

5

Resultados e discussão – Confiabilidade Metrológica e Incerteza de Medição

A confiabilidade metrológica constitui-se em pré-requisito ao desenvolvimento de qualquer atividade que envolva medição, não apenas pela necessidade de se dispor de números confiáveis que possam descrever um determinado fenômeno físico ou químico, mas também pela relevância econômica e social associada ao processo de medição.

A confiabilidade metrológica requer procedimentos, rotinas e métodos apropriados; o processo que envolve um programa de confiabilidade metrológica deve ser contínuo, requerendo tanto um planejamento prévio quanto uma avaliação constante dos resultados obtidos. Em laboratórios de análises químicas, a confiabilidade metrológica é a garantia da qualidade visando credibilidade técnica das medidas obtidas. Seguindo essa estratégia nos laboratórios, percebe-se a necessidade da implantação da Norma NBR/IEC 17025 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibrações”⁵¹, cujo principal objetivo é utilizar um padrão internacional para atestar a competência dos laboratórios para realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem e facilitar a interpretação e a aplicação dos requisitos, evitando opiniões divergentes e conflitantes. A avaliação da conformidade é o exame sistemático do grau de atendimento por parte de um produto, processo ou serviço a requisitos especificados.

Quando a medição passa a ser visualizada como um processo sujeito à variabilidade e, portanto, a incertezas, percebe-se a necessidade de quantificar as fontes de variação associadas à medição após a respectiva validação do método. É totalmente inapropriado assumir como verdadeiro o fato de que os processos de medição utilizados fornecem dados confiáveis (com erro tolerável), sem que antes tenha sido realizado um

estudo para a quantificação das fontes de variação (incertezas) associadas à medição.

A incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento completo do valor do mensurando. Fenômenos que contribuem para a incerteza e desta maneira para o fato de que o resultado de uma medição não possa ser caracterizado por um único valor, são denominados de fontes de incertezas. Na prática, há muitas possíveis fontes de incerteza em uma medição, incluindo: definição incompleta do mensurando; realização imperfeita da definição do mensurando; amostragem não representativa – a amostra medida pode não representar o mensurando definido; conhecimento inadequado de efeitos das condições ambientais ou medições imperfeitas destas; tendências pessoais na leitura de instrumentos analógicos; resolução finita do instrumento; valores inexatos dos padrões de medição e dos materiais de referência; valores inexatos de constantes e outros parâmetros obtidos de fontes externas e utilizados no algoritmo de redução de dados; aproximações e suposições incorporadas ao método e ao procedimento de medição e/ou variações nas observações repetidas do mensurando sob condições aparentemente idênticas.

A avaliação da melhor capacidade de medição (sempre se referindo a uma grandeza em particular, ou seja, o mensurando) deve ser normalmente sustentada ou confirmada por evidências experimentais. A incerteza de medição, então, é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando (grandezas particulares submetidas à medição).

A incerteza de medição associada às estimativas de entrada é avaliada de acordo com os métodos de avaliação do Tipo A e do Tipo B.⁵⁷ A avaliação do Tipo A da incerteza é o método de avaliação da incerteza pela análise estatística de uma série de observações. Neste caso, a incerteza está associada ao desvio padrão experimental que se obtém de um procedimento de cálculo da média aritmética ou de uma análise de regressão adequada. A avaliação da incerteza Tipo B é o método de avaliação da incerteza por outros meios que não os da análise estatística

de uma série de observações. A incerteza Tipo B pode ser avaliada por meio de: dados de medições anteriores; experiência ou conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos relevantes; especificações do fabricante; dados provenientes de calibração e de outros certificados e/ou incertezas atribuídas a dados de referência provenientes de manuais ou publicações. A avaliação da incerteza de medição Tipo B exige discernimento baseado na experiência e conhecimento geral, sendo essa uma habilidade que pode ser aprendida com a prática.

Recomenda-se que o valor numérico da incerteza de medição seja fornecido com no máximo dois algarismos significativos. O valor numérico do resultado da medição, na declaração final, deve ser arredondado para o último algarismo significativo do valor da incerteza expandida, atribuída ao resultado da medição.

A recente necessidade dos laboratórios de ensaios em implementarem uma sistemática para a estimativa da incerteza em suas medições fez com que este universo de laboratórios se deparasse com um problema: a atual sistemática de cálculo de incerteza, proposta pelo Guia para Expressão da Incerteza de Medição da ISO, documento também conhecido como ISO GUM⁵⁷, em muitos casos, não pode ser considerada a mais adequada ou viável de ser adotada, seja pela complexidade dos cálculos envolvidos ou pelos pré-requisitos exigidos pelo atual método (por exemplo, a necessidade da linearização do modelo e a suposição da normalidade da distribuição dos valores obtidos do mensurando). Neste contexto, começaram a ser discutida forma alternativa para o cálculo da incerteza de medição, para que este parâmetro pudesse ser mais adequadamente estimado.⁵⁸

