,0 mL de uma solução de EDTA 0,05 M;
- Adicionar 20 mL de tampão ácido acético-acetato de amônio (HAc- NH_4 Acetato);
- Aquecer até a fervura por 5 minutos;
- Esfriar, adicionar 50 mL de etanol (EtOH) e 2 mL de ditizona (solução indicadora) a 0,025 % (p/v);
- Titular a solução com sulfato de zinco ($ZnSO_4$) 0,05 M até a coloração rósea;
- Efetuar um branco de análise com 20 mL de água e proceder como se fosse amostra.

2. Equação do mensurando

A concentração de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ é dada por:

$$C_{Al(OH)_3} = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) \cdot M_{Al(OH)_3} \cdot C_{ZnSO_4} \cdot f \cdot PM}{m_{amostra}} \cdot precisão \text{ [mg]}$$

$C_{Al(OH)_3}$ = concentração de $Al(OH)_3$ por peso médio de comprimido [mg]

$m_{amostra}$ = massa da amostra [mg]

V_{branco} = volume de $ZnSO_4$ gasto na titulação do branco [mL]

$V_{amostra}$ = volume de $ZNSO_4$ gasto na titulação da amostra [mL]

$M_{Al(OH)_3}$ = massa molecular do $Al(OH)_3$ [g/mol]

f = fator de multiplicação

PM = Peso médio dos comprimidos [mg]

C_{ZnSO_4} = concentração do $ZnSO_4$ [mol/L]

Precisão = precisão do método = 1 (100%)

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 12.

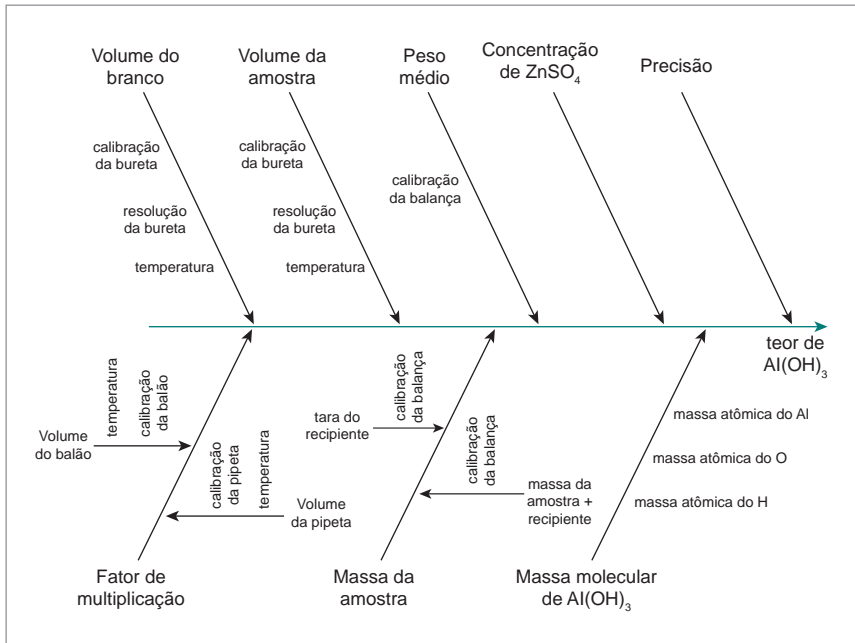


Figura 12. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração de $Al(OH)_3$.

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

4.1 Massa da amostra ($m_{amostra}$)

A massa da amostra foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do recipiente vazio (tara) e a segunda, do recipiente com a amostra, conforme descrito a seguir:

$$m_{amostra} = m_{amostra+recipiente} - tara_{recipiente}$$

$$m_{amostra} = 1320,6 \text{ mg}$$

Cada uma das duas pesagens está sujeita à incerteza da calibração da balança. Portanto, a incerteza padrão associada à massa da amostra é obtida combinando duplamente a incerteza padrão associada à calibração da balança.

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

O certificado de calibração da balança fornece a incerteza expandida ($U_{cal.bal.}$) cujo valor é 0,15 mg, com fator de abrangência (k) igual a 2, ou seja, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Para se obter a incerteza padrão da calibração é necessário dividir a incerteza expandida pelo k . Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é dada por:

$$u_{cal.bal.} = \frac{U_{cal.bal.}}{k} = \frac{0,15}{2}$$

$$u_{cal.bal.} = 0,075 \text{ mg}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à massa da amostra

A incerteza padrão associada à massa da amostra é obtida combinando as incertezas associadas à calibração da balança duas vezes, tendo em vista que foram feitas duas pesagens, da seguinte forma:

$$u_{m_{amostra}} = \sqrt{u_{cal.bal.}^2 + u_{cal.bal.}^2}$$

$$u_{m_{amostra}} = \sqrt{(0,075)^2 + (0,075)^2}$$

$$u_{m_{amostra}} = 0,106 \text{ mg}$$

4.2 Peso médio (PM)

Na Tabela 12 é apresentada a massa de vinte comprimidos mastigáveis, cujo peso médio (PM) é dado por 688,3 mg.

TABELA 12. Massas de vinte comprimidos mastigáveis.

Pesagens individuais (mg)			
669,9	687,2	706,1	707,3
690,7	669,9	710,5	673,1
700,1	648,3	678,4	671,1
705,1	677,8	700,9	711,7
665,0	693,4	699,6	699,2

O peso médio dos comprimidos foi obtido por sucessivas medições diretas na balança. Sendo assim, a incerteza do PM está sujeita à incerteza da calibração da balança.

4.2.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

A incerteza padrão associada à calibração da balança é a mesma do item 4.1.1 deste exemplo, visto que a balança utilizada foi a mesma. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é $U_{cal.bal.} = 0,075$ mg.

4.2.2 Incerteza padrão associada ao peso médio dos comprimidos

A incerteza padrão associada ao peso médio dos comprimidos está sujeita apenas à incerteza da calibração da balança calculada no item 4.2.1 deste exemplo. Dessa forma, a incerteza associada ao peso médio dos comprimidos é $u_{PM} = 0,075$ mg.

4.3 Volume do branco (V_{branco})

A titulação é realizada utilizando uma bureta de 25,00 mL. O volume de $ZnSO_4$ gasto na titulação do branco (24,90 mL) está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração da bureta e à influência da temperatura na medição do volume.

4.3.1 Incerteza padrão associada à calibração da bureta

O certificado de calibração da bureta de 25,00 mL indica uma incerteza expandida ($U_{cal.bur.}$) igual a 0,10 mL com, aproximadamente, 95 % de confiança, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração da bureta é dada por:

$$u_{cal.bur.} = \frac{U_{cal.bur.}}{k} = \frac{0,10}{2}$$

$$u_{cal.bur.} = 0,05 \text{ mL}$$

4.3.2 Incerteza padrão associada à resolução da bureta

A bureta apresenta uma resolução ($2a$) igual a 0,05 mL; considerando uma distribuição retangular, o fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$. Dessa forma, a incerteza padrão associada à resolução da bureta é dada por:

$$u_{res.bur.} = \frac{a}{k} = \frac{0,025}{\sqrt{3}}$$

$$u_{res.bur.} = 0,0144 \text{ mL}$$

4.3.3 Incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume

A incerteza devido à influência da temperatura foi calculada a partir da estimativa de variação da temperatura e do coeficiente da expansão do volume.

A variação de temperatura do laboratório em relação à temperatura de calibração da bureta foi de 3 °C, ou seja, $\Delta T = 3 \text{ °C}$.

O coeficiente de expansão da água (γ) é igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$, o que leva a uma variação de volume de $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T$. Assim, a variação do volume devido à influência da temperatura é igual a $\Delta V = 25,00 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3 = 0,016 \text{ mL}$.

Considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$u_{temp.bur.} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{0,016}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.bur.} = 0,009 \text{ mL}$$

Nota: No cálculo de ΔV , foi considerado o volume total da bureta (25,00 mL) ao invés do volume de ZnSO_4 gasto na titulação (24,90 mL), de modo a superestimar a incerteza.

4.3.4 Incerteza padrão associada ao volume do branco

A incerteza padrão associada ao volume de ZnSO_4 gasto na titulação do branco é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração da bureta, à resolução da bureta e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{V_{branco}} = \sqrt{u_{cal.bur.}^2 + u_{res.bur.}^2 + u_{temp.bur.}^2}$$

$$u_{V_{branco}} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,0144)^2 + (0,009)^2}$$

$$u_{V_{branco}} = 0,0528 \text{ mL}$$

4.4 Volume da amostra ($V_{amostra}$)

O volume de ZnSO_4 gasto na titulação da amostra (12,00 mL) está sujeito às mesmas fontes de incerteza associadas ao volume de ZnSO_4 gasto na titulação do branco. Desse modo, como foram utilizados os mesmos equipamentos, a incerteza padrão associada ao volume da amostra é:

$$u_{V_{amostra}} = 0,0528 \text{ mL}$$

4.5 Massa molecular do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($M_{\text{Al}(\text{OH})_3}$)

A fórmula empírica do hidróxido de alumínio é $\text{Al}(\text{OH})_3$. A incerteza associada à massa molecular do $\text{Al}(\text{OH})_3$ pode ser determinada combinando a incerteza associada às massas atômicas de seus elementos constituintes. Com base na tabela publicada pela IUPAC (2011), as massas atômicas com as respectivas incertezas padrão dos elementos que são constituintes do $\text{Al}(\text{OH})_3$ são apresentadas na Tabela 13, a seguir:

TABELA 13. Dados de incerteza expandida associada à massa atômica dos elementos constituintes do hidróxido de alumínio.

Elemento	Massa atômica [g/mol]	Incerteza expandida (U) [g/mol]
Al	26,9815386	0,0000008
H	1,0080	0,0001
O	15,9994	0,0004

As incertezas padrão das massas atômicas de cada elemento foram computadas considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, como apresentado na Tabela 14, a seguir:

TABELA 14. Dados de incerteza padrão associada à massa atômica dos elementos constituintes do hidróxido de alumínio.

Elemento	Incerteza padrão $\left(u = \frac{U}{\sqrt{3}}\right)$ [g/mol]
Al	0,00000046
H	0,000058
O	0,00023

Na Tabela 15 é apresentada a multiplicação do valor da incerteza padrão de cada elemento pelo número de átomos presentes na molécula de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

TABELA 15. Dados de incerteza padrão associada à massa atômica dos elementos considerando o número de cada átomo da molécula de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

nº de átomos x massa atômica [g/mol]	Incerteza padrão (u) [g/mol]
$1 \times 26,9815386 = 26,9815386$	$1 \times 0,00000046 = 0,00000046$
$3 \times 1,0080 = 3,0240$	$3 \times 0,000058 = 0,00017$
$3 \times 15,9994 = 47,9982$	$3 \times 0,00023 = 0,00069$

Tem-se que, a massa molecular do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é:

$$M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 26,9815386 + 3,0240 + 47,9982$$

$$M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78,0037 \text{ g/mol}$$

A incerteza associada à massa molecular do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é determinada combinando as incertezas associadas às massas atômicas de seus elementos constituintes, de acordo com:

$$u_{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = \sqrt{(1u_{\text{Al}})^2 + (3u_{\text{O}})^2 + (3u_{\text{H}})^2}$$

$$u_{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = \sqrt{(0,00000046)^2 + (0,00017)^2 + (0,00069)^2}$$

$$u_{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = 0,000711 \text{ g/mol}$$

4.6 Concentração de ZnSO_4 (C_{ZnSO_4})

A incerteza expandida da solução de ZnSO_4 0,05 M foi previamente determinada, tendo sido obtido um valor de 0,004 mol/L, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2$. Desse modo:

$$u_{C_{\text{ZnSO}_4}} = \frac{U}{k} = \frac{0,004}{2}$$

$$u_{C_{\text{ZnSO}_4}} = 0,002 \text{ mol/L}$$

4.7 Fator de multiplicação (f)

O fator de multiplicação f foi calculado de acordo com a equação:

$$f = \frac{V_{balao}}{V_{pip.}} = \frac{500,0}{20,0} = 25$$

V_{balao} = volume de um balão volumétrico de 500,0 mL.

$V_{pip.}$ = volume de uma pipeta volumétrica de 20,0 mL.

A incerteza padrão associada ao fator de multiplicação f é obtida combinando as incertezas padrão associadas ao volume do balão e ao volume da pipeta.

4.7.1 Incerteza padrão associada ao volume do balão

O volume do balão de 500,0 mL está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.7.1.1 Incerteza padrão associada à calibração do balão

O certificado de calibração do balão volumétrico de 500,0 mL indica uma incerteza expandida ($U_{cal.balao}$) igual a 0,25 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração do balão é dada por:

$$U_{cal.balao} = \frac{U_{cal.balao}}{k} = \frac{0,25}{2}$$

$$u_{cal.balao} = 0,125 \text{ mL}$$

4.7.1.2 Incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume

A incerteza devido à influência da temperatura foi calculada a partir da estimativa de variação da temperatura e do coeficiente de expansão do volume.

De acordo com o certificado de calibração do balão, o mesmo foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 23 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 3 °C.

O coeficiente de expansão da água igual (γ) é igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que leva a uma variação de volume de $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T$. Assim, a variação do volume devido à influência da temperatura é igual a $\Delta V = 500,0 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3 = 0,315 \text{ mL}$.

Considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$u_{temp.balao} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{0,315}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.balao} = 0,182 \text{ mL}$$

4.7.1.3 Incerteza padrão associada ao volume do balão

A incerteza padrão associada ao volume do balão é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração do balão e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{balao} = \sqrt{u_{cal.balao}^2 + u_{temp.balao}^2}$$

$$u_{balao} = \sqrt{(0,125)^2 + (0,181865)^2}$$

$$u_{balao} = 0,2207 \text{ mL}$$

4.7.2 Incerteza padrão associada ao volume da pipeta

A incerteza padrão associada ao volume da pipeta é influenciada pelas as incertezas associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.7.2.1 Incerteza padrão associada à calibração da pipeta

O certificado de calibração da pipeta de 20,0 mL apresenta uma incerteza expandida ($U_{cal.pip.}$) igual a 0,029 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração da pipeta é dada por:

$$u_{cal.pip.} = \frac{U_{cal.pip.}}{k} = \frac{0,029}{2} \text{ mL}$$

$$u_{cal.pip.} = 0,0145 \text{ mL}$$

4.7.2.2 Incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume da pipeta

De acordo com o certificado de calibração da pipeta, a mesma foi calibrada a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 23 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 3 °C. Considerando o coeficiente de expansão da água igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e uma distribuição retangular, tem-se que:

$$u_{temp.pip.} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T}{\sqrt{3}} = \frac{20 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{\sqrt{3}} = \frac{0,0126}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.pip.} = 0,0073 \text{ mL}$$

4.7.2.3 Incerteza padrão associada ao volume da pipeta

A incerteza padrão associada ao volume da pipeta é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração da pipeta e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{pip.} = \sqrt{u_{cal.pip.}^2 + u_{temp.pip.}^2}$$

$$u_{pip.} = \sqrt{(0,0145)^2 + (0,0073)^2}$$

$$u_{pip.} = 0,0162 \text{ mL}$$

4.7.3 Incerteza padrão associada ao fator de multiplicação

Considerando que se trata de grandezas não correlacionadas, de acordo com a regra B da multiplicação e divisão, a incerteza padrão associada ao fator de diluição é dada por:

$$u_f = f \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{balao}}{V_{balao}}\right)^2 + \left(\frac{u_{pip.}}{V_{pip.}}\right)^2}$$

$$u_f = 25 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2207}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,0162}{20}\right)^2}$$

$$u_f = 0,0231$$

4.8 Precisão do método

A precisão do método foi avaliada previamente na validação do método em termos de repetibilidade, tendo sido encontrada uma média de 650 mg de $\text{Al}(\text{OH})_3$, um desvio padrão igual a 32 mg e um coeficiente de variação de 4,9%, para um total de 7 determinações independentes. Logo, a incerteza padrão associada à precisão é:

$$u_{repe} = 0,049$$

5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza são apresentados na Tabela 16:

TABELA 16. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição

Fontes de incerteza	Unidade	Valor (x_i)	Incerteza padrão (u_{x_i})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{x_i}}{x_i}$)	% de contribuição
Massa da amostra ($m_{amostra}$)	mg	1320,6	0,106	0,000083	$\frac{0,000083}{0,096643} \cdot 100 = 0,08$
Peso médio (PM)	mg	688,3	0,075	0,000109	$\frac{0,000109}{0,096643} \cdot 100 = 0,1$
Volume do branco (V_{branco})	mL	24,9	0,0528	0,00212	$\frac{0,00212}{0,096643} \cdot 100 = 2,20$
Volume da amostra ($V_{amostra}$)	mL	12,0	0,0528	0,00440	$\frac{0,00440}{0,096643} \cdot 100 = 4,56$
Massa Molecular ($M_{Al(OH)_3}$)	gmol ⁻¹	78,0037	0,000711	0,000009	$\frac{0,000009}{0,096643} \cdot 100 = 0,01$
Conc. de ZnSO ₄ (C_{ZnSO_4})	molL ⁻¹	0,05	0,002	0,04	$\frac{0,04}{0,096643} \cdot 100 = 41,39$
Fator de multiplicação (f)	-	25	0,0231	0,00092	$\frac{0,00092}{0,096643} \cdot 100 = 0,96$
Precisão ($repe$)	-	1	0,049	0,049	$\frac{0,049}{0,096643} \cdot 100 = 50,70$
Total				0,096643	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 13:

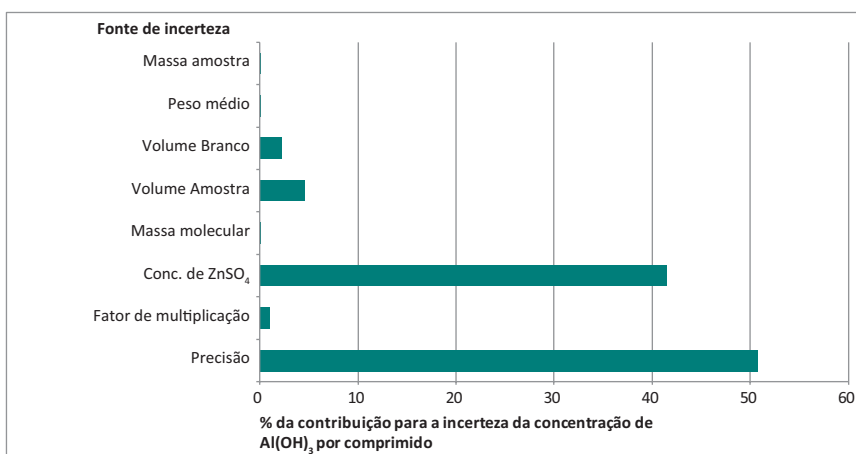


FIGURA 13. Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de Al(OH)₃ por comprimido.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza total da concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$ nos comprimidos foi a incerteza associada à precisão do método, seguida da incerteza associada à concentração do titulante (ZnSO_4).

6. Determinação da incerteza combinada da concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Utilizando os valores apresentados na Tabela 16, a concentração da $\text{Al}(\text{OH})_3$ é:

$$C_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \cdot M_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot C_{\text{ZnSO}_4} \cdot f \cdot PM}{m_{\text{amostra}}} \cdot \text{precisão}$$

$$C_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \frac{(24,9 - 12,0) \cdot 78,0037 \cdot 0,05 \cdot 25 \cdot 688,3}{1320,6} \cdot 1$$

$$C_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 655,6 \text{ mg}$$

Na equação da concentração da $\text{Al}(\text{OH})_3$, o modelo matemático usado para obter o valor do mensurando envolve tanto a subtração (regra A) quanto multiplicação e divisão (regra B), considerando que as grandezas não são correlacionadas entre si. Neste caso, é possível decompor a equação do mensurando em expressões consistindo unicamente das operações descritas pelas regras anteriormente citadas, desde que a mesma grandeza não esteja compreendida nas operações de adição ou subtração e de multiplicação ou divisão. Dessa forma, considerando $X = (V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}})$, tem-se que $X = 24,9 - 12 = 12,9 \text{ mL}$ e, pela regra

$$A, u_X = \sqrt{u_{V_{\text{branco}}}^2 + u_{V_{\text{amostra}}}^2} = \sqrt{0,0528^2 + 0,0528^2} = 0,0747 \text{ mL}.$$

A incerteza de $C_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \frac{X \cdot M_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot C_{\text{ZnSO}_4} \cdot f \cdot PM}{m_{\text{amostra}}} \cdot \text{precisão}$, de acordo com a regra B, é dada por:

$$u_{C_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = C_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_X}{X}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}}{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{\text{ZnSO}_4}}}{C_{\text{ZnSO}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u_f}{f}\right)^2 + \left(\frac{u_{PM}}{PM}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{\text{amostra}}}}{m_{\text{amostra}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{repe}}}{\text{repe}}\right)^2}$$

$$u_{C_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = 655,6 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0747}{12,9}\right)^2 + \left(\frac{0,000711}{78,0037}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,05}\right)^2 + \left(\frac{0,0231}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,075}{688,3}\right)^2 + \left(\frac{0,106}{1320,6}\right)^2 + \left(\frac{0,049}{1}\right)^2}$$

$$u_{C_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = 41,647 \text{ mg}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (7 - 1) = 6$

Graus de liberdade para todas as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_{CC_{Al(OH)_3}}^4}{\frac{(c_{repe} \cdot u_{repe})^4}{n-1} + \frac{(c_{Vbranco} \cdot u_{Vbranco})^4}{\infty} + \frac{(c_{Vamostra} \cdot u_{Vamostra})^4}{\infty} + \frac{(c_{PM} \cdot u_{PM})^4}{\infty} + \frac{(c_f \cdot u_f)^4}{\infty} + \frac{(c_{M_{Al(OH)_3}} \cdot u_{M_{Al(OH)_3}})^4}{\infty} + \frac{(c_{C_{ZnSO_4}} \cdot u_{C_{ZnSO_4}})^4}{\infty} + \frac{(c_{mamostra} \cdot u_{mamostra})^4}{\infty}}$$

Neste caso, é necessário calcular o coeficiente de sensibilidade apenas para a precisão; para as outras fontes não há necessidade, uma vez que as outras parcelas serão divididas por infinito, resultando em um número que tende a zero.

Calculando a derivada parcial da concentração de $Al(OH)_3$ em função da precisão, tem-se que o coeficiente de sensibilidade para a precisão é o próprio valor do mensurando, ou seja, corresponde à concentração de $Al(OH)_3$ por comprimido, logo:

$$v_{eff} = \frac{41,647^4}{\frac{(655,6 \cdot 0,049)^4}{6} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0} = 17$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a 17 obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,16 para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida:

A incerteza expandida associada à concentração de $Al(OH)_3$ é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,16, considerando um nível de confiança de 95,45 %.

$$U_{C_{Al(OH)_3}} = u_{C_{Al(OH)_3}} \cdot k = 41,647 \cdot 2,16$$

$$U_{C_{Al(OH)_3}} = 90 \text{ mg}$$

9. Expressão do Resultado

A concentração de $Al(OH)_3$ por comprimido é de (656 ± 90) mg, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,16$.

EXEMPLO IV: *Determinação da incerteza expandida do teor de furosemida por comprimido usando espectrofotometria de ultravioleta (UV-VIS).*

1. Procedimento

Preparo da amostra:

- Calcular o peso médio e triturar 20 comprimidos;
- Pesar uma quantidade de amostra que contenha cerca de 40 mg de furosemida (ou seja, equivalente ao peso de um comprimido);
- Transferir para um balão volumétrico de 100,0 mL;
- Acrescentar NaOH 0,1M e agitar;
- Completar o volume com NaOH 0,1M e filtrar;
- Transferir 3,0 mL dessa solução para um balão volumétrico de 100,0 mL;
- Completar o volume com NaOH 0,1M.

Preparo do padrão:

- Pesar 20 mg de furosemida SQR (Substância Química de Referência) e transferir para balão volumétrico de 100,0 mL.
- Acrescentar NaOH 0,1M e agitar até a completa dissolução.
- Completar o volume com NaOH 0,1M.
- Transferir 3,0 mL dessa solução para um balão volumétrico de 50,0 mL.
- Completar o volume com NaOH 0,1M.

2. Equação do mensurando

A concentração de furosemida em comprimidos é dada por:

$$C_{fur} = \frac{Abs_{amostra} \cdot m_{padrão} \cdot f_{amostra} \cdot PM}{Abs_{padrão} \cdot m_{amostra} \cdot f_{padrão}} \cdot precisão$$

$Abs_{amostra}$ = absorvância da amostra [uA]

$Abs_{padrão}$ = absorvância do padrão [uA]

$m_{amostra}$ = massa da amostra [mg]

$m_{padrão}$ = massa do padrão [mg]

PM = peso médio [mg]

$f_{amostra}$ = fator de diluição da amostra

$f_{padrão}$ = fator de diluição do padrão

$Precisão = 1$ (100 %)

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 14.

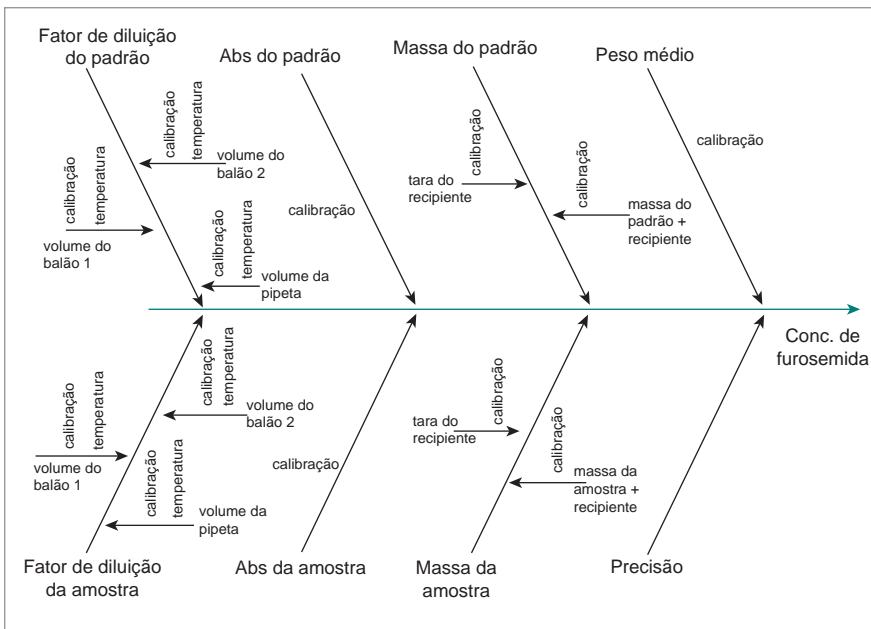


FIGURA 14. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração de furosemida.

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

4.1 Massa do padrão ($m_{padrão}$)

A massa do padrão de furosemida foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do recipiente vazio (tara) e a segunda, do recipiente com o padrão, conforme descrito a seguir:

$$m_{padrão} = m_{padrão+recipiente} - tara_{recipiente}$$

$$m_{padrão} = 20,0 \text{ mg}$$

Cada uma das duas pesagens está sujeita à incerteza da calibração. Portanto, a incerteza padrão associada à massa do padrão é obtida combinando duplamente a incerteza padrão associada à calibração da balança.

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

O certificado de calibração da balança fornece a incerteza expandida ($U_{cal.bal.}$), cujo valor é 0,26 mg, com fator de abrangência (k) igual a 2, ou seja, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Para se obter a incerteza padrão da calibração é necessário dividir a incerteza expandida pelo k . Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é dada por:

$$u_{cal.bal.} = \frac{U_{cal.bal.}}{k} = \frac{0,26}{2}$$

$$u_{cal.bal.} = 0,13 \text{ mg}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à massa do padrão

A contribuição da incerteza associada à calibração da balança é computada 2 vezes no cálculo da incerteza padrão associada à massa do padrão, tendo em vista que são feitas duas pesagens:

$$u_{m_{padr\tilde{a}o}} = \sqrt{u_{cal.bal.}^2 + u_{cal.bal.}^2}$$

$$u_{m_{padr\tilde{a}o}} = \sqrt{0,13^2 + 0,13^2}$$

$$u_{m_{padr\tilde{a}o}} = 0,184 \text{ mg}$$

4.2 Massa da amostra ($m_{amostra}$)

A massa da amostra foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do recipiente vazio (tara) e a segunda, do recipiente com a amostra, conforme descrito a seguir:

$$m_{amostra} = m_{amostra+recipiente} - tara_{recipiente}$$

$$m_{amostra} = 150,6 \text{ mg}$$

Cada uma das duas pesagens está sujeita à incerteza da calibração. Portanto, a incerteza padrão associada à massa da amostra é obtida combinando duplamente a incerteza padrão associada à calibração da balança.

4.2.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

A incerteza padrão associada à calibração da balança é a mesma do item 4.1.1 deste exemplo, visto que a balança utilizada foi a mesma. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é $u_{cal.bal.} = 0,13 \text{ mg}$.

4.2.2 Incerteza padrão associada à massa da amostra

A incerteza padrão associada à massa da amostra é igual a incerteza associada à massa do padrão, tendo em vista que em ambas as medições foi utilizada a mesma balança. Dessa forma, a incerteza padrão associada à massa da amostra é: $U_{m_{amostra}} = 0,184$ mg

4.3 Peso médio (PM)

Na Tabela 17 é apresentada a massa de vinte comprimidos, cujo peso médio (PM) é dado por 150,8 mg.

TABELA 17. Massas de vinte comprimidos mastigáveis.

