

2

Incerteza de medição

Toda medição envolve ensaios, ajustes, condicionamentos e a observação de indicações em um instrumento. Este conhecimento é utilizado para obter o valor de uma grandeza (mensurando) a partir de grandezas de entrada $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ através de uma relação funcional f :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (2.1)$$

Onde:

Y é a grandeza de saída;

f é a função de transferência (modelo matemático do experimento);

X_i , $i = 1, \dots, n$ são grandezas de entrada.

Na prática, para a determinação do valor da grandeza Y , o conhecimento das grandezas de entrada X_i nem sempre é completo, sendo portanto necessário falar de *incerteza* do valor obtido.

A *incerteza de medição* é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser obtidos em torno da média.

Este parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão (ou um dado múltiplo dele) ou a metade de um intervalo correspondente a um nível da confiança declarado.

A incerteza do resultado de uma medição normalmente é decorrente de vários componentes, que podem ser agrupados de acordo com as características do método usado para estimar seus valores numéricos.

A incerteza total é a soma das incertezas geradas pelos diversos componentes do procedimento de medição, expressos como um desvio - padrão.

A *incerteza padronizada*, $u(y)$, associada aos valores de entrada deve ser estimada a partir do conhecimento das grandezas de entrada, onde são possíveis duas situações:

- i) um valor é obtido diretamente de um documento, ou lido de um instrumento;
- ii) vários valores são observados sob condições aparentemente idênticas, dos quais se obtém um valor.

No primeiro caso se aplica o método de avaliação de incertezas do tipo B e no segundo caso a avaliação é do tipo A.

O método de avaliação da incerteza do tipo B é baseado nas informações disponíveis acerca da variabilidade da grandeza de entrada X_i , com os valores que se enquadram neste perfil podendo ser obtidos de:

- i) dados de medições anteriores;
- ii) experiência ou conhecimento do comportamento e propriedades relevantes de materiais ou instrumentos;
- iii) especificação do fabricante;
- iv) dados fornecidos pelo certificado de calibração;
- v) incertezas fornecidas por referências em manuais ou outros documentos.

A incerteza é do tipo A quando várias medições independentes são feitas para uma dada grandeza de entrada X_i , sob as mesmas condições de medição e com ocorrência de variação nos valores observados.

Na obtenção da *incerteza padronizada*, $u(y)$, divide-se o valor de cada contribuição de incerteza pelo desvio-padrão, σ , obtido pela metade do intervalo de confiança, L , da distribuição de probabilidade, correspondente a um nível de confiança declarado. A Figura 2.1 ilustra L para as distribuições de probabilidade: normal, retangular e triangular.

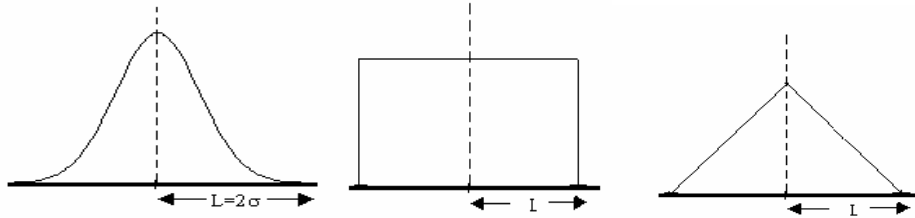


Figura 2.1. Representação gráfica da metade dos intervalos de confiança, L , para as respectivas distribuições de probabilidade: normal, retangular e triangular.

A relação entre o nível de confiança, σ e L , para as distribuições de probabilidade supracitadas, é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Os divisores para algumas distribuições de probabilidade

Distribuição	Nível de confiança	Divisor ($\sigma=L/\text{Divisor}$)
Normal (certificado de calibração)	95%	2
Retangular	100% ⁽¹⁾	$\sqrt{3}$
Triangular	100% ⁽¹⁾	$\sqrt{6}$

⁽¹⁾ A menos de erros na estimação do valor de L .

Quando não há informação disponível sobre a distribuição de probabilidade apropriada, utiliza-se como aproximação a distribuição retangular.