Surgiu, assim, como uma possibilidade, a aplicação da Simulação de Monte Carlo (MCS) para o cálculo de incerteza.⁵⁹ Um documento orientativo sobre o assunto já está em discussão na ISO visando traçar os principais requisitos para aplicação desta nova metodologia para o cálculo de incerteza. Uma vez que a metodologia já está estabelecida, o problema central será a implementação deste novo método,

principalmente na escolha por um *software* que seja adequado às necessidades.^{59, 60}

O ISO GUM foi elaborado para harmonizar as metodologias utilizadas pelos laboratórios de metrologia para a estimativa da incerteza nas medições, bem como servir como um guia de fácil entendimento e implementação nas diferentes áreas da metrologia. Seu princípio consiste em demonstrar que a incerteza global do ensaio ou calibração incorpora diferentes fontes de incerteza, que surgem de efeitos sistemáticos e aleatórios, propiciando, assim, a comparabilidade dos resultados de medições executadas por laboratórios distintos.⁵⁸

A implementação do ISO GUM parte da análise do modelo matemático da medição (equação da medição propriamente dita) que inclui todas as contribuições relevantes para o ensaio ou calibração. A incerteza global é então estimada pela lei da propagação da incerteza, seguindo a identificação e a quantificação da incerteza individual dos fatores de influência.^{58, 61}

Por outro lado, o método de Monte Carlo, diferentemente do ISO GUM, utiliza o conceito de propagação das distribuições de probabilidade das grandezas de entrada e não, somente a propagação das incertezas das grandezas de entrada como preconiza o outro método. Ou seja, toda a distribuição de probabilidade de cada fonte de incerteza é propagada através da equação da medição.^{59, 60, 61}

O conceito de propagação de distribuições utilizado pela Simulação de Monte Carlo consiste em assumir distribuições de probabilidade apropriadas (como uniforme, normal, triangular, entre outras) para as fontes de incerteza do ensaio ou calibração. Essas distribuições são, então, propagadas através da equação da medição e os valores para a média e desvio-padrão dos resultados são estimados. A incerteza do ensaio ou da calibração será calculada de acordo com um determinado nível da confiança desejado (normalmente 95,45%), após um grande número de repetições executadas.^{59, 60} Com o método de Monte Carlo, as funções densidade de probabilidade das grandezas de entrada são propagadas pelo modelo matemático da medição para obter uma função densidade de probabilidade para a grandeza de saída, o mensurando.

Desta forma, a distribuição da grandeza de saída não é assumida a priori, como acontece no ISO GUM, mas calculada a partir das distribuições de probabilidade das grandezas de entrada.^{59, 60}

As bases para a aplicação da MCS no cálculo da incerteza consistem em selecionar aleatoriamente um número de uma distribuição de possíveis valores para uma grandeza de entrada e repetir o procedimento para as outras grandezas de entrada. Cada valor obtido aleatoriamente é considerado no modelo matemático da medição e um resultado é, então, obtido para a grandeza de saída. Este passo é repetido n vezes, de forma independente, a fim de avaliar a função densidade de probabilidade do mensurando. Desta forma, os procedimentos adotados pela MCS dispensam os cálculos das derivadas parciais.^{59, 60}

Outra importante utilidade da MCS consiste na possibilidade de validação, ou não, dos cálculos executados pelo método do ISO GUM. A lei da propagação da incerteza, proposta pelo ISO GUM, pode funcionar plenamente, na maioria dos casos. Contudo, é complexo quantificar os efeitos das aproximações envolvidas, tais como não-linearidade do modelo matemático, inaplicabilidade da fórmula de *Welch-Satterthwaite* e a distribuição não normal da grandeza de saída. Neste sentido, sempre quando houver dúvidas com relação à adequação do ISO GUM, os cálculos devem ser validados de alguma forma.^{58, 61} A MCS, associada à utilização de *softwares* computacionais, pode ser uma alternativa para validar tais cálculos, já que a propagação de distribuições é uma generalização da lei de propagação de incertezas.

5.1. Etapas gerais para a estimativa da Incerteza da medição

5.1.1. ISO GUM

No ISO GUM as seguintes etapas devem ser seguidas para a estimativa da incerteza da medição.⁵⁷

(i) Definição do mensurando – definir o objeto da medição ou grandeza específica submetida à medição, conforme equação:

$$y = f(x_i) \quad (13)$$

(ii) Elaboração do diagrama causa e efeito, esquematizando as entradas de fontes de variação (incertezas) associadas à medição na forma de “espinha de peixe”, conforme mostra a Figura 49.