Pesagens individuais (mg)			
151,2	151,9	148,5	152,8
150,4	149,0	151,4	148,4
151,7	148,4	151,9	153,5
153,4	149,4	150,8	151,6
151,2	149,5	150,4	150,4

O peso médio dos comprimidos foi obtido por sucessivas medições diretas na balança. Sendo assim, a incerteza do PM está sujeita à incerteza da calibração da balança.

4.3.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

A incerteza padrão associada à calibração da balança é $U_{cal.bal.} = 0,13$ mg, tendo em vista que foi utilizada a mesma balança do item 4.1.1 deste exemplo.

4.3.3 Incerteza padrão associada ao peso médio dos comprimidos

A incerteza padrão associada ao peso médio dos comprimidos está sujeita apenas à incerteza da calibração da balança utilizada no item 4.1.1 deste exemplo. Dessa forma, a incerteza associada ao peso médio dos comprimidos é $u_{PM} = 0,13$ mg.

4.4 Absorbância da amostra ($Abs_{amostra}$)

A absorbância da solução da amostra foi $Abs_{amostra} = 0,69649$. A fonte de incerteza associada à absorbância da amostra é aquela oriunda da calibração do espectrofotômetro.

4.4.1 Incerteza padrão associada à calibração do espectrofotômetro

O certificado de calibração do espectrofotômetro UV-VIS exibe uma incerteza expandida ($U_{\text{espect.}}$) igual a 0,00741 com, aproximadamente, 95 % de confiança, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração do equipamento é:

$$u_{\text{cal.espect.}} = \frac{U_{\text{espect.}}}{k} = \frac{0,00741}{2}$$

$$u_{\text{cal.espect.}} = 0,003705$$

4.4.2 Incerteza padrão associada à absorvância da amostra

A incerteza padrão associada à absorvância da amostra está sujeita apenas à incerteza da calibração do espectrofotômetro calculada no item 4.4.1 deste exemplo. Dessa forma, a incerteza padrão associada à absorvância da amostra é: $u_{\text{Abs}_{\text{amostra}}} = 0,003705$.

4.5 Absorvância do padrão ($\text{Abs}_{\text{padrão}}$)

A absorvância do padrão foi $\text{Abs}_{\text{padrao}} = 0,71145$. A fonte de incerteza associada à absorvância da amostra é aquela oriunda da calibração do espectrofotômetro.

4.5.1 Incerteza padrão associada à calibração do espectrofotômetro

A incerteza padrão associada à calibração do espectrofotômetro é $u_{\text{cal.espect.}} = 0,003705$, tendo em vista que foi utilizado o mesmo equipamento do item 4.4.1 deste exemplo.

4.5.2 Incerteza padrão associada à absorvância do padrão

Tendo em vista que a incerteza associada à absorvância do padrão é aquela oriunda da calibração do espectrofotômetro, calculado no item 4.5.1, a incerteza padrão associada à absorvância do padrão é: $u_{\text{Abs}_{\text{padrao}}} = 0,003705$.

4.6 Fator de diluição da amostra (f_{amostra})

O fator de diluição da amostra é calculado de acordo com a equação:

$$f_{\text{amostra}} = \frac{V_{\text{balao1}} \cdot V_{\text{balao2}}}{V_{\text{pip.}}} = \frac{100,0 \cdot 100,0}{3,0} = 3333,33$$

$V_{\text{balao1}} = V_{\text{balao2}} = V_{\text{balao100}}$ = volume de um balão volumétrico de 100,0 mL.

$V_{pip.}$ = volume de uma pipeta volumétrica de 3,0 mL.

A incerteza padrão associada ao fator de diluição da amostra é obtida combinando as incertezas padrão associadas ao volume dos balões e ao volume da pipeta.

4.6.1 Incerteza padrão associada ao volume do balão de 100,0 mL

O volume do balão de 100,0 mL está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.6.1.1 Incerteza padrão associada à calibração do balão de 100,0 mL

O certificado de calibração do balão volumétrico de 100,0 mL indica uma incerteza expandida ($U_{cal.balao_{100}}$) igual a 0,3 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração do balão é dada por:

$$U_{cal.balao_{100}} = \frac{U_{cal.balao_{100}}}{k} = \frac{0,3}{2}$$

$$U_{cal.balao_{100}} = 0,15 \text{ mL}$$

4.6.1.2 Incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume do balão de 100,0 mL

De acordo com o certificado de calibração do balão, o mesmo foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 23 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 3 °C. Considerando o coeficiente de expansão da água (γ) igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, a variação de volume de $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T = 100 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3 = 0,063$ mL e uma distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$U_{temp.balao_{100}} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{0,063}{\sqrt{3}}$$

$$U_{temp.balao_{100}} = 0,03637 \text{ mL}$$

4.6.1.3 Incerteza padrão associada ao volume do balão de 100,0 mL

A incerteza padrão associada ao volume do balão é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração do balão e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{balao_{100}} = \sqrt{u_{cal.balao_{100}}^2 + u_{temp.balao_{100}}^2}$$

$$u_{balao_{100}} = \sqrt{0,15^2 + 0,03637^2}$$

$$u_{balao_{100}} = 0,15435 \text{ mL}$$

Nota: Neste exemplo, foi considerada a mesma incerteza da calibração para todos os balões de 100,0 mL.

4.6.2 Incerteza padrão associada ao volume da pipeta

A incerteza padrão associada ao volume da pipeta é influenciada pelas incertezas associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.6.2.1 Incerteza padrão associada ao volume da pipeta

O certificado de calibração da pipeta de 3,0 mL apresenta uma incerteza expandida ($U_{cal.pip.}$) igual a 0,003 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração da pipeta é dada por:

$$u_{cal.pip.} = \frac{U_{cal.pip.}}{k} = \frac{0,003}{2}$$

$$u_{cal.pip.} = 0,0015 \text{ mL}$$

4.6.2.2 Incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume da pipeta

De acordo com o certificado de calibração da pipeta, a mesma foi calibrada a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 23 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 3 °C. Considerando o coeficiente de expansão da água igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e uma distribuição retangular, tem-se que a incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume da pipeta é:

$$u_{temp.pip.} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T}{\sqrt{3}} = \frac{3 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{\sqrt{3}} = \frac{0,189}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.pip.} = 0,001091 \text{ mL}$$

4.6.2.3 Incerteza padrão combinada associada ao volume da pipeta

A incerteza padrão associada ao volume da pipeta é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração da pipeta e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{pip.} = \sqrt{u_{cal.pip.}^2 + u_{temp.pip.}^2}$$

$$u_{pip.} = \sqrt{(0,0015)^2 + (0,001091)^2}$$

$$u_{pip.} = 0,001855 \text{ mL}$$

4.6.3 Incerteza padrão combinada associada ao fator de diluição da amostra

Considerando que se trata de grandezas não correlacionadas, de acordo com a regra B, a incerteza padrão combinada associada ao fator de diluição é dada por:

$$u_{f_{amostra}} = f_{amostra} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{balao_{100}}}{V_{balao_{100}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{balao_{100}}}{V_{balao_{100}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{pip.}}{V_{pip.}}\right)^2}$$

$$u_{f_{amostra}} = 3333,33 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,15435}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,15435}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,001855}{3}\right)^2}$$

$$u_{f_{amostra}} = 7,5624$$

4.7 Fator de diluição do padrão ($f_{padrão}$)

O fator de diluição do padrão é calculado de acordo com a equação:

$$f_{padrão} = \frac{V_{balao_{100}} \cdot V_{balao_{50}}}{V_{pip}} = \frac{100,0 \cdot 50,0}{3,0} = 1666,67$$

$V_{balao_{100}}$ = volume de um balão volumétrico de 100,0 mL.

$V_{balao_{50}}$ = volume de um balão volumétrico de 50,0 mL.

$V_{pip.}$ = volume de uma pipeta volumétrica de 3,0 mL.

A incerteza padrão associada ao fator de diluição do padrão é obtida combinando as incertezas padrão associadas aos volumes dos balões e ao volume da pipeta.

4.7.1 Incerteza padrão associada ao volume do balão de 100,0 mL

A incerteza padrão associada ao volume do balão de 100,0 mL foi calculada anteriormente, tendo sido encontrado o valor de $u_{balao_{100}} = 0,15435$ mL.

4.7.2 Incerteza padrão associada ao volume da pipeta

A incerteza padrão associada ao volume da pipeta de 3,0 mL foi calculada anteriormente, tendo sido encontrado o valor de $u_{pip.} = 0,001855$ mL.

4.7.3 Incerteza padrão associada ao volume do balão de 50,0 mL

A incerteza padrão associada ao volume do balão de 50,0 mL é influenciada pelas incertezas associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.7.3.1 Incerteza associada à calibração do balão de 50,0 mL

O certificado de calibração do balão volumétrico de 50,0 mL indica uma incerteza expandida ($U_{cal.balao_{50}}$) igual a 0,2 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração do balão é dada por:

$$u_{cal.balao_{50}} = \frac{U_{cal.balao_{50}}}{k} = \frac{0,2}{2}$$

$$u_{cal.balao_{50}} = 0,10 \text{ mL}$$

4.7.3.2 Incerteza associada à influência da temperatura no volume do balão de 50,0 mL

De acordo com o certificado de calibração do balão, o mesmo foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 23 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 3 °C. Considerando o coeficiente de expansão da água igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e uma distribuição retangular, tem-se que a incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume do balão de 50 mL é:

$$u_{temp.balao_{50}} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T}{\sqrt{3}} = \frac{50 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{\sqrt{3}} = \frac{0,0315}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.balao_{50}} = 0,01819 \text{ mL}$$

4.7.3.3 Incerteza padrão associada ao volume do balão de 50,0 mL

A incerteza padrão associada ao volume do balão de 50,0 mL é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração do balão e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$U_{\text{balão } 50} = \sqrt{U_{\text{cal. balão } 50}^2 + U_{\text{temp. balão } 50}^2}$$

$$U_{\text{balão } 50} = \sqrt{(0,10)^2 + (0,01819)^2}$$

$$u_{\text{balão } 50} = 0,10164 \text{ mL}$$

4.7.4 Incerteza padrão combinada associada ao fator de diluição do padrão

Considerando que se trata de grandezas não correlacionadas, de acordo com a regra B, a incerteza padrão combinada associada ao fator de diluição é dada por:

$$U_{f_{\text{padrão}}} = f_{\text{padrão}} \cdot \sqrt{\left(\frac{U_{\text{balão } 100}}{V_{\text{balão } 100}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{balão } 50}}{V_{\text{balão } 50}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{pip.}}}{V_{\text{pip.}}}\right)^2}$$

$$U_{f_{\text{padrão}}} = 1666,67 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,15435}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,10164}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,001855}{3}\right)^2}$$

$$u_{f_{\text{padrão}}} = 4,3770$$

4.8 Precisão

Na validação do método, a precisão foi avaliada em termos de repetibilidade. Foi obtido uma média de 40,2 mg de furosemida por comprimido, um desvio padrão de 0,35 mg e um coeficiente de variação de 0,9 %, em 6 determinações independentes. Neste caso, a incerteza padrão associada à precisão do método é dada pela contribuição da repetibilidade do método, logo:

$$u_{\text{repe}} = 0,009$$

5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 18:

TABELA 18. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para a incerteza total

Fontes de incerteza	Unidade	Valor (x_i)	Incerteza padrão (u_{xi})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{xi}}{x_i}$)	% de contribuição
Massa do padrão ($m_{padrão}$)	mg	20,0	0,184	0,0092	$\frac{0,0092}{0,035697} \cdot 100 = 25,8$
Massa da amostra ($m_{amostra}$)	mg	150,6	0,184	0,0012	$\frac{0,0012}{0,035697} \cdot 100 = 3,4$
Peso Médio (PM)	mg	150,8	0,13	0,00086	$\frac{0,00086}{0,035697} \cdot 100 = 2,4$
Absorbância da amostra ($Abs_{amostra}$)	uA	0,69649	0,003705	0,0053	$\frac{0,0053}{0,035697} \cdot 100 = 14,9$
Absorbância do padrão ($Abs_{padrão}$)	uA	0,71145	0,003705	0,0052	$\frac{0,0052}{0,035697} \cdot 100 = 14,6$
Fator de diluição da amostra ($f_{amostra}$)	-	3333,33	7,5624	0,0023	$\frac{0,0023}{0,035697} \cdot 100 = 6,4$
Fator de diluição do padrão ($f_{padrão}$)	-	1666,67	4,3770	0,0026	$\frac{0,0026}{0,035697} \cdot 100 = 7,4$
Precisão ($repe$)	-	1	0,009	0,009	$\frac{0,009}{0,035697} \cdot 100 = 25,2$
			Total	0,035697	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 15:

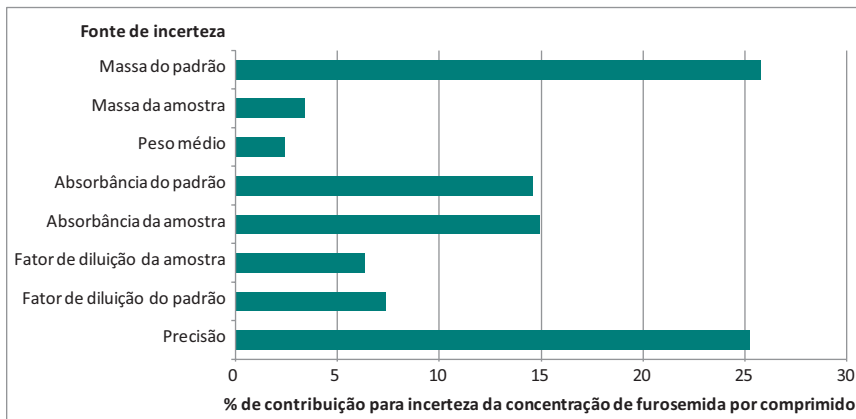


FIGURA 15. Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de furosemida por comprimido.

Observa-se que as maiores contribuições para a incerteza da concentração de furosemida por comprimido estão associadas à massa do padrão e à precisão do método, seguidas das incertezas associadas às absorvâncias da amostra e padrão.