A dispersão dos valores das estimativas das grandezas de entrada independentes $x_1, x_2, \dots, x_n$, fornece a dispersão da estimativa da grandeza de saída y . Através da combinação apropriada das variâncias, calcula-se a *incerteza padronizada combinada*, $u_c(y)$ por:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m u_i^2(y)} \quad (2.2)$$

$$\text{Com } u_i(y) = c_i u(x_i) \text{ e } c_i = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_1=x_1, x_2=x_2, \dots, x_m=x_m} = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Sendo c_i o coeficiente de sensibilidade que descreve quanto o valor de saída depende dos valores de entrada. E a *incerteza padronizada combinada relativa* é representada por $u_c(y)/y$.

Estabelecido o critério de confiança, calcula-se a *incerteza expandida*, U , multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência k , ou seja:

$$U = k u_c(y) \quad (2.3)$$

Essa multiplicação pelo fator de abrangência k não fornece nenhuma informação adicional; sendo apenas uma nova forma de representar a incerteza final associada a um nível da confiança.

A Tabela 2.2 relaciona o fator de abrangência k com o nível da confiança, assumindo-se uma distribuição normal.

O resultado da medição é, então, convenientemente expresso como:

$$Y = y \pm U \quad (2.4)$$

Este resultado significa que a melhor estimativa do valor atribuível ao mensurando Y é y , com $[y-U$ a $y+U]$ sendo o intervalo no qual se espera abranger uma extensa fração da distribuição de valores que podem ser razoavelmente atribuídos a Y .

Tabela 2.2. Relação entre o fator de abrangência k e nível de confiança da distribuição normal.

Nível de confiança (%)	Fator de abrangência k
68,27	1,000
90,00	1,645
95,00	1,960
95,45	2,000
99,00	2,576
99,73	3,000

As principais fontes de incerteza em análise química estão na amostragem, nas condições de armazenamento, nos efeitos instrumentais, na pureza de reagentes, na estequiometria pressuposta, nas condições de medição, nos efeitos de amostra, nos efeitos computacionais e de modelagem, na correção do branco, nos efeitos do operador e nos efeitos aleatórios (Chui *et al.*, 2001; EURACHEM, 2001).

A seguir são comentadas essas fontes:

i) amostragem

Efeitos como variações aleatórias entre diferentes amostras e tendências na amostragem dão origem a componentes de incerteza que afetam o resultado.

ii) condição de armazenamento

A condição de conservação pode afetar os resultados, quando os itens a serem testados são armazenados durante algum tempo antes de serem analisados. Também são consideradas como fontes de incerteza o período de armazenamento, assim como as condições durante esse período.

iii) efeitos instrumentais

Os efeitos instrumentais geram fontes potenciais de incertezas. A instabilidade do equipamento ou calibração, a *deriva*¹, ocasionada pelo envelhecimento dos seus componentes e contaminação por amostras anteriores, são alguns exemplos dessas influências.

iv) pureza de reagentes

Quaisquer suposições acerca do grau de pureza introduzem um elemento de incerteza. Muitos corantes orgânicos, por exemplo, não são totalmente puros; a pureza dessas substâncias é geralmente declarada pelos fabricantes como sendo *não inferior a* um certo valor.

v) estequiometria pressuposta

É necessário ponderar afastamentos da estequiometria do processo analítico, quando este segue uma certa estequiometria de reação, assim como reações incompletas ou secundárias.

vi) condição de medição

Efeitos de temperatura devem ser corrigidos, por exemplo, mas restam incertezas associadas à temperatura dos líquidos e dos materiais, que devem ser consideradas. Analogamente, a umidade pode ser importante se os materiais são sensíveis à sua variação.

¹ Variação lenta de uma característica metrológica de um instrumento de medição.

vii) efeitos de modelagem e computacionais

A seleção inadequada do modelo de calibração, usando, por exemplo, uma calibração linear numa resposta não linear, conduz a ajuste deficiente e maior incerteza. Arredondamentos e aproximações de resultados podem influenciar no resultado final.

viii) correção do branco

Há incerteza tanto no valor como na adequação da correção.

ix) efeitos do operador

Os principais efeitos devem-se à possibilidade de medição numa escala de valores consistentemente altos ou baixos, ou mesmo à interpretação diferente do método.

x) efeitos aleatórios

Efeitos aleatórios contribuem para a incerteza em todo procedimento de medição. Esta contribuição de incerteza é fundamental e deve ser, obviamente, levada em consideração.