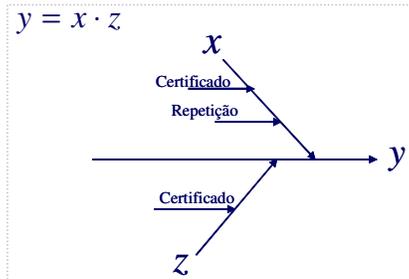


Figura 49 diagrama causa e efeito

(iii) Definição das incertezas das grandezas de entrada (Incertezas Padrão) – definir os tipos de incertezas A e B, calculando-as conforme mostra a seguir:

Avaliação Tipo A – determinação do desvio padrão experimental da média, deduzindo a incerteza da medição, conforme equação 14:

$$u_{x_i} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

“s” é desvio padrão calculado e “ \sqrt{n} ” é a raiz quadrada de n (número de replicatas)

Avaliação Tipo B – deduzir a incerteza com base nas distribuições de probabilidade (normal, retangular ou triangular), correspondente a um nível de confiança declarado, conforme representação gráfica na Figura 50 e respectiva equação 15:

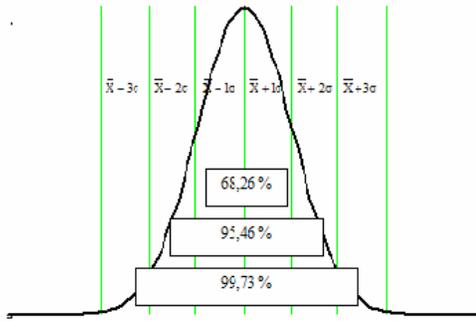


Figura 50 : Representação gráfica das distribuições de probabilidade normal.

$$u(x_i) = c \quad \therefore \quad c = u_{\text{certificado}} = \frac{U_{(\text{declarada})}}{k} \quad (15)$$

“ c ” é a estimativa do resultado, “ $U_{\text{declarada}}$ ” é a incerteza expandida que deve ser extraída do certificado, “ k ” é o coeficiente de abrangência, normalmente para um nível de 95% de confiança.

A “ $\sqrt{3}$ ” deve ser utilizada quando a estimativa for considerada uma distribuição simples, retangular enquanto que “ $\sqrt{6}$ ” deve ser utilizada quando a estimativa for considerada uma distribuição triangular, no divisor no lugar do “2”.

Na Tabela 33 é mostrado um resumo da relação entre o nível de confiança e as distribuições acima citadas.

Tabela 33 : Divisores para algumas distribuições de probabilidade

Distribuição	Nível de confiança (%)	Divisor na equação $u(x_i)$
Normal (certificados)	95	k (~ 2)
Retangular	100	$\sqrt{3}$
Triangular	100	$\sqrt{6}$

(iv) Definição dos coeficientes de sensibilidade utilizados para transformar grandezas de entrada em incertezas.

A avaliação dessa incerteza de medição pode ser exemplificada da seguinte forma: o mensurando é sempre a grandeza de saída e as suas respectivas fontes de incertezas, as grandezas de entrada. Esta

abordagem pode ser mostrada em um gráfico cartesiano, onde a ordenada é o mensurando e cada abscissa é uma das fontes de entrada de incerteza. Por exemplo, na avaliação da incerteza de medição de um mensurando $y = f(x, a)$ podem ser elaborados os gráficos a e b (Figura 51).

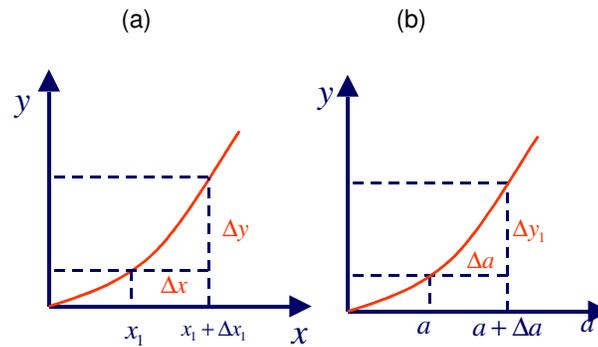


Figura 51: Gráficos de $f(x)$ da variação do mensurando y em função das grandezas de entrada x e a

Observando os gráficos a e b, verifica-se que existe uma função que define como o mensurando varia em relação a cada fonte de entrada. Neste momento do processo de avaliação da incerteza, há a possibilidade de se visualizar o impacto da incerteza de cada fonte na incerteza do mensurando, uma vez que pode ser calculada a taxa de variação da incerteza do mensurando em relação a cada fonte de entrada. Esta taxa de variação do mensurando em relação a cada fonte de entrada denomina-se coeficiente de sensibilidade e é definida por uma derivada. O conceito da derivada define o caráter pontual da incerteza de medição. Isto significa que a avaliação da incerteza de medição de um instrumento é realizada ponto a ponto em toda sua faixa de escala. A aplicação do coeficiente de sensibilidade permite a conversão da unidade da fonte de entrada para a do mensurando levando-se em conta também o efeito de ponderação.

(v) Definição dos componentes das incertezas sendo que todas as incertezas são relatadas após passagem pelos subitens anteriores. A contribuição de cada componente de incerteza pode ser avaliada por meio de confecção de gráfico de barras; assim pode-se realizar uma

análise crítica dos componentes, deduzindo as fontes mais relevantes ao processo de medição.

(vi) Avaliação da incerteza padrão combinada (u_c) – deduz-se por meio da raiz quadrada da soma quadrática das incertezas estimadas anteriormente.