6. Determinação da incerteza combinada da concentração de furosemida

Utilizando os valores apresentados na Tabela 18, a concentração de furosemida por comprimido é:

$$C_{fur} = \frac{Abs_{amostra} \cdot m_{padrão} \cdot f_{amostra} \cdot PM}{Abs_{padrão} \cdot m_{amostra} \cdot f_{padrão}} \cdot \text{precisão}$$

$$C_{fur} = \frac{0,69649 \cdot 20,0 \cdot 3333,33 \cdot 150,8}{0,71145 \cdot 150,8 \cdot 1666,67} \cdot 1$$

$$C_{fur} = 39,21 \text{ mg de furosemida por comprimido}$$

A equação da incerteza padrão combinada para grandezas não correlacionadas entre si pode ser simplificada utilizando a regra B, para os modelos matemáticos que incluem apenas multiplicação ou divisão de grandezas, evitando-se o uso de derivadas parciais. De acordo com essa regra, a incerteza padrão combinada da concentração de furosemida por comprimido é dada por:

$$u_{C_{furos}} = C_{furos} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{Abs_{amostra}}}{Abs_{amostra}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Abs_{padrão}}}{Abs_{padrão}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{padrão}}}{m_{padrão}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{amostra}}}{m_{amostra}}\right)^2 + \left(\frac{u_{PM}}{PM}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{amostra}}}{f_{amostra}}\right)^2 + \left(\frac{u_{f_{padrão}}}{f_{padrão}}\right)^2 + \left(\frac{u_{repe}}{repe}\right)^2}$$

$$u_{C_{furos}} = 39,21 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,003705}{0,69649}\right)^2 + \left(\frac{0,003705}{0,71145}\right)^2 + \left(\frac{0,184}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,184}{150,8}\right)^2 + \left(\frac{0,13}{150,8}\right)^2 + \left(\frac{7,5624}{3333,33}\right)^2 + \left(\frac{4,3770}{1666,67}\right)^2 + \left(\frac{0,009}{1}\right)^2}$$

$$u_{C_{furos}} = 0,60133 \text{ mg de furosemida por comprimido}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (6 - 1) = 5$

Graus de liberdade para todas as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_{C_{\text{furose}}}^4}{\frac{(C_{\text{prec}} \cdot u_{\text{prec}})^4}{n-1} + \frac{(C_{\text{Abs}_{\text{amostra}}} \cdot u_{\text{Abs}_{\text{amostra}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{\text{Abs}_{\text{padrão}}} \cdot u_{\text{Abs}_{\text{padrão}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{\text{m}_{\text{padrão}}} \cdot u_{\text{m}_{\text{padrão}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{\text{m}_{\text{amostra}}} \cdot u_{\text{m}_{\text{amostra}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{\text{PM}} \cdot u_{\text{PM}})^4}{\infty} + \frac{(C_{\text{f}_{\text{amostra}}} \cdot u_{\text{f}_{\text{amostra}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{\text{f}_{\text{padrão}}} \cdot u_{\text{f}_{\text{padrão}}})^4}{\infty}}$$

Neste caso, é necessário calcular o coeficiente de sensibilidade apenas para a precisão; para as outras fontes não há necessidade, uma vez que as outras parcelas serão divididas por infinito, resultando em um número que tende a zero.

Calculando a derivada parcial da concentração de furosemina em função da precisão, tem-se que o coeficiente de sensibilidade para a precisão é o próprio valor do mensurando, ou seja, corresponde à concentração de furosemina, logo:

$$v_{\text{eff}} = \frac{0,60133^4}{\frac{(39,21 - 0,009)^4}{5} + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0}$$

$$v_{\text{eff}} = 42$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a 42 obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,06 para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida:

A incerteza expandida associada à concentração de furosemina por comprimido é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,06, considerando um nível de confiança de 95,45 %.

$$U_{C_{\text{fur}}} = u_{C_{\text{fur}}} \cdot k = 0,60133 \cdot 2,06$$

$$U_{C_{\text{fur}}} = 1,2 \text{ mg}$$

9. Expressão do Resultado

A concentração de furosemina por comprimido é de $(39,2 \pm 1,2)$ mg, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,06$.

EXEMPLO V: *Determinação da incerteza da concentração de desoxinivalenol (DON) em farinha de trigo por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultra-violeta (CLAE/UV)*

1. Procedimento

- Homogeneizar a amostra e pesar 12,5 g em um erlenmeyer de 300 mL;
- Adicionar à amostra, 100,0 mL de água deionizada com balão volumétrico e agitar por 30 minutos na mesa agitadora horizontal;
- Após a agitação, deixar em repouso por 5 a 10 minutos e transferir o sobrenadante para tubos de centrifuga e centrifugar a 3000 rpm durante 10 minutos;
- Filtrar em papel de microfibras, recolher 2,0 mL do filtrado (equivalente a 0,25 g amostra) e passar em coluna de imunoafinidade (CIA);
- Após a passagem do filtrado, lavar a CIA duas vezes com 10 mL de água deionizada, para a retirada de resíduos, e eluir o DON com 2 mL de metanol para tubos de vidro;
- Evaporar o eluato sob corrente de N₂ e temperatura de 45 °C até secagem;
- Ressuspender o extrato em 1,0 mL de solução água/metanol/acetoneitrila (90:6:4, v/v/v), homogeneizar, filtrar e recolher o filtrado em *vial*;
- Proceder à análise cromatográfica por CLAE/UV.

2. Equação do mensurando

A concentração de DON na farinha de trigo é dada por:

$$C_{DON} = \frac{c_o \cdot V_{\text{água}} \cdot V_{\text{ressusp.}}}{m_{\text{amostra}} \cdot V_{\text{filtrado}}} \cdot \text{precisão } [\mu\text{g/kg}]$$

c_o = concentração obtida a partir da curva analítica [ng/mL]

$V_{\text{água}}$ = volume de água adicionado à amostra [mL]

$V_{\text{ressusp.}}$ = volume de solução usado para ressuspender o extrato [mL]

m_{amostra} = massa da amostra de farinha de trigo [g]

V_{filtrado} = volume de filtrado a ser passado na coluna de imunoafinidade [mL]

Precisão = 1 (100 %)

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 16.

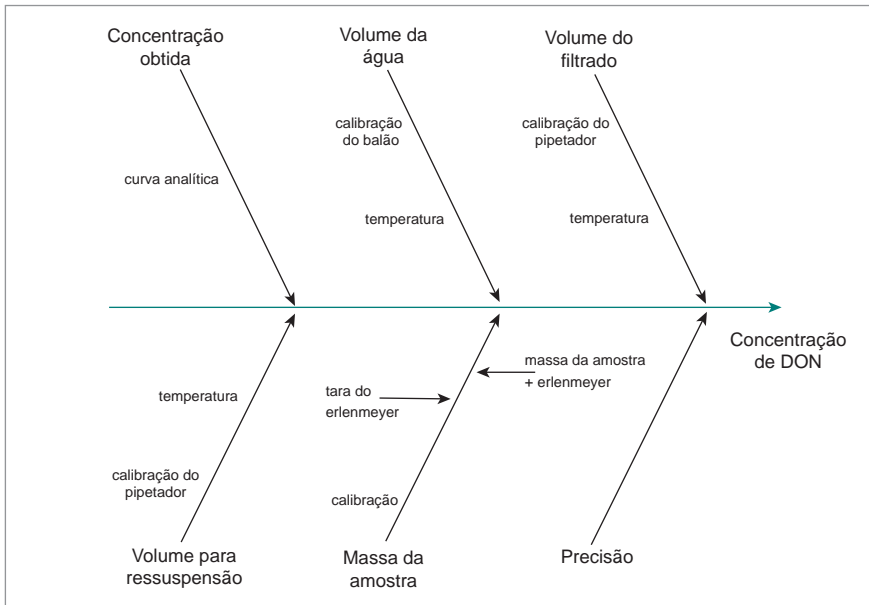


FIGURA 16. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração de desoxinivalenol na farinha de trigo

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

4.1 Massa ($m_{amostra}$)

A massa de farinha de trigo foi obtida por duas pesagens consecutivas, sendo a primeira do erlenmeyer vazio (tara) e a segunda, do erlenmeyer com a farinha, conforme descrito a seguir:

$$m_{amostra} = m_{amostra+erlenmeyer} - tara_{erlenmeyer}$$

$$m_{amostra} = 12,5036 \text{ g}$$

Cada uma das duas pesagens está sujeita à incerteza da calibração da balança. Portanto, a incerteza padrão associada à massa da farinha é obtida combinando duplamente a incerteza padrão associada à calibração da balança.

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração da balança

O certificado de calibração da balança fornece a incerteza expandida ($U_{cal.bal.}$), cujo valor é 0,15 mg, com fator de abrangência (k) igual a 2, ou seja, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Para obter a incerteza padrão da calibração é necessário dividir a incerteza expandida pelo k . Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração da balança é dada por:

$$u_{cal.bal.} = \frac{U_{cal.bal.}}{k} = \frac{0,15}{2}$$

$$u_{cal.bal.} = 0,075 \text{ mg ou } 0,000075 \text{ g}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à massa da farinha

A incerteza padrão para a massa da farinha é obtida combinando as incertezas associadas à calibração da balança duplamente, da seguinte forma:

$$u_{m_{amostra}} = \sqrt{u_{cal.bal.}^2 + u_{cal.bal.}^2}$$

$$u_{m_{amostra}} = \sqrt{0,000075^2 + 0,000075^2}$$

$$u_{m_{amostra}} = 0,00011 \text{ g}$$

4.2 Volume de água ($V_{\text{água}}$)

O volume de água adicionado à amostra é medido com uma balão volumétrico de 100,0 mL. O volume do balão está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.2.1 Incerteza padrão associada à calibração do balão

O certificado de calibração do balão de 100,0 mL indica uma incerteza expandida ($U_{cal.balão}$) igual a 0,18 mL, com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2,87. Assim, a incerteza padrão associada à calibração do balão é dada por:

$$u_{cal.balão} = \frac{U_{cal.balão}}{k} = \frac{0,18}{2,87}$$

$$u_{cal.balão} = 0,062718 \text{ mL}$$

4.2.2 Incerteza associada à influência da temperatura no volume do balão

A incerteza devido à influência da temperatura pode ser calculada a partir da estimativa da variação da temperatura e do coeficiente da expansão do volume. De acordo com o certificado de calibração do balão, o instrumento foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, enquanto que a temperatura do laboratório onde o ensaio foi realizado estava em torno de 24 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 4 °C.

O coeficiente da expansão da água (γ) é igual a $2,1 \cdot 10^{-4}$ °C⁻¹, o que leva a uma variação de volume (ΔV), tal que $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T$, em que V_0 é igual a 100,0 mL. Assim, tem-se que a variação do volume devido à influência da temperatura é igual a $\Delta V = 100,0 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}$, ou seja, 0,084 mL.

Considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$u_{temp.bal\tilde{a}o} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{0,084}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.bal\tilde{a}o} = 0,048 \text{ mL}$$

4.2.3 Incerteza padrão associada ao volume da água

A incerteza padrão associada ao volume do balão é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{V\acute{a}gua} = \sqrt{u_{cal.bal\tilde{a}o}^2 + u_{temp.bal\tilde{a}o}^2}$$

$$u_{V\acute{a}gua} = \sqrt{(0,062718)^2 + (0,048)^2}$$

$$u_{V\acute{a}gua} = 0,079281 \text{ mL}$$

4.3 Volume de filtrado ($V_{filtrado}$)

O volume de filtrado a ser passado na CIA é medido com um pipetador automático de 1000,0 μ L. O volume do pipetador está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.3.1 Incerteza associada à calibração do pipetador

O certificado de calibração do pipetador de 1000 μ L (volume fixo)

indica uma incerteza expandida ($U_{cal.pipetador}$) igual a 0,85 μL , com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração do pipetador é dada por:

$$U_{cal.pipetador} = \frac{U_{cal.pipetador}}{k} = \frac{0,85}{2}$$

$$U_{cal.pipetador} = 0,425 \mu\text{L}$$

4.3.2 Incerteza associada à influência da temperatura no volume do pipetador

A incerteza devido à influência da temperatura pode ser calculada a partir da estimativa da variação da temperatura e do coeficiente da expansão do volume. De acordo com o certificado de calibração do pipetador, o instrumento foi calibrado a uma temperatura de 21,3 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que a temperatura do laboratório onde o ensaio foi realizado estava em torno de 24 $^{\circ}\text{C}$, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 2,7 $^{\circ}\text{C}$.

O coeficiente da expansão da água (γ) é igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, o que leva a uma variação de volume (ΔV), tal que $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T$, em que V_0 é igual a 1000 μL . Assim, tem-se que a variação do volume devido à influência da temperatura é $\Delta V = 1000 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 2,7$, ou seja, 0,567 μL .

Considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$U_{temp.pipetador} = \frac{\Delta V}{\sqrt{3}} = \frac{0,567}{\sqrt{3}}$$

$$U_{temp.pipetador} = 0,3274 \mu\text{L}$$

4.3.3 Incerteza padrão associada ao volume do filtrado

O volume de 2,0 mL do filtrado é medido duas vezes com o pipetador de 1000 μL , portanto, a incerteza é computada duplamente. A incerteza padrão associada ao volume do pipetador é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{V_{filtrado}} = \sqrt{u_{cal.pipetador}^2 + u_{temp.pipetador}^2 + u_{cal.pipetador}^2 + u_{temp.pipetador}^2}$$

$$u_{V_{filtrado}} = \sqrt{0,425^2 + 0,3274^2 + 0,425^2 + 0,3274^2}$$

$$u_{V_{filtrado}} = 0,75867 \mu\text{L} = 0,000759 \text{ mL}$$

4.4 Volume para ressuspensão ($V_{ressusp.}$)

O volume de solução usado para ressuspensão do extrato é 1,0 mL e é medido com um pipetador automático de 1000 μL (volume fixo). O volume do pipetador está sujeito às fontes de incerteza associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume.

4.4.1 Incerteza associada à calibração do pipetador

O certificado de calibração do pipetador indica uma incerteza expandida ($U_{cal.pipetador}$) igual a 0,85 μL , com um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %, ou seja, com fator de abrangência (k) igual a 2. Assim, a incerteza padrão associada à calibração da bureta é dada por:

$$u_{cal.pipetador} = \frac{U_{cal.pipetador}}{k} = \frac{0,85}{2}$$

$$u_{cal.pipetador} = 0,425 \mu\text{L}$$

4.4.2 Incerteza associada à influência da temperatura no volume do pipetador

A incerteza devido à influência da temperatura pode ser calculada a partir da estimativa da variação da temperatura e do coeficiente da expansão do volume. De acordo com o certificado de calibração do pipetador, o instrumento foi calibrado a uma temperatura de 21,3 °C, enquanto que a temperatura do laboratório onde o ensaio foi realizado estava em torno de 24 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 2,7 °C.

O coeficiente da água (em maior proporção na solução) (γ) é igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que leva a uma variação de volume (ΔV), tal que $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T$, em que V_0 é igual a 1000 μL . Assim, tem-se que a variação do volume devido à influência da temperatura é $\Delta V = 1000 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 2,7$, ou seja, 0,567 μL .

Considerando a distribuição retangular, cujo fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à influência da temperatura na medição do volume é dada por:

$$u_{temp.pipetador} = \frac{\Delta V}{k} = \frac{0,567}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.pipetador} = 0,3274 \mu\text{L}$$

4.4.3 Incerteza padrão associada ao volume para ressuspensão

A incerteza padrão associada ao volume para ressuspensão é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{V_{ressusp.}} = \sqrt{u_{cal.pipetador}^2 + u_{temp.pipetador}^2}$$

$$u_{V_{ressusp.}} = \sqrt{0,425^2 + 0,3274^2}$$

$$u_{V_{ressusp.}} = 0,5365 \mu\text{L} = 0,0005365 \text{ mL}$$

4.5 Incerteza associada à regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de DON em farinha de trigo por cromatografia líquida com detecção por UV (c_0).