(vii) Avaliação dos Graus de liberdade efetivos (ν_{eff}), utilizando a distribuição “t Student”, como mostra a Figura 52 e equação 16 abaixo:

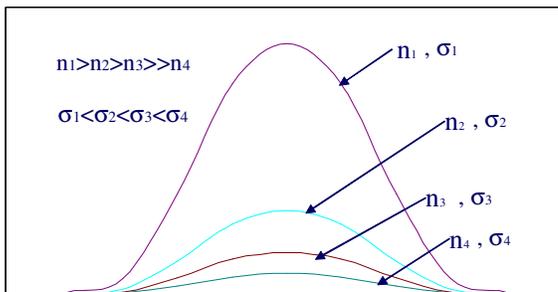


Figura 52 : Curva da distribuição “t Student”

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{(c_i \cdot u(x_i))^4}{\nu_i}} \quad (16)$$

(viii) Dedução da Incerteza expandida, estimando-a por meio da multiplicação da incerteza combinada (u_c) por um fator de abrangência k (graus de liberdade efetivos), como é mostrado na equação 17 abaixo descrita. A incerteza expandida atribuída corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95% para um “ k ” calculado de aproximadamente 2, por se tratar de caráter amostral. A Tabela 34 relaciona o fator de abrangência “ k ” com o nível de confiança, assumindo uma distribuição normal.

$$U = k_{\nu,p} u_c \quad (17)$$

Tabela 34 : Relação entre “k” e o 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

5.1.2. Método de Simulação de Monte Carlo

Segundo publicações atuais ^{59, 60}, objetivando superar as limitações do ISO GUM, decidiu-se aplicar um método alternativo para avaliação das incertezas de medição. Esse método é o de simulação de Monte Carlo.

O método de Monte Carlo é um procedimento de cálculo numérico para solução de problemas matemáticos, utilizando a geração de números aleatórios para simular os valores de variáveis aleatórias. A análise de Monte Carlo é uma ferramenta usada para combinar distribuições, o que é muito mais do que somente propagar incertezas estatísticas. Está técnica agora é bastante popular devido à disponibilidade de computadores pessoais de alta capacidade de processamento de dados.

A avaliação da incerteza de medição pelo método de simulação de Monte Carlo pode ser realizada conforme diretrizes indicadas a seguir:

- (i) Estabelecimento do modelo de equação do mensurando em função das grandezas das fontes de entrada x_i (definição do mensurando);
- (ii) Seleção das fontes de incertezas significantes (estimativas das incertezas);
- (iii) Seleção do número de “M” iterações de Monte Carlo;
- (iv) Extração (simulação) de “M” amostras $\{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iM}\}$ de cada x_i fonte de incerteza de cada entrada, considerada como uma variável aleatória com uma função densidade de probabilidade $p_{(x_i)}$.
- (v) Cálculo dos “M” resultados $\{Z_1, Z_2, \dots, Z_M\}$ pela equação que define o mensurando para “M” amostras $\{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iM}\}$ para cada variável x_i .

Esse cálculo pode ser realizado com auxílio da ferramenta do programa “crystal ball” instalado e ativado dentro do programa “Excel”, como é mostrado na Figura 53.

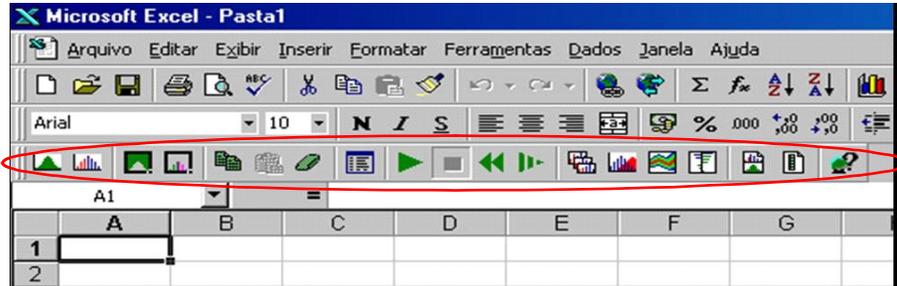


Figura 53 : Modelo da planilha do programa “Crystal ball” para simulação de Monte Carlo

5.2. Resultados e discussão

A seguir, são demonstradas as deduções da estimativa das incertezas pela técnica SS RTP pelo ISO GUM e pelo método de MCS. Vale lembrar que a literatura não reporta a avaliação de incerteza associada ao uso de método baseado em SS RTP.

5.2.1. ISO GUM

Com base no conhecimento técnico e informações extraídas da literatura foi realizado um “brainstorm” da técnica SS RTP sendo então confeccionada a espinha de peixe, prevendo todas as possíveis fontes de incertezas ligadas à técnica aqui apresentada, conforme mostra a Figura 54.

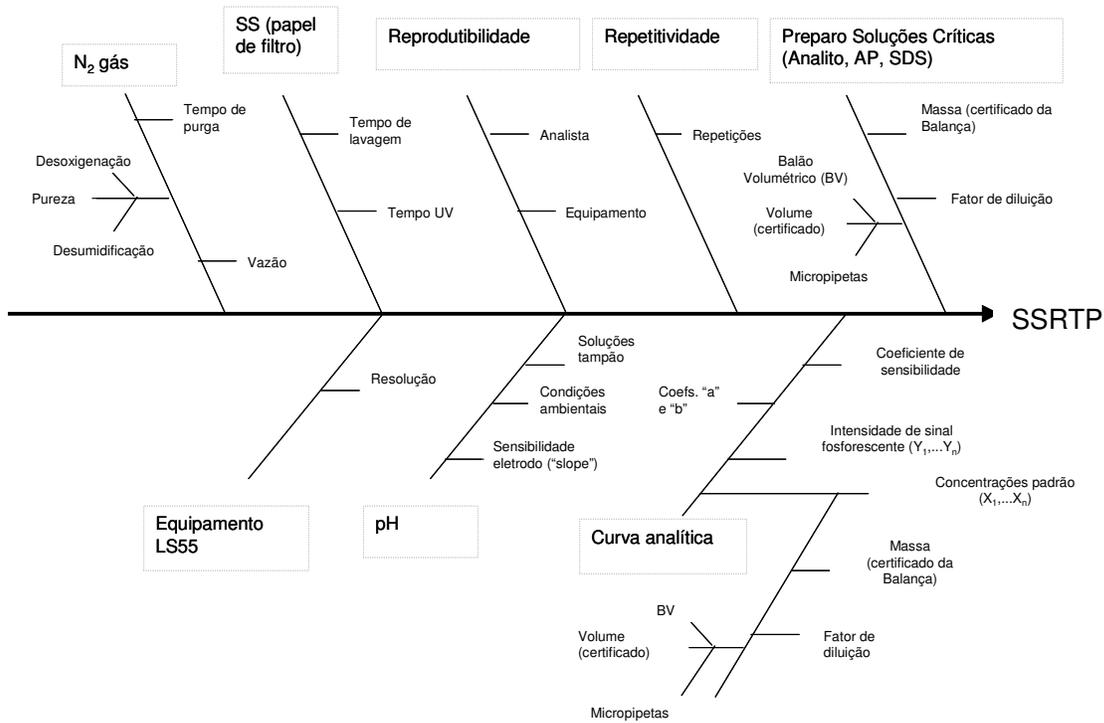


Figura 54: Espinha de peixe (diagrama de causa efeito) de um método típico SS RTP.

Com base nesse primeiro modelo (revisão 00), foram separadas as fontes para que fossem efetuados os respectivos cálculos. Neste momento, verificou-se a necessidade de revisão no diagrama (Figura 55), pois foi percebido que algumas fontes anteriormente discriminadas estavam embutidas dentro de outras. Em resumo, os parâmetros referentes à vazão do gás de purga, o substrato sólido (papel de filtro), variações do equipamento LS55, pH e na fonte "Curva analítica" parte referente às concentrações foram retirados e embutidos dentro das fontes repetitividade e reprodutibilidade. Na parte referente à curva de calibração verificou-se que já tinham sido contempladas na fonte "Preparo Soluções Críticas". Mediante a essas mudanças um novo diagrama foi gerado, como mostra a Figura 56 (revisão 01). Os certificados referentes às calibrações da balança, 2 micropipetas e balão volumétrico estão nos anexos 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

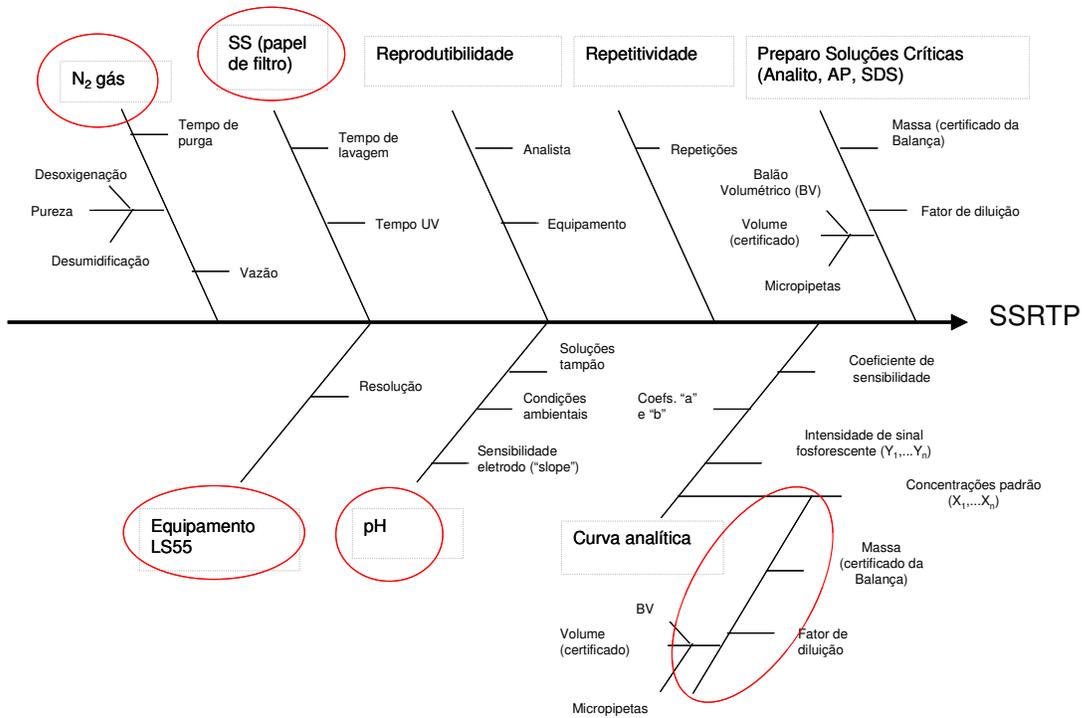


Figura 55: Espinha de peixe (diagrama de causa efeito) em fase de ajuste.