O método consiste na diluição de soluções padrão de DON e posterior análise cromatográfica. As soluções padrão são obtidas a partir de sucessivas diluições de uma solução padrão mãe.

Dados da curva analítica:

Seis soluções padrão com diferentes concentrações foram preparadas em quadruplicata e os resultados das leituras são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19. Intensidade das soluções padrão

Concentração (ng/mL)	Área			
50	1904	1932	1901	1792
100	3900	3711	3899	3833
200	7784	8020	7633	7672
400	15541	15483	15516	15471
600	22510	23345	24175	23117
800	30269	30978	31335	31443

A curva analítica é descrita como: $y = 38,828x - 31,642$ e apresentada na Figura 17.

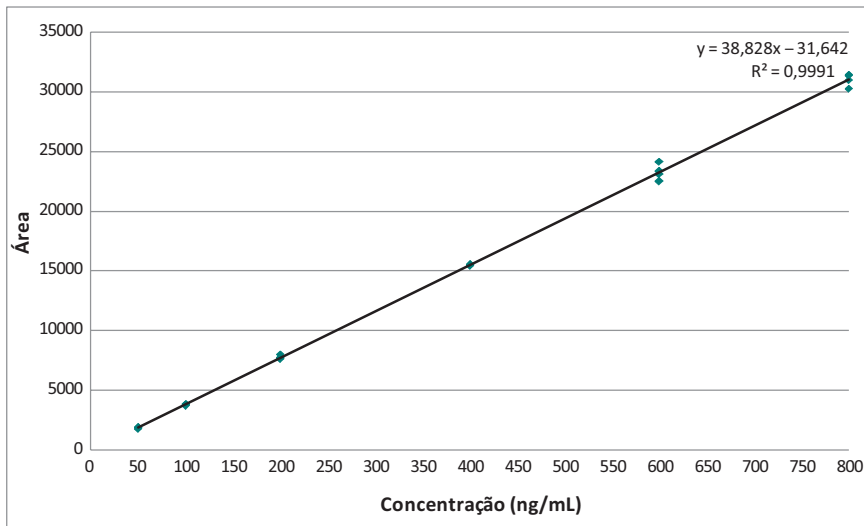


FIGURA 17. Curva analítica para a determinação de DON em farinha de trigo.

Tem-se que:

B_0 = coeficiente linear da reta = -31,642

B_1 = coeficiente angular da reta = 38,828

n = número total de medições das soluções padrão realizadas para construir a curva analítica = 24 (6 concentrações em quadruplicata)

\bar{c} = concentração média das soluções padrão = 358 ng/mL (média de 50, 100, 200, 400, 600 e 800 ng/mL)

c_o = concentração de DON em uma amostra de farinha = 154,6 ng/mL, obtida pela média de duas replicatas independentes por meio da curva analítica.

p = número de medições para determinar c_o = 2

O cálculo da incerteza associada à regressão da curva analítica é realizado de acordo com a Equação 14 do Capítulo 4, conforme descrito a seguir:

$$u(c_o) = \frac{S}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

4.5.1 Determinação de S

Na Tabela 20 são apresentados os resultados parciais para determinação de S .

TABELA 20. Cálculos parciais para a determinação de S.

Concentração (c)	Área (A)	$(B_1 \cdot c + B_0)$	$[A - (B_1 \cdot c + B_0)]$	$[A - (B_1 \cdot c + B_0)]^2$
50	1904	1910	-6	33
50	1932	1910	22	495
50	1901	1910	-9	77
50	1792	1910	-118	13867
100	3900	3851	49	2386
100	3711	3851	-140	19644
100	3899	3851	48	2289
100	3833	3851	-18	330
200	7784	7734	50	2504
200	8020	7734	286	81820
200	7633	7734	-101	10193
200	7672	7734	-62	3839
400	15541	15500	41	1717
400	15483	15500	-17	274
400	15516	15500	16	270
400	15471	15500	-29	816
600	22510	23265	-755	570264
600	23345	23265	80	6375
600	24175	23265	910	827812
600	23117	23265	-148	21951
800	30269	31031	-762	580275
800	30978	31031	-53	2783
800	31335	31031	304	92563
800	31443	31031	412	169943
			Soma	2412520

De acordo com a Equação 15 do Capítulo 4, S é calculado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_1 \cdot c_j + B_0)]^2}{n - 2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{2412520}{24 - 2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{2412520}{22}}$$

$$S = 331,1495$$

4.5.2 Determinação de S_{xx}

Na Tabela 21 são apresentados os resultados para determinação de S_{xx} .

TABELA 21. Cálculos para a determinação de S_{xx} .

Concentração (c)	(c - \bar{c})	(c - \bar{c}) ²
50	-308	94864
50	-308	94864
50	-308	94864
50	-308	94864
100	-258	66564
100	-258	66564
100	-258	66564
100	-258	66564
200	-158	24964
200	-158	24964
200	-158	24964
200	-158	24964
400	42	1764
400	42	1764
400	42	1764
400	42	1764
600	242	58564
600	242	58564
600	242	58564
600	242	58564
800	442	195364
800	442	195364
800	442	195364
800	442	195364
Soma		1768336

De acordo com a equação 16 do Capítulo 4,

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2, \text{ logo:}$$

$$S_{xx} = 1768336$$

4.5.3 Determinação da incerteza padrão associada à regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de DON em farinha de trigo:

Substituindo todos os valores de S , B_1 , p , n , c_0 , \bar{c} e S_{xx} na equação 14 do Capítulo 4, tem-se que:

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$u(c_0) = \frac{331,1495}{38,828} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{24} + \frac{(154,6 - 358)^2}{17683336}}$$

$$u(c_0) = 6,4 \text{ ng/mL}$$

Dessa forma, a incerteza associada à regressão da curva analítica de uma amostra de farinha de trigo com concentração de DON de 154,6 ng/mL por CLAE/UV é de 6,4 ng/mL.

4.6 Precisão

Na validação do método, a precisão foi avaliada em termos de precisão intermediária (PI). Foi obtida uma média de 800 µg/kg de DON em farinha, um desvio padrão de 21 µg/kg e um coeficiente de variação de 2,6 %, em 8 determinações independentes. Dessa forma, a incerteza padrão associada à precisão intermediária é dada por:

$$u_{PI} = 0,026$$

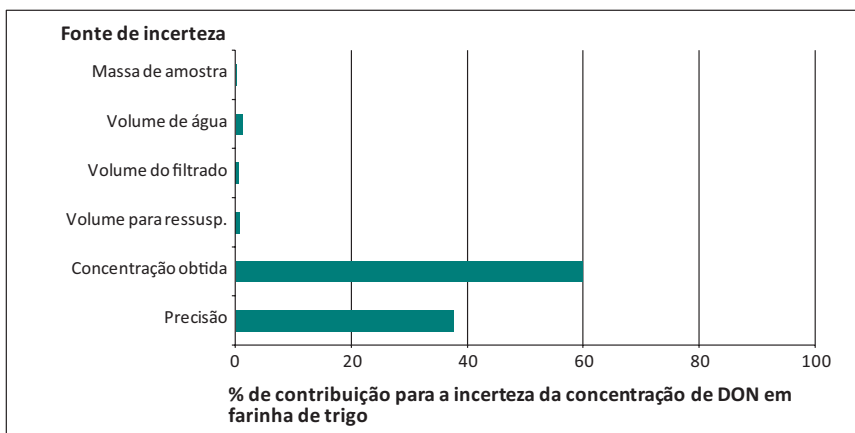
5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 22:

TABELA 22. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para a incerteza total

Fontes de incerteza	Unidade	Valor (x_i)	Incerteza padrão (u_{xi})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{xi}}{x_i}$)	% de contribuição
Massa de amostra ($m_{amostra}$)	g	12,5036	0,000106	0,000008	$\frac{0,000008}{0,06911} \cdot 100 = 0,01$
Volume de água ($V_{água}$)	mL	100,0	0,079281	0,00079	$\frac{0,00079}{0,06911} \cdot 100 = 1,15$
Volume do filtrado ($V_{filtrado}$)	mL	2,0	0,000759	0,00038	$\frac{0,00038}{0,06911} \cdot 100 = 0,55$
Volume para ressuspensão ($V_{ressusp.}$)	mL	1,0	0,000536	0,00054	$\frac{0,00054}{0,06911} \cdot 100 = 0,78$
Concentração obtida (c_O)	ng/mL	154,60	6,4	0,04140	$\frac{0,04140}{0,06911} \cdot 100 = 59,89$
Precisão (P_I)	-	1	0,026	0,026	$\frac{0,026}{0,06911} \cdot 100 = 37,62$
Total				0,06911	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 18:


FIGURA 18. Contribuição percentual das fontes de incerteza associadas à concentração de DON em farinha de trigo.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza total da concentração de DON está associada à concentração obtida pela curva, seguida da incerteza associada à precisão do método.

6. Determinação da incerteza padrão combinada da concentração de DON em farinha de trigo

Utilizando os valores apresentados na Tabela 22, a concentração de DON em farinha de trigo é:

$$C_{DON} = \frac{C_o \cdot V_{\text{água}} \cdot V_{\text{ressusp.}}}{m_{\text{amostra}} \cdot V_{\text{filtrado}}} \cdot \text{precisão}$$

$$C_{DON} = \frac{154,60 \cdot 100 \cdot 10}{12,5036 \cdot 2,0} \cdot 1$$

$$C_{DON} = 618 \mu\text{g/kg}$$

A equação da incerteza padrão combinada para grandezas não correlacionadas foi simplificada utilizando a regra B, uma vez que o modelo matemático inclui apenas multiplicação ou divisão de grandezas. De acordo com essa regra, a incerteza padrão combinada da concentração de DON em farinha de trigo é dada por:

$$u_{c_{DON}} = C_{DON} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{m_{\text{amostra}}}}{m_{\text{amostra}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{água}}}}{V_{\text{água}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{filtrado}}}}{V_{\text{filtrado}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{ressusp.}}}}{V_{\text{ressusp.}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_o}}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{u_{PI}}{PI}\right)^2}$$

$$u_{c_{DON}} = 618 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000106}{12,5036}\right)^2 + \left(\frac{0,079281}{100,0}\right)^2 + \left(\frac{0,000759}{2,0}\right)^2 + \left(\frac{0,000536}{10}\right)^2 + \left(\frac{6,4}{154,60}\right)^2 + \left(\frac{0,026}{1}\right)^2}$$

$$u_{c_{DON}} = 30,22 \mu\text{g/kg}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (8 - 1) = 7$

Graus de liberdade para a regressão (C_o) = $(n - 2) = (24 - 2) = 22$

Graus de liberdade para todas as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_{c_{DON}}^4}{\frac{(C_{PI} \cdot u_{PI})^4}{n-1} + \frac{(C_o \cdot u_{C_o})^4}{n-2} + \frac{(C_{m_{\text{amostra}}} \cdot u_{m_{\text{amostra}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{V_{\text{água}}} \cdot u_{V_{\text{água}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{V_{\text{filtrado}}} \cdot u_{V_{\text{filtrado}}})^4}{\infty} + \frac{(C_{V_{\text{ressusp.}}} \cdot u_{V_{\text{ressusp.}}})^4}{\infty}}$$

Neste caso, é necessário calcular o coeficiente de sensibilidade apenas para a precisão e para c_o ; para as outras fontes não há necessidade, uma vez que as outras parcelas serão divididas por infinito, resultando em um número que tende a zero.

Calculando a derivada parcial da concentração de DON em função da precisão, tem-se que o coeficiente de sensibilidade para a precisão é o próprio valor do mensurando, ou seja, corresponde à concentração de DON em farinha de trigo.

A derivada parcial da concentração de DON em função de c_o é:

$$c_{c_o} = \frac{\partial C_{DON}}{\partial c_o} = \frac{1 \cdot V_{\text{água}} \cdot V_{\text{ressusp.}}}{m_{\text{amostra}} \cdot V_{\text{filtrado}}} \cdot \text{precisão}$$

$$c_{c_o} = \frac{1.100,0 \cdot 1,0}{12,5036 \cdot 2,0} \cdot 1 = 4,0$$

Logo:

$$v_{\text{eff}} = \frac{30,22^4}{\frac{(618 - 0,026)^4}{7} + \frac{(4,0 - 6,4)^4}{22} + 0 + 0 + 0 + 0}$$

$$v_{\text{eff}} = 29$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a 29 obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,09, para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida

A incerteza expandida associada à concentração de DON é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,09 considerando um nível de confiança de 95,45 %.

$$U_{C_{DON}} = u_{C_{DON}} \cdot k$$

$$U_{C_{DON}} = 30,22 \cdot 2,09$$

$$U_{C_{DON}} = 63 \mu\text{g} / \text{kg}$$

9. Expressão do Resultado

A concentração de DON em farinha de trigo é de $(618 \pm 63) \mu\text{g}/\text{kg}$, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,09$.

EXEMPLO VI: *Determinação da incerteza expandida do pH de uma solução aquosa*

1. Procedimento

O pH de uma solução é medido em um potenciômetro, cujo sistema de medição é constituído por um conjunto de eletrodos, soluções tampão e sensor de temperatura. A verificação do medidor de pH é realizada em dois pontos, a depender da faixa de trabalho. Em geral, quando se trabalha com soluções ácidas, a verificação é feita com tampões de pH 4,00 e 7,00 e com soluções alcalinas, utiliza-se tampões de pH 7,00 e 12,00.

2. Equação do mensurando

O valor do pH de uma solução é dado por:

$$pH = -\log[H^+] \text{ [pH]}$$

H^+ = concentração dos íons hidrogênio.

Nota: Este exemplo é diferente dos demais apresentados neste livro, uma vez que o modelo matemático não é utilizado para o cálculo da incerteza expandida, pois o equipamento já fornece o resultado em unidades de pH (leitura direta).

Foi obtido um valor de pH = 6,820 para a solução aquosa.

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 19.

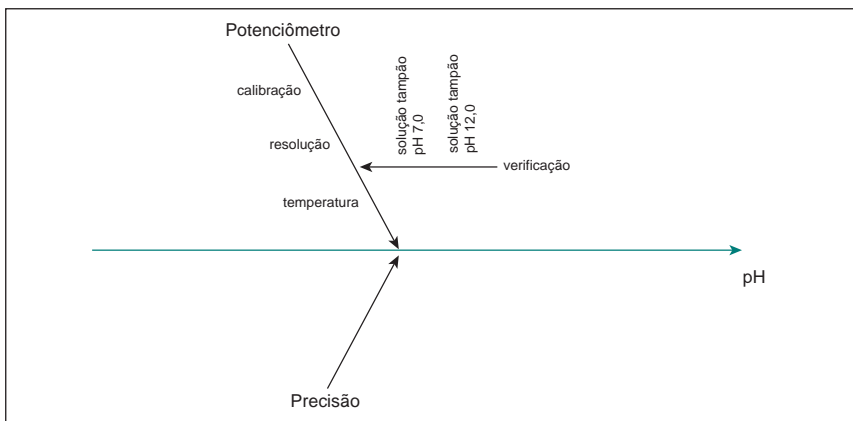


FIGURA 19. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza do pH em uma solução aquosa.