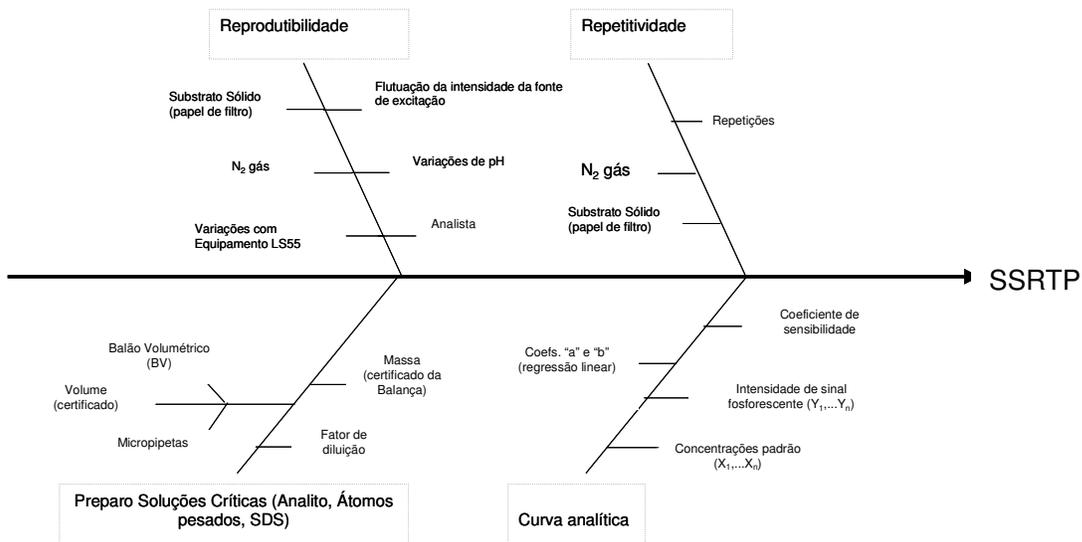


Figura 56 : Espinha de peixe (diagrama de causa efeito – revisão 01), após avaliação e ajuste das fontes de incertezas.

As incertezas foram estimadas, conforme diretrizes descritas neste capítulo, para cada componente, entre eles: “Preparo Soluções Críticas”, “Repetitividade”, “Reprodutibilidade”, “Curva analítica” para que posteriormente fosse calculada a incerteza combinada e expandida.

Quanto à demonstração dos cálculos, para as fontes ligadas a repetitividade e reprodutibilidade, as equações e a memória de cálculo já foram mostradas no capítulo anterior – validação de método. Para o componente “curvas analíticas”, utilizou-se a equação 18. A memória de cálculo é apresentada na Tabela 35.

$$U_{curva} = \sqrt{[(c_{ia}^2 \times s^2 a) + (c_{ib}^2 \times s^2 b) + (2 \times c_{ia} \times c_{ib} \times u_a \times u_b \times r)]} \quad (18)$$

“ c_{ia} ” é o coeficiente de sensibilidade igual a $\frac{y_{maior(u.a.)} - b}{a^2}$ (“ b ” intercepção da reta); “ c_{ib} ” é o coeficiente de sensibilidade igual a $-1/a$ (“ a ” inclinação da reta); “ u_a ” é a incerteza de “ a ” e é igual a $\sqrt{s^2 a}$ (“ $s^2 a$ ” = $\frac{s^2 \times \sum C^2}{D}$); “ u_b ” é a incerteza de “ b ” e é igual a $\sqrt{s^2 b}$ (“ $s^2 b$ ” = $\frac{n \times s^2}{D}$); “ D ” é o desvio padrão igual a $(n \times \sum C^2) - (\sum C)^2$; “ C ” é a concentração em mol L⁻¹ e “ r ” é a razão entre “ a , b ” e é igual a $-\frac{\sum C}{\sqrt{(n \times \sum C^2)}}$.

Tabela 35 : planilha de cálculo da incerteza associada à curva analítica, com crisenol na presença de SDS e AgNO₃.

N	Concentração (C, mol L ⁻¹)	Intensidade de sinal (Y, u.a.)	Intensidade de sinal calculado	Desvio (s)	(s) ²	(C) ²
1	5,20E-06	61,58	64,83	3,25	10,58	2,70E-11
2	5,20E-06	66,67	64,83	1,84	3,38	2,70E-11
3	5,20E-06	60,78	64,83	4,05	16,42	2,70E-11
4	1,60E-05	194,97	209,01	14,04	197,25	2,56E-10
5	1,60E-05	210,47	209,01	1,46	2,12	2,56E-10
6	1,60E-05	230,30	209,01	21,29	453,07	2,56E-10
7	2,60E-05	305,00	342,52	37,52	1407,52	6,76E-10
8	2,60E-05	362,46	342,52	19,94	397,73	6,76E-10
9	2,60E-05	357,89	342,52	15,37	236,33	6,76E-10
10	5,20E-05	689,28	689,62	0,34	0,12	2,70E-09
11	5,20E-05	632,76	689,62	56,86	3233,39	2,70E-09
12	5,20E-05	661,02	689,62	28,60	818,12	2,70E-09
Soma (Σ)	2,98E-04				6776,02	1,10E-08

Cálculos:

N= 12

Intercepção -4,589

a

Dados da curva analítica de
14/12/06

Inclinação 13350228,34

b

y = 13350228,34x - R²= 1,000
4,589Σ (s)² 6776,02s² 6,78E+02Σ (C)² 1,10E-08

Σ (C) 2,98E-04

(Σ (C))² 8,86E-08

Desvio (D) 4,33E-08

Incertezas da curva

s²(a) 1,72E+02u_a

s(a) 13,11

s²(b) 1,88E+11u_b

s(b) 433326,70

Razão entre a e b (r a,b)

-0,82

Intensidade 82,0
de sinal (%)

Coeficientes de sensibilidade

ci_a -7,49E-08y_{maior}

(Intensidade de 689,28

ci_b -3,89E-12

sinal)

Incerteza combinada (U_{curva})

1,05E-06

mol L⁻¹

A Tabela 36 resume as incertezas encontradas para cada componente e as incertezas: combinada e expandida e a Tabela 37 a memória de cálculo.

Tabela 36: Incertezas combinada e expandida estimadas por SS RTP

Fontes de incerteza	Incertezas mol L⁻¹	Incerteza combinada mol L⁻¹	Incerteza expandida mol L⁻¹
Preparo de soluções críticas	7,69x 10 ⁻⁶	3,66 x 10 ⁻⁶	7,32 x 10 ⁻⁶
Repetitividade	2,41 x 10 ⁻⁶		
Reprodutibilidade	2,43 x 10 ⁻⁶		
Curva analítica	1,05 x 10 ⁻⁶		

Tabela 37: Memória de cálculo da incerteza combinada e expandida pelo ISO GUM

Medição de [Criseno] mol L⁻¹ por SS RTP		Unidades					
Mensurando							
SS RTP (conc. crisenó)	228,290		g mol L ⁻¹				
Grandezas de entrada							
Mol (1 mol = 228290 g - 1L)	228,290		g mol ⁻¹				
Volume	1		L				
Fontes de entrada							
Repetitividade (ur)							
Repetição	desvio padrão	2,41E-06	mol L ⁻¹	n	8		
Reprodutibilidade (uR)							
Analista	desvio entre anal.	2,43E-06	mol L ⁻¹	n	8		
Soluções (us)							
Balão volumétrico 10 mL (cert.)	Inc. expandida	3,00E-06	L	k	2,18	p 95%	
Micropipeta 200 uL (cert.)	Inc. expandida	8,00E-07	L	k	2,32	p 95%	
Fator diluição		0,30					
Micropipeta 5uL (cert.)	Inc. expandida	5,00E-08	L	k	2,32	p 95%	
Balança (Certificado)	Inc. expandida	2,00E-05	g	k	2	p 95%	
Curva analítica							
ucurva	Ucurva	1,05E-06	mol L ⁻¹				
Incertezas das Grandezas de entrada							
ur		2,41E-06	mol L ⁻¹				
uR		2,43E-06	mol L ⁻¹				
u1s		1,38E-06	L				
u2s		2,16E-08	L				
u3s		3,45E-07	L				
u1-3s		7,77E-07	L				1,77E-01
u4s		1,00E-05	g				

Coefficientes de sensibilidade

c_{i_m}	1	L
c_{i_a}	228,290	g mol ⁻¹

Componentes de Incertezas

ur	2,41E-06	
uR	2,43E-06	
u1-3s	7,69E-07	
u4s	4,38E-11	
u1-4s	7,69E-07	
u _{curva}	1,05E-06	mol L ⁻¹

Gráfico de barras - contribuição das incertezas U comb.

Repe	2,41E-06
Repro	2,43E-06
Soluções críticas	7,69E-07
Curva analítica	1,05E-06
uSSRTP _{combinada}	3,66E-06

Incerteza Combinada

uSSRTP _{combinada}	3,66E-06	mol L ⁻¹
-----------------------------	----------	---------------------

Graus de Liberdade

v	37
---	----

Memória	
1,80E-22	4,82E-24

Coefficiente de abrangência (t-student)

k	2,03
---	------

5% de significância

Incerteza Expandida

U _{expandida} = U _(k=2,01,95%)	7,32E-06	mol L ⁻¹
	3,66E-11	mol 5uL
	8,36E-06	g
	8,36	ng

Incerteza da massa deposita (ng) no substrato sólido (alíquota de 5µL)

Com posse dessas informações foram calculadas as contribuições referentes a cada componente de incerteza por meio de confecção de gráfico de barras, balanço das incertezas. Na figura 57, pode-se avaliar a contribuição de incerteza, realizando uma análise crítica dos componentes mais relevantes ao processo de medição.