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

O pH de uma solução está sujeito às incertezas oriundas do potenciômetro (calibração, resolução, influência da temperatura e ajuste do equipamento) e da precisão do método.

4.1 Potenciômetro

O potenciômetro está sujeito às incertezas da calibração, da resolução, da influência da temperatura e do ajuste do equipamento.

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração do potenciômetro

O potenciômetro utilizado apresenta no certificado de calibração uma incerteza expandida de $U_{cal.pot.} = 0,048$ pH, para um fator de abrangência (k) igual a 2 e um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração do potenciômetro é dada por:

$$u_{cal.pot.} = \frac{U_{cal.pot.}}{k} = \frac{0,048}{2}$$

$$u_{cal.pot.} = 0,024 \text{ pH}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à resolução do potenciômetro

O equipamento apresenta uma resolução ($2a$) igual a 0,001 pH. Considerando uma distribuição retangular, o fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$. Dessa forma, a incerteza padrão associada à resolução do potenciômetro é dada por:

$$u_{res.pot} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}}$$

$$u_{res.pot} = 0,00029 \text{ pH}$$

4.1.3 Incerteza padrão associada à temperatura do potenciômetro

A medição de pH é sensível à variação de temperatura, com uma taxa de 0,003 pH/°C. A temperatura do laboratório no momento da medição foi de 27 °C e o termômetro foi calibrado a uma temperatura de 25 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 2 °C.

Considerando uma distribuição retangular, tem-se que a incerteza padrão associada à influência da temperatura no potenciômetro é:

$$u_{temp.pot.} = \frac{0,003 \cdot \Delta T}{k} = \frac{0,003 \cdot 2}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.pot.} = 0,003464 \text{ pH}$$

4.1.4 Incerteza padrão associada ao ajuste do equipamento

Como a solução analisada é alcalina, utilizou-se soluções tampão de pH 7,00 e 12,00 na verificação do ajuste do equipamento. A incerteza padrão associada ao ajuste do equipamento é obtida combinando-se as incertezas associadas às soluções tampão de pH 7,00 e 12,00.

4.1.4.1 Incerteza padrão associada à solução tampão de pH 7,00

De acordo com o certificado da solução, a incerteza expandida do pH 7,00 (U_{pH7}) é igual a 0,02, com $k = 2$, para um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Logo, a incerteza padrão associada à solução tampão de pH 7,00 é dada por:

$$u_{pH7} = \frac{U_{pH7}}{k} = \frac{0,02}{2}$$

$$u_{pH7} = 0,01 \text{ pH}$$

4.1.4.2 Incerteza padrão associada à solução tampão de pH 12,00

De acordo com o certificado da solução, a incerteza expandida do pH 12 (U_{pH12}) é igual a 0,02. Como não foi informado o fator de abrangência, foi considerada uma distribuição retangular no cálculo da incerteza padrão associada à solução tampão de pH 7,00, assim:

$$u_{pH12} = \frac{U_{pH12}}{k} = \frac{0,02}{\sqrt{3}}$$

$$u_{pH12} = 0,0115 \text{ pH}$$

4.1.4.3 Incerteza padrão associada ao ajuste do equipamento

A incerteza padrão associada ao ajuste do equipamento é obtida combinando-se as incertezas associadas à solução tampão de pH 7,00 e 12,00, da seguinte forma:

$$u_{ajuste} = \sqrt{u_{pH7}^2 + u_{pH12}^2}$$

$$u_{ajuste} = \sqrt{0,01^2 + 0,0115^2}$$

$$u_{\text{ajuste}} = 0,0152 \text{ pH}$$

4.2 Precisão

Na validação do método foi avaliada a precisão intermediária, obtendo-se um desvio padrão de 0,00179 pH e uma média de 5,998 pH em seis medições. Desse modo, a incerteza padrão associada à precisão do método é de:

$$u_{\text{pf}} = 0,00179 \text{ pH}$$

5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das incertezas padrão e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 23:

TABELA 23. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para a incerteza total

Fontes de incerteza	Unidade	Incerteza padrão (u_x)	% de contribuição
Calibração	pH	0,024	$\frac{0,024}{0,044744} \cdot 100 = 53,6$
Resolução	pH	0,00029	$\frac{0,00029}{0,044744} \cdot 100 = 0,7$
Temperatura	pH	0,003464	$\frac{0,003464}{0,044744} \cdot 100 = 7,7$
Ajuste	pH	0,0152	$\frac{0,0152}{0,044744} \cdot 100 = 34,0$
Precisão	pH	0,00179	$\frac{0,00179}{0,044744} \cdot 100 = 4,0$
	Total	0,044744	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 20:

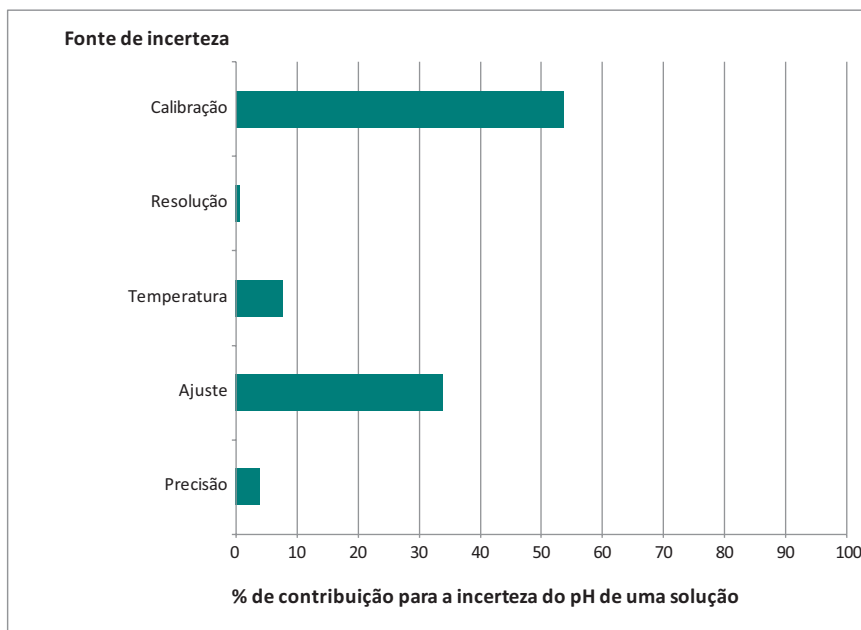


FIGURA 20. Contribuição percentual das fontes de incerteza do pH.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza total da medição de pH está a incerteza associada à calibração do potenciômetro, seguida da contribuição oriunda do ajuste do equipamento com as soluções tampão.

6. Determinação da incerteza padrão combinada da medição de pH

De acordo com a regra A, da adição e subtração, a incerteza padrão combinada da medição de pH é obtida combinando as incertezas associadas à calibração, à resolução, à influência da temperatura, ao ajuste do equipamento e à precisão do método, do seguinte modo:

$$U_{c_{pH}} = \sqrt{U_{cal.pot.}^2 + U_{res.pot.}^2 + U_{temp.pot.}^2 + U_{ajuste}^2 + U_{PI}^2}$$

$$U_{c_{pH}} = \sqrt{0,024^2 + 0,00029^2 + 0,003464^2 + 0,0152^2 + 0,00179^2}$$

$$U_{c_{pH}} = 0,02868 \text{ pH}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (6 - 1) = 5$

Graus de liberdade para todas as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite

$$v_{eff} = \frac{U_{c_{pH}}^4}{\frac{(c_{PI} \cdot U_{PI})^4}{n-1} + \frac{(c_{cal.pot.} \cdot U_{cal.pot.})^4}{\infty} + \frac{(c_{resol.pot.} \cdot U_{resol.pot.})^4}{\infty} + \frac{(c_{temp.pot.} \cdot U_{temp.pot.})^4}{\infty} + \frac{(c_{ajuste} \cdot U_{ajuste})^4}{\infty}}$$

Neste caso, o coeficiente de sensibilidade em relação à precisão é igual a 1, pois a incerteza associada à precisão está em unidades de pH; para as outras fontes não há necessidade de calcular o coeficiente de sensibilidade, uma vez que as outras parcelas serão divididas por infinito, resultando em um número que tende a zero. Logo, tem-se que:

$$v_{eff} = \frac{0,02868^4}{\frac{(1 \cdot 0,00179)^4}{5} + 0 + 0 + 0 + 0} = 329514 = \infty$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a infinito, obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,00 para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida:

A incerteza expandida associada ao pH de uma solução alcalina é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,00, considerando um nível de confiança de 95,45 %.

$$U_{pH} = U_{c_{pH}} \cdot k = 0,02868 \cdot 2$$

$$U_{pH} = 0,05736 \text{ pH}$$

9. Expressão do Resultado

O resultado da medição do pH da solução é de $(6,82 \pm 0,06)$ pH, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2$.

EXEMPLO VII: *Determinação da incerteza expandida do teor de chumbo em sangue por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)*

1. Procedimento

- Pipetar, em tubos de polietileno com capacidade para 15 mL e tampa rosqueável, 1,90 mL de Triton 0,05 % em HNO₃ 0,1 %;
- Pipetar lentamente 0,100 mL de sangue à temperatura ambiente;
- Mergulhar a ponta da pipeta na solução de Triton contida no tubo, dispensar o sangue, e em seguida aspirar e dispensar várias vezes a solução sangue + Triton, com a própria ponteira na qual foi pipetado o sangue. Tampar os tubos e agitar;
- Proceder à análise por ICP-MS.

2. Equação do mensurando

A concentração de chumbo em sangue é dada por:

$$C_{Pb} = \frac{C_o \cdot (V_{Triton} + V_{amostra})}{V_{amostra}} \cdot \text{precisão} [\mu\text{g/L}]$$

C_{Pb} = concentração de Pb [$\mu\text{g/L}$]

C_o = concentração de Pb observada [$\mu\text{g/L}$]

V_{Triton} = volume de diluente Triton [mL]

$V_{amostra}$ = volume da amostra [mL]

Precisão = 1 (100 %)

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza estão apresentadas na Figura 21.

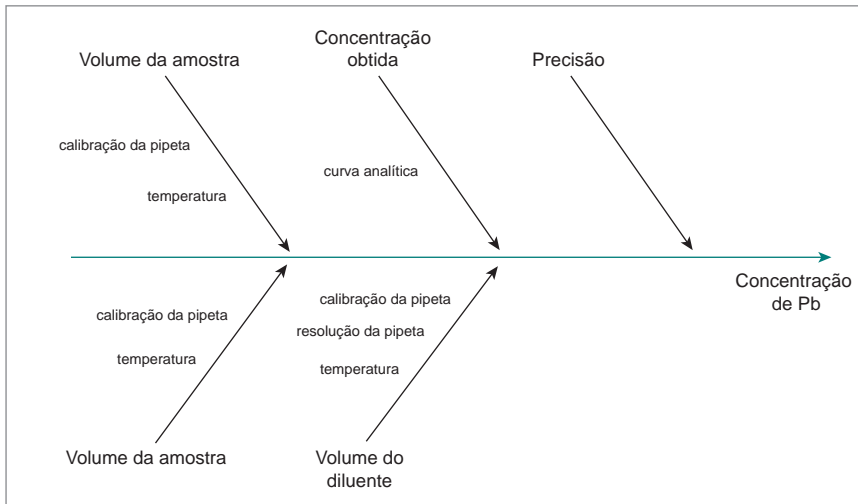


FIGURA 21. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração de chumbo em sangue.

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

A concentração de chumbo em sangue está sujeita às incertezas oriundas do volume da amostra, do volume do diluente, da concentração obtida a partir da curva analítica e da precisão.

4.1 Volume da amostra ($V_{amostra}$)

O volume da amostra está sujeito à incerteza associada à calibração do pipetador automático e à influência da temperatura na medição do volume.

4.1.1 Incerteza associada à calibração do pipetador

É pipetado 0,100 mL da amostra em um pipetador automático de volume fixo de 0,100 mL, que apresenta uma incerteza expandida ($U_{cal.pip.}$) de 0,16 μ L, para um valor de k igual a 2,87. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração do pipetador é:

$$U_{cal.pip.} = \frac{U_{cal.pip.}}{k} = \frac{0,16}{2,87}$$

$$U_{cal.pip.} = 0,056 \mu\text{L ou } 0,000056 \text{ mL}$$

4.1.2 Incerteza associada à influência da temperatura no volume do pipetador

De acordo com o certificado de calibração do pipetador, o mesmo foi calibrado a uma temperatura de 19,8 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 22 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 2,2 °C. Considerando o coeficiente de expansão da água (γ) igual a $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e uma distribuição retangular, tem-se que a incerteza associada à influência da temperatura no volume do pipetador é:

$$u_{temp.pip} = \frac{V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T}{\sqrt{3}} = \frac{0,100 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 2,2}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.pip} = 0,000027 \text{ mL}$$

Nota: Considerou-se o coeficiente de expansão da água ao invés do coeficiente de expansão do sangue por não ter sido encontrada informação disponível sobre o mesmo na literatura.

4.1.3 Incerteza padrão associada ao volume da amostra

A incerteza padrão associada ao volume da amostra é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração do pipetador e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{V_{amostra}} = \sqrt{u_{cal.pip.}^2 + u_{temp.pip.}^2}$$

$$u_{V_{amostra}} = \sqrt{0,000056^2 + 0,000027^2}$$

$$u_{V_{amostra}} = 0,000062 \text{ mL}$$

4.2 Volume do diluente (V_{Triton})

O volume de 1,90 mL de diluente Triton está sujeito às incertezas padrão associadas à calibração e à resolução do pipetador e à influência da temperatura na medição do volume.

4.2.1 Incerteza padrão associada à calibração do pipetador

São pipetados 1,90 mL do diluente Triton com um pipetador de 5,00 mL, que apresenta uma incerteza expandida ($U_{cal.p.}$) de 0,0014 mL, para um valor de k igual a 2.

Nota: No certificado de calibração do pipetador automático constam as incertezas associadas a três volumes diferentes. Foi escolhida a incerteza associada ao volume de 2,50 mL, por ser o volume mais próximo ao medido neste ensaio.

Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração do pipetador é dada por:

$$u_{cal.p.} = \frac{U_{cal.p.}}{k} = \frac{0,0014}{2}$$

$$u_{cal.p.} = \frac{0,0014}{2}$$

$$u_{cal.p.} = 0,0007 \text{ mL}$$

4.2.2 Incerteza associada à resolução do pipetador

O pipetador apresenta uma resolução (2a) igual a 0,01 mL; considerando uma distribuição retangular, o fator de abrangência (k) é igual a $\sqrt{3}$. Dessa forma, a incerteza padrão associada à resolução da pipeta é dada por:

$$u_{res.p.} = \frac{a}{k} = \frac{0,005}{\sqrt{3}}$$

$$u_{res.p.} = 0,002887 \text{ mL}$$

4.2.3 Incerteza associada à influência da temperatura na medição do volume

De acordo com o certificado de calibração do pipetador, o mesmo foi calibrado a uma temperatura de 20,1 °C, enquanto que a temperatura do laboratório durante o ensaio foi de 22 °C, ou seja, com uma variação de temperatura (ΔT) igual a 1,9 °C. Considerando o coeficiente de expansão da água (γ) igual a $21 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e uma distribuição retangular, tem-se que a incerteza associada à influência da temperatura no volume é:

$$u_{temp.p.} = \frac{V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta T}{k} = \frac{1,9 \cdot 21 \cdot 10^{-4} \cdot 1,9}{\sqrt{3}}$$

$$u_{temp.p.} = 0,000438 \text{ mL}$$

4.2.2.3 Incerteza padrão associada ao volume do diluente

A incerteza padrão associada ao volume do diluente é determinada combinando-se as incertezas associadas à calibração, resolução do pipetador e à influência da temperatura na medição do volume, da seguinte forma:

$$u_{V_{Triton}} = \sqrt{u_{cal.p.}^2 + u_{res.p.}^2 + u_{temp.p.}^2}$$

$$u_{V_{Triton}} = \sqrt{0,0007^2 + 0,002887^2 + 0,000438^2}$$

$$u_{V_{Triton}} = 0,003 \text{ mL}$$

4.3 Precisão

A precisão foi avaliada na validação do método em termos de precisão intermediária. Os dados obtidos foram os seguintes: concentração média de 254 µg/L, desvio padrão de 8,6 µg/L e coeficiente de variação de 3,39 %, para 10 determinações. Dessa forma, a incerteza padrão associada à precisão intermediária é:

$$u_{\text{precisão}} = 0,0339$$

4.4 Concentração de Pb observada (C_o)

A incerteza associada à regressão da curva analítica para cálculo da concentração de chumbo em sangue foi apresentada no Exemplo 7 do Capítulo 4. Foi obtido o valor de 0,059 µg/L para uma concentração média de chumbo de 12,34 µg/L. Assim, a incerteza da concentração de Pb observada na amostra é:

$$u_{C_o} = 0,059 \text{ µg/L}$$

5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 24:

TABELA 24. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para a incerteza total

Fontes de incerteza	Unidade	Valor (x_i)	Incerteza padrão (u_{x_i})	Incerteza padrão relativa ($\frac{u_{x_i}}{x_i}$)	% de contribuição
Volume da amostra (V_{amostra})	mL	0,100	0,000062	0,00062	$\frac{0,00062}{0,0415} \cdot 100 = 1,5$
Volume de diluente (V_{Triton})	mL	1,90	0,003	0,0016	$\frac{0,0015}{0,0415} \cdot 100 = 3,8$
Precisão	µg/L	1	0,0339	0,0339	$\frac{0,011}{0,0415} \cdot 100 = 81,7$
Concentração de Pb observada (C_o)	µg/L	12,34	0,059	0,0048	$\frac{0,0048}{0,0415} \cdot 100 = 11,5$
Volume da amostra (V_{amostra})	mL	0,100	0,000062	0,00062	$\frac{0,00062}{0,0415} \cdot 100 = 1,5$
Total				0,0415	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 22:

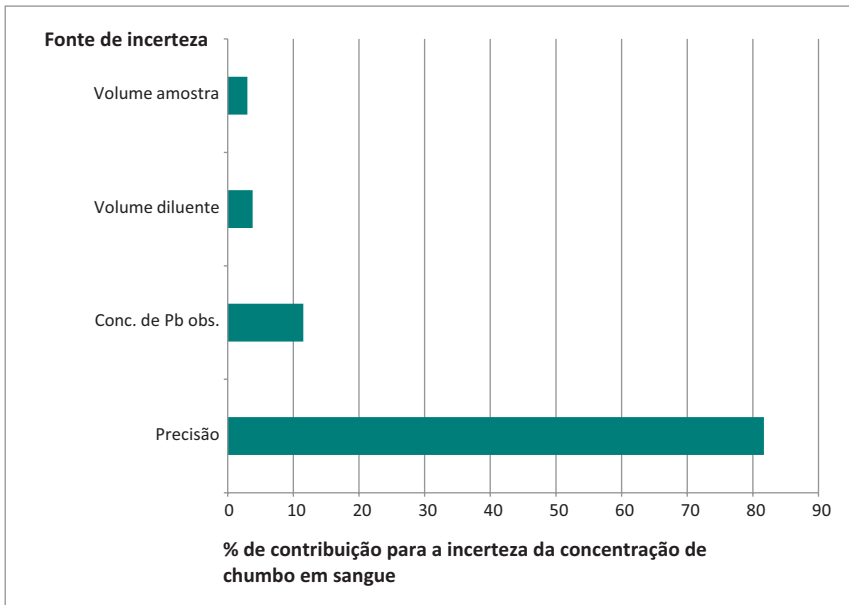


FIGURA 22. Contribuição percentual das fontes de incerteza da concentração de chumbo em sangue.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza total da concentração de chumbo em sangue está associada à precisão do método.

6. Determinação da incerteza combinada da concentração de chumbo

Utilizando os valores apresentados na Tabela 24, a concentração de chumbo em sangue na amostra foi calculada de acordo com o modelo matemático, a seguir:

$$C_{Pb} = \frac{C_o \cdot (V_{Triton} + V_{amostra})}{V_{amostra}} \cdot \text{precisão}$$

$$C_{Pb} = \frac{12,34 \cdot (190 + 0,10)}{0,10} \cdot 1$$

$$C_{Pb} = 247 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Como o modelo matemático apresenta a fonte de incerteza associada ao volume da amostra, tanto no numerador como no denominador, não é possível utilizar a regra B, da multiplicação e divisão, para a deter-

minação da incerteza padrão combinada da concentração de chumbo em sangue; neste caso, é necessário calcular os coeficientes de sensibilidade para cada fonte, como segue:

- Coeficiente de sensibilidade para C_o :

$$c_{C_o} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial C_o} = \frac{1 \cdot (V_{Triton} + V_{amostra}) \cdot \text{precisão}}{V_{amostra}}$$

$$c_{C_o} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial C_o} = \frac{(1,90 + 0,10) \cdot 1}{0,10} = 20$$

- Coeficiente de sensibilidade para $V_{amostra}$:

$$c_{V_{amostra}} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial V_{amostra}} = \frac{(C_o \cdot 1 \cdot \text{precisão} \cdot V_{amostra}) - C_o \cdot (V_{Triton} + V_{amostra}) \cdot \text{precisão} \cdot 1}{V_{amostra}^2}$$

$$c_{V_{amostra}} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial V_{amostra}} = \frac{(C_o \cdot \text{precisão} \cdot V_{amostra}) - C_o \cdot (V_{Triton} + V_{amostra}) \cdot \text{precisão}}{V_{amostra}^2}$$

$$c_{V_{amostra}} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial V_{amostra}} = \frac{(12,34 \cdot 1 \cdot 0,10) - 12,34 \cdot (1,90 + 0,10) \cdot 1}{0,10^2} = -2344,6 \text{ } [\mu\text{g/L.mL}]$$

- Coeficiente de sensibilidade para V_{Triton} :

$$c_{V_{Triton}} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial V_{Triton}} = \frac{C_o \cdot 1 \cdot \text{precisão}}{V_{amostra}} = \frac{12,34 \cdot 1}{0,10} = 123,4 \text{ } [\mu\text{g/L.mL}]$$

- Coeficiente de sensibilidade para *precisão*:

$$c_{\text{precisão}} = \frac{\partial C_{Pb}}{\partial \text{precisão}} = \frac{C_o \cdot (V_{Triton} + V_{amostra}) \cdot 1}{V_{amostra}} = \frac{12,34 \cdot (1,90 + 0,10)}{0,10} = 247 \text{ } [\mu\text{g/L}]$$

De acordo com a Equação 17, para grandezas não correlacionadas entre si, $u_{C_y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_{x_i} \cdot u_{x_i})^2}$, tem-se que a incerteza padrão combinada da concentração de chumbo é:

$$u_{C_{Pb}} = \sqrt{(c_{C_o} \cdot u_{C_o})^2 + (c_{V_{amostra}} \cdot u_{V_{amostra}})^2 + (c_{V_{Triton}} \cdot u_{V_{Triton}})^2 + (c_{\text{precisão}} \cdot u_{\text{precisão}})^2}$$

$$u_{C_{Pb}} = \sqrt{(20 \cdot 0,059)^2 + (-2344,6 \cdot 0,000062)^2 + (123,4 \cdot 0,003)^2 + (247 \cdot 0,0339)^2}$$

$$u_{C_{Pb}} = 8,467 \text{ } \mu\text{g/L}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (10 - 1) = 9$

Graus de liberdade para a regressão (C_o) = $(n - 2) = (15 - 2) = 13$

Graus de liberdade para todas as outras fontes: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_{C_{Pb}}^4}{\frac{(c_{PI} \cdot u_{PI})^4}{n-1} + \frac{(C_{C_o} \cdot u_{C_o})^4}{n-2} + \frac{(c_{V_{Triton}} \cdot u_{V_{Triton}})^4}{\infty} + \frac{(c_{V_{amostra}} \cdot u_{V_{amostra}})^4}{\infty} + \frac{(c_{V_{amostra}} \cdot u_{V_{amostra}})^4}{\infty}}$$

$$v_{eff} = \frac{8,467^4}{\frac{(247 \cdot 0,0339)^4}{9} + \frac{(20 \cdot 0,059)^4}{13} + 0 + 0 + 0} = 9$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a 9, obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,32 para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida:

A incerteza expandida associada à concentração de Pb é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,32, considerando um nível de confiança de 95,45 %

$$U_{C_{Pb}} = u_{C_{Pb}} \cdot k = 8,467 \cdot 2,32$$

$$U_{C_{Pb}} = 20 \mu\text{g/L}$$

9. Expressão do Resultado

A concentração de chumbo em sangue é de $(247 \pm 20) \mu\text{g/L}$, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,32$.

EXEMPLO VIII. *Determinação da incerteza expandida da concentração de fluoreto em água por potenciometria com eletrodo de íon seletivo.*

1. Procedimento

O método consiste na diluição das soluções padrão em 6 níveis de concentração a partir de uma solução padrão estoque de 100 mg/L, em balão de 50 mL onde são adicionados 5,0 mL de solução tampão TISAB III. A curva é construída relacionando-se os valores do logaritmo da concentração de fluoreto nas soluções padrão *versus* a diferença de potencial em mV. Os resultados são expressos em mg/L. A curva analítica é preparada diariamente.

A determinação de fluoreto nas amostras de águas é realizada a partir de leitura direta no potenciômetro.

Nota: Caso a amostra apresente uma concentração superior à maior concentração de padrão da curva analítica, a mesma é diluída com água destilada ou deionizada e submetida à leitura no equipamento.

2. Equação do mensurando

O teor de fluoreto na água é dado por:

$$C_{F^-} = 10^{\frac{\Delta P - B_0}{B_1}} \cdot \text{precisão [mg/L]}$$

C_{F^-} = concentração de fluoreto na água [mg/L]

ΔP = diferença de potencial [mV]

B_1 = coeficiente angular da curva analítica

B_0 = coeficiente linear da curva analítica

3. Fontes de incerteza

As fontes de incerteza são apresentadas na Figura 23.

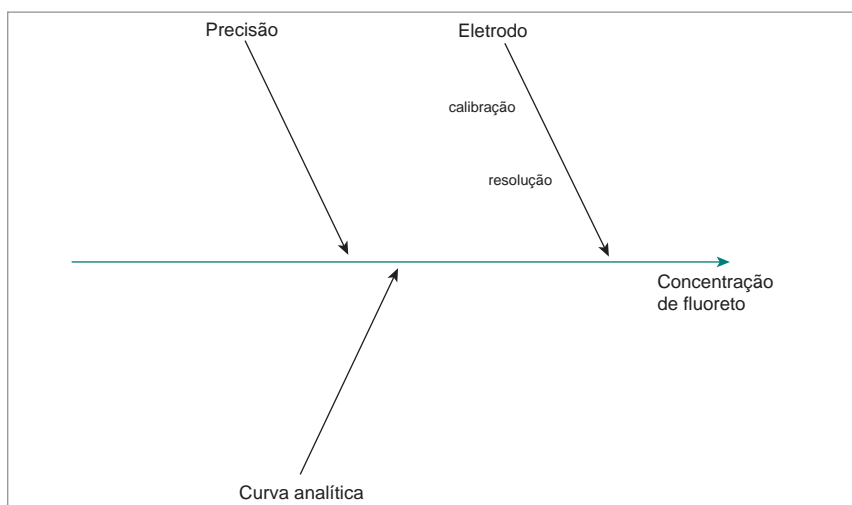


FIGURA 23. Diagrama de Causa e Efeito para cálculo de estimativa de incerteza da concentração de fluoreto em água.

4. Determinação das incertezas padrão associadas a cada componente

A concentração de fluoreto está sujeita às incertezas oriundas da calibração e resolução do eletrodo, da concentração obtida a partir da curva analítica e da precisão.

Nota: Caso a amostra seja diluída, considerar a contribuição do fator de diluição na estimativa da incerteza da concentração de fluoreto.

4.1 Eletrodo de íon seletivo

4.1.1 Incerteza padrão associada à calibração do eletrodo de íon seletivo

No certificado de calibração do eletrodo, a incerteza expandida ($U_{cal.eletrodo}$) foi de 0,03 mg/L, para um fator de abrangência (k) igual a 2 e um nível de confiança de, aproximadamente, 95 %. Dessa forma, a incerteza padrão associada à calibração do eletrodo é dada por:

$$u_{cal.eletrodo} = \frac{U_{cal.eletrodo}}{k} = \frac{0,03}{2}$$

$$u_{cal.eletrodo} = 0,015 \text{ mg/L}$$

4.1.2 Incerteza padrão associada à resolução do eletrodo de íon seletivo

O eletrodo apresenta uma resolução (2a) igual a 0,001 mg/L. Considerando uma distribuição retangular, o fator de abrangência (k) igual a $\sqrt{3}$, a incerteza padrão associada à resolução do eletrodo é dada por:

$$u_{res.eletrodo} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}}$$

$$u_{res.eletrodo} = 0,00029 \text{ mg/L}$$

4.1.3 Incerteza padrão associada ao eletrodo de íon seletivo

A incerteza padrão associada ao eletrodo de íon seletivo é obtida combinando-se as incertezas associadas à calibração e resolução do eletrodo, da seguinte forma:

$$u_{eletrodo} = \sqrt{u_{cal.eletrodo}^2 + u_{res.eletrodo}^2}$$

$$u_{eletrodo} = \sqrt{0,015^2 + 0,00029^2}$$

$$u_{eletrodo} = 0,015003 \text{ mg/L}$$

4.2 Incerteza padrão associada à regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de fluoreto em água (C_o)

Dados da curva analítica:

Seis soluções padrão com diferentes concentrações foram preparadas em triplicata e os resultados das leituras são apresentados na Tabela 25.