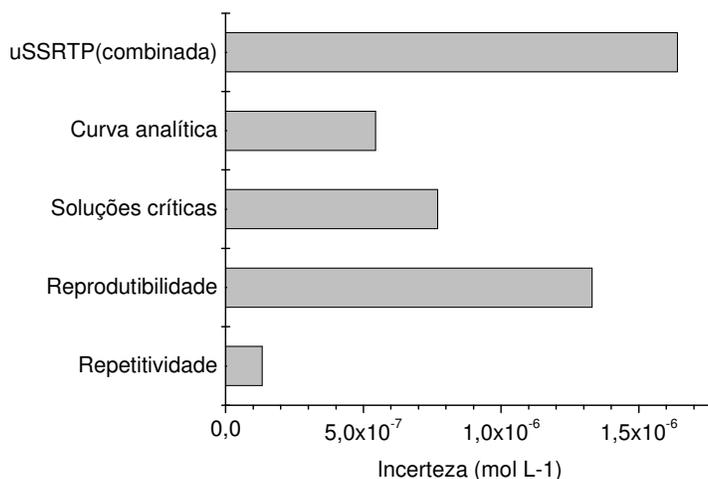


Figura 57: Gráfico de barras mostrando a contribuição de incerteza de cada componente, ou seja, o balanço das incertezas.

5.2.2. Método de Monte Carlo

Da mesma forma como realizada pelo ISO GUM, a incerteza foi deduzida utilizando método de Simulação de Monte Carlo e o resultado para a incerteza expandida encontrada foi de $7,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (8,17 ng). O resultado foi compatível comparado com o obtido pelo ISO GUM ($7,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Para tanto, as mesmas fontes de incertezas consideradas inicialmente pelo ISO GUM foram contempladas no cálculo pelo método de Monte Carlo para geração dos dados. Os componentes de incertezas referentes à repetitividade, reprodutibilidade e curva analítica foram mantidos, ou seja, para demonstração do cálculo pela MCS foi utilizado o componente “Soluções críticas”.

Para implementar o método de Monte Carlo, foi utilizada a função “ferramentas de análise – geração de números aleatórios” para gerar os

números aleatórios em *Microsoft Excel*. Uma equação 19 para cálculo incerteza referente ao componente “solução crítica” (concentração) para geração dos dados foi criada, considerando os parâmetros descritos na Tabela 38.

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Massa}_{\text{pesada}}}{\text{Volume} \times \text{MM} \times f_{\text{diluição}}} \quad (19)$$

Tabela 38 : Dados para geração da equação para Simulação de Monte Carlo

Incerteza da solução crítica		
Massa _{pesada}	2,00E-03	g
Volume solução (bv 10 mL)	0,01	L
Micropipeta 200 uL	2,00E-04	L
Fator de diluição	50	
Micropipeta 5uL	5,00E-06	L
Massa molecular (MM)	228,290	g mol ⁻¹
Concentração	1,72E-05	mol L ⁻¹
Limite inferior	1,73E-05	mol L ⁻¹
Limite superior	1,77E-05	mol L ⁻¹
U _(95%, k=2)	2,00E-07	mol L⁻¹

Infelizmente, o *software* não descreve o algoritmo utilizado para a geração de tais números aleatórios. Sendo assim, para se avaliar a coerência da geração destes números foram analisados histogramas de um conjunto de números gerados aleatoriamente pelo *software*. A figura 58 apresenta o teste feito com a fonte “solução crítica”, com a geração de 20.000 números aleatórios e distribuição de probabilidade normal (95% de confiança). Pode-se observar na figura 58 a adequação do conjunto de dados a distribuição proposta (normal).

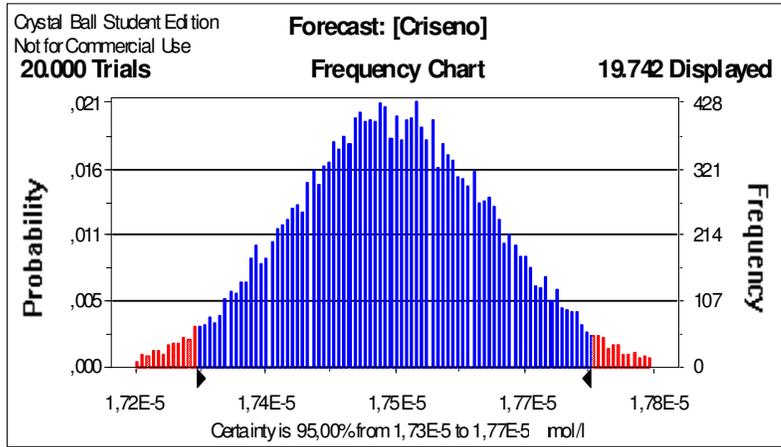


Figura 58 : Histograma de frequência da geração de números aleatórios para uma variável com distribuição normal.