TABELA 25. Diferença de potencial das soluções padrão

C_F^- [mg/L]	$\log C_F^-$	ΔP [mV]		
1,2	0,0792	90,15	89,56	90,80
0,8	-0,0969	100,16	100,03	100,68
0,6	-0,2218	108,69	106,62	108,05
0,4	-0,3979	118,26	117,61	118,00
0,2	-0,6990	134,54	133,76	134,99
0,15	-0,8239	141,91	141,39	138,29

A curva analítica é descrita como: $y = -55,998x + 95,032$ e apresentada na Figura 24.

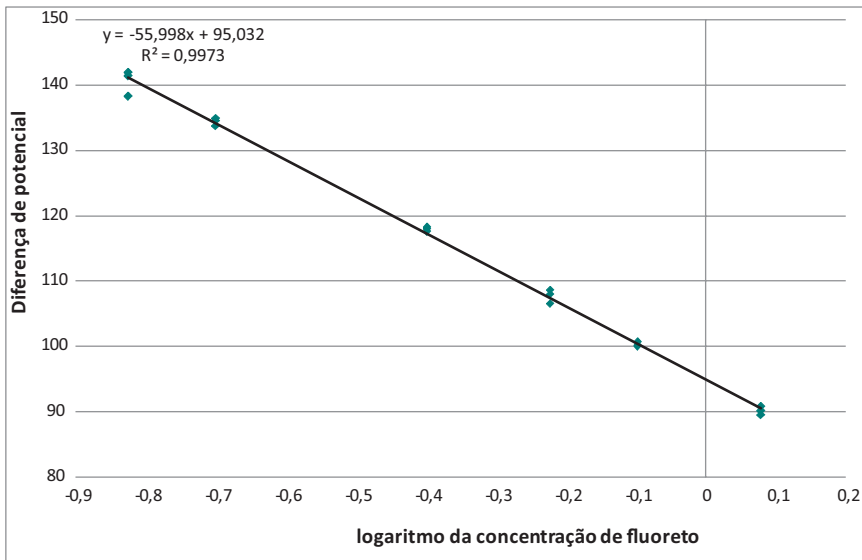


FIGURA 24. Curva analítica para a determinação de fluoreto em água.

Tem-se que:

B_0 = coeficiente linear da reta = 95,032

B_1 = coeficiente angular da reta = -55,998

n = número total de medições das soluções padrão realizadas para determinar a curva analítica = 18 (6 concentrações em triplicata)

\bar{c} = concentração média das soluções padrão (em log) = -0,36

c_o = concentração de fluoreto em uma amostra de água (em log) = -0,225

p = número de medições para determinar c_o = 2

O cálculo da incerteza associada ao logaritmo da concentração de fluoreto em uma amostra de água obtida pela regressão da curva analítica com ajuste linear é realizado de acordo com a Equação 14, do Capítulo 4.

$$u_{c_o} = \frac{S}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

- Determinação de S:

Na Tabela 26 são apresentados os resultados parciais para determinação de S.

TABELA 26. Cálculos parciais para a determinação de S.

C_F - [mg/L]	$\log C_F$	ΔP	$(B_1 \cdot c + B_0)$	$[\Delta P - (B_1 \cdot c + B_0)]$	$[\Delta P - (B_1 \cdot c + B_0)]^2$
1,2	0,0792	90,15	90,5970	-0,4470	0,1998
0,8	-0,0969	100,16	100,4582	-0,2982	0,0889
0,6	-0,2218	108,69	107,4524	1,2376	1,5318
0,4	-0,3979	118,26	117,3136	0,9464	0,8957
0,2	-0,699	134,54	134,1746	0,3654	0,1335
0,15	-0,8239	141,91	141,1688	0,7412	0,5494
1,2	0,0792	89,56	90,5970	-1,0370	1,0753
0,8	-0,0969	100,03	100,4582	-0,4282	0,1834
0,6	-0,2218	106,62	107,4524	-0,8324	0,6928
0,4	-0,3979	117,61	117,3136	0,2964	0,0879
0,2	-0,699	133,76	134,1746	-0,4146	0,1719
0,15	-0,8239	141,39	141,1688	0,2212	0,0490
1,2	0,0792	90,8	90,5970	0,2030	0,0412
0,8	-0,0969	100,68	100,4582	0,2218	0,0492
0,6	-0,2218	108,05	107,4524	0,5976	0,3572
0,4	-0,3979	118	117,3136	0,6864	0,4711
0,2	-0,699	134,99	134,1746	0,8154	0,6649
0,15	-0,8239	138,29	141,1688	-2,8788	8,2872
				Soma	15,5301

$$S = \sqrt{\frac{15,5301}{18 - 2}} = 0,9852$$

- Determinação de S_{xx} :

Na Tabela 27 são apresentados os resultados para determinação de S_{xx} .

TABELA 27. Cálculos para a determinação de S_{xx}

C_F - [mg/L]	$\log C_F$ - (c)	$(c - \bar{c})$	$(c - \bar{c})^2$
1,2	0,0792	0,4392	0,1929
0,8	-0,0969	0,2632	0,0693
0,6	-0,2218	0,1382	0,0191
0,4	-0,3979	-0,0379	0,0014
0,2	-0,6990	-0,3389	0,1149
0,15	-0,8239	-0,4638	0,2152
1,2	0,0792	0,4392	0,1929
0,8	-0,0969	0,2632	0,0693
0,6	-0,2218	0,1382	0,0191
0,4	-0,3979	-0,0379	0,0014
0,2	-0,6990	-0,3389	0,1149
0,15	-0,8239	-0,4638	0,2152
1,2	0,0792	0,4392	0,1929
0,8	-0,0969	0,2632	0,0693
0,6	-0,2218	0,1382	0,0191
0,4	-0,3979	-0,0379	0,0014
0,2	-0,6990	-0,3389	0,1149
0,15	-0,8239	-0,4638	0,2152
Soma			1,8384

$$S_{xx} = 1,8384$$

Cálculo da incerteza padrão associada à regressão da curva analítica com ajuste linear para a concentração de fluoreto em água, de acordo com a Equação 14:

$$u_{c_o} = \frac{S}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

Nota 1: Como B_1 é negativo e não há incerteza negativa, necessita-se reescrever a equação 14, colocando $\frac{S}{B_1}$ dentro da raiz, da seguinte forma:

$$u_{c_o} = \sqrt{\frac{S^2}{B_1^2} \cdot \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{S_{xx}} \right]}$$

$$u_{c_o} = \sqrt{\frac{0,9852^2}{(-55,998)^2} \cdot \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{18} + \frac{(-0,225 - (-0,36))^2}{1,8384} \right]}$$

$$u(\log c_o) = 0,01323 \text{ (em log)}$$

Esta incerteza se refere ao logaritmo da concentração de c_o .

Expressando o resultado de c_o com sua incerteza em log, tem-se:

$$c_o + u_{c_o} = -0,225 + 0,01323 = -0,21177 \text{ (em log)}$$

Para obter a incerteza da concentração do fluoreto, em mg/L, é necessário transformar os resultados.

Como $\log c_o = -0,225$, então:

$$c_o = 10^{-0,225} = 0,5957 \text{ mg/L.}$$

Da mesma forma, como $\log(c_o + u_{c_o}) = -0,21177$, então:

$$c_o + u_{c_o} = 10^{-0,21177} = 0,6141 \text{ mg/L.}$$

Portanto, u_{c_o} em mg/L é dado por:

$$u_{c_o} = (c_o + u_{c_o}) - c_o = 0,6141 - 0,5957$$

$$u_{c_o} = 0,0184 \text{ mg/L.}$$

4.3 Precisão

A precisão foi avaliada na validação do método em termos de repetibilidade. Os dados obtidos foram os seguintes: concentração média de fluoreto de 0,6187 mg/L, desvio padrão de 0,011 mg/L, para 6 determinações. Dessa forma, a incerteza padrão associada à precisão intermediária é:

$$u_{repe} = 0,011 \text{ mg/L}$$

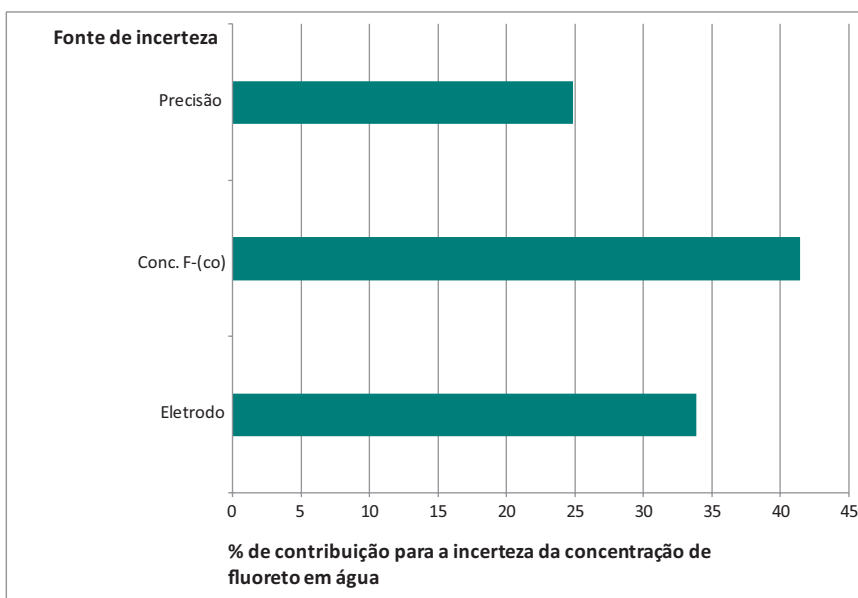
5. Contribuições percentuais das fontes de incerteza

Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 28:

TABELA 28. Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para a incerteza total.

Fontes de incerteza	Unidade	Incerteza padrão (u_{xi})	% de contribuição
Eletrodo	mg/L	0,015003	$\frac{0,015003}{0,044403} \cdot 100 = 33,8$
Concentração de fluoreto (c_o)	mg/L	0,0184	$\frac{0,0184}{0,044403} \cdot 100 = 41,4$
Precisão ($prec$)	mg/L	0,011	$\frac{0,011}{0,044403} \cdot 100 = 24,8$
	Total	0,044403	100 %

As contribuições dos diferentes parâmetros são apresentadas na Figura 25:


FIGURA 25. Contribuição percentual das fontes de incerteza para determinação da concentração de fluoreto em água.

Observa-se que a maior contribuição para a incerteza total da concentração de fluoreto em água está associada à regressão da curva analítica.

6. Determinação da incerteza padrão combinada da concentração de fluoreto

De acordo com a regra A, da adição e subtração, a incerteza padrão combinada da concentração de fluoreto em água é obtida combinando as incertezas associadas à ao eletrodo de íon seletivo, à concentração obtida a partir da curva analítica e à precisão, do seguinte modo:

$$u_{CF^-} = \sqrt{u_{elet.}^2 + u_{C_0}^2 + u_{PI}^2}$$

$$u_{CF^-} = \sqrt{0,015003^2 + 0,0184^2 + 0,011^2}$$

$$u_{CF^-} = 0,02617 \text{ mg/L}$$

7. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Tem-se que:

Graus de liberdade para precisão: $(n - 1) = (6 - 1) = 5$

Graus de liberdade para a regressão (C_0) = $(n - 2) = 18 - 2 = 16$

Graus de liberdade para o eletrodo: infinito = ∞ .

O número de graus de liberdade efetivos é dado pela Equação 21 de Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{eff} = \frac{u_{CF^-}^4}{\frac{(C_{prec} \cdot u_{prec})^4}{n-1} + \frac{(C_{elet.} \cdot u_{elet})^4}{\infty} + \frac{(C_{C_0} \cdot u_{C_0})^4}{n-2}}$$

Neste caso, como todas as unidades de medida estão em unidades de mg/L, todos os coeficientes de sensibilidade são iguais a 1. Vale ressaltar que, qualquer valor dividido por infinito tende a zero. Logo, tem-se que:

$$\nu_{eff} = \frac{0,02617^4}{\frac{(1 \cdot 0,011)^4}{5} + 0 + \frac{(1 \cdot 0,0184)^4}{16}} = 46$$

Consultando-se a Tabela 4, do Capítulo 6, para um número de graus de liberdade efetivos igual a infinito, obtém-se um fator de abrangência (k) igual a 2,06 para um nível de confiança de 95,45 %.

8. Determinação da incerteza expandida:

A incerteza expandida associada à concentração de fluoreto em água é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência, k igual a 2,06, considerando um nível de confiança de 95,45 %.

$$U_{C_{F^-}} = u_{c_{F^-}} \cdot k = 0,02617 \cdot 2,06$$

$$U_{C_{F^-}} = 0,0539 \text{ mg/L.}$$

9. Expressão do Resultado

O resultado da medição da concentração de fluoreto em água foi de $(0,62 \pm 0,05)$ mg/L, com um nível de confiança de 95,45 % e $k = 2,06$.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho não tem o objetivo de esgotar o assunto sobre a estimativa de incerteza de medição, tendo em vista que existem outras abordagens e outros exemplos no universo analítico que não foram previstos na sua elaboração.

Ressalta-se a importância do conhecimento, experiência e senso crítico do analista na decisão sobre as etapas a serem seguidas para a estimativa do cálculo de incerteza, uma vez que cada análise tem sua peculiaridade em relação a limites, legislação e impacto em saúde.

As referências apresentadas neste livro são norteadoras para a estimativa de incerteza de medição em ensaios físico-químicos, mas recomenda-se a consulta a outras referências que possam complementar a obtenção e expressão dos resultados.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT NBR ISO/IEC 17025. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, 2005.
2. Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição. INMETRO - Rio de Janeiro, 1ª edição brasileira, 2012.
3. EURACHEM/CITAC Guide CG4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. QUAM, 3rd edition, 2012.
4. Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. ANVISA - Brasília, 4ª edição, 2005.
5. IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Atomic weights of the elements 2011. Disponível em: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/AtWt11.html>. Acesso em 13 de maio de 2014.
6. VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos fundamentais, gerais e termos associados. INMETRO - Rio de Janeiro, 1ª Edição Luso Brasileira, 2012.

PROJETO GRÁFICO E DIAGRAMAÇÃO
Fatima Regina S. Lima
Teresa Lucinda Ferreira de Andrade

impressão e acabamento

imprensaoficial

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

