

6 Parte experimental Estudos da incerteza do método

A incerteza da medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores, que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando. A incerteza de medição compreende muitos componentes, sendo que alguns destes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados das séries de medições, e podem ser caracterizados por desvios padrão experimentais. Os outros componentes podem ser avaliados por meio de distribuição de probabilidades assumidas, baseadas na experiência ou em informações.

O resultado da medição é a melhor estimativa do valor do mensurando e todos os componentes da incerteza contribuem para a dispersão, incluindo aqueles resultantes dos efeitos sistemáticos, como os componentes associados a correções e padrões de referência⁴².

6.1

Fontes de incerteza

Inicialmente, foram estabelecidas as fontes que possivelmente contribuem para a incerteza. Na figura 25 pode-se ver o diagrama de causa e efeito relativo ao método desenvolvido.

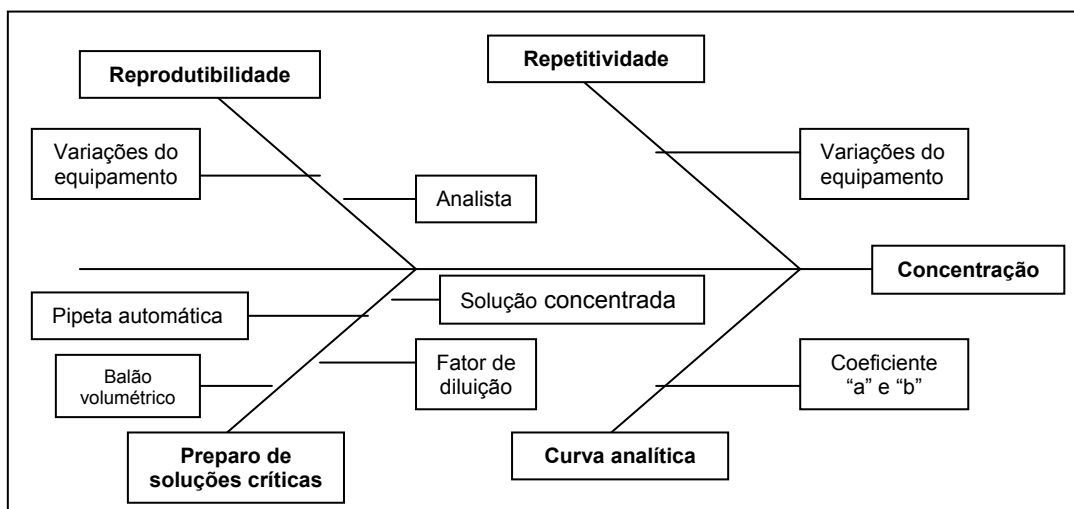


Figura 25. Diagrama de causa e efeito para o método.

6.2

Quantificando os componentes de incerteza

Para a estimativa da incerteza total é necessário tratar cada fonte de incerteza separadamente, para conhecer a contribuição de cada fonte. Cada contribuição à incerteza é denominada como um componente da incerteza. Assim, foi montado o diagrama da figura 26, de acordo com o Guia EURACHEM/CITAC⁴³.

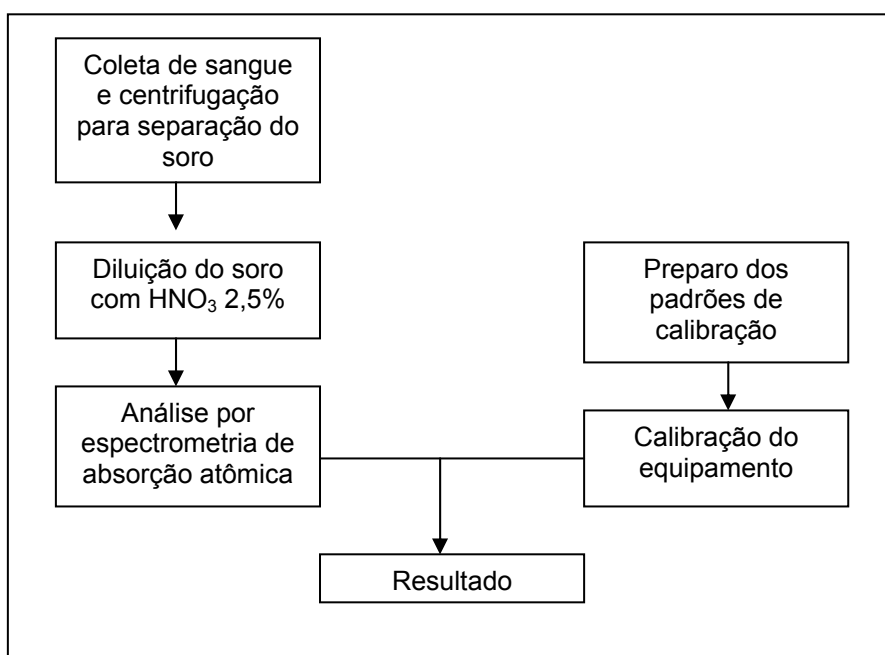


Figura 26. Esquema do procedimento.

As incertezas deste estudo foram estimadas com base no trabalho de Cunha e colaboradores⁴⁴. Os componentes de incertezas estimadas estão relacionados abaixo:

6.2.1

Repetitividade (u_r)

A incerteza associada à repetitividade foi estimada pela análise de três níveis de amostra fortificada com as seguintes concentrações: 1, 2 e 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Foram analisadas oito replicatas de cada concentração, sob as mesmas condições e foi calculado o desvio padrão das replicatas. Os resultados foram relacionados na tabela 16.

6.2.2

Reprodutibilidade (u_R)

A incerteza associada à reprodutibilidade foi estimada pela análise de três níveis de amostra fortificada com as seguintes concentrações: 1, 2 e 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Foram dosadas sete replicatas de cada concentração sob condições diferentes (analista e tempo). O cálculo da incerteza associada à reprodutibilidade foi realizado utilizando o método ANOVA e as equações abaixo⁴⁴:

$$s_r^2 = MQ_{dentro}$$

$$s_{entre}^2 = (MQ_{entre} - MQ_{dentro})/n$$

$$s_R^2 = (s_r^2 + s_{entre}^2)$$

Onde s_r é a estimativa do desvio de repetitividade de cada analista e s_{entre} entre os analistas. A incerteza associada à reprodutibilidade é calculada como $u_R = \sqrt{s_R^2}$. Os resultados estão relacionados na tabela 16.

6.2.3

Curva analítica (u_{curva})

Para estimar a incerteza associada à curva analítica, foram feitas duas curvas em quintuplicata, com seis pontos (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), considerando que a expressão da resposta linear da curva é $y = mx + b$.

Foram calculados o coeficiente angular (m) e o coeficiente linear (b) da curva e suas respectivas incertezas, u_m e u_b . A incerteza associada à curva foi calculada usando a equação:

$$u_{curva} = \sqrt{\left[(c_{ib}^2 \times s_b^2) + (c_{im}^2 \times s_m^2) + (2 \times c_{ib} \times c_{im} \times u_b \times u_m \times r) \right]}$$

onde c_{ib} e c_{im} são os coeficientes de sensibilidade, que foram calculados conforme as equações $c_b = \frac{\partial y}{\partial b} = -\frac{1}{m}$ e $c_m = \frac{\partial y}{\partial m} = \frac{y-b}{m^2}$. Os desvios

padrão para os coeficientes linear e angular s_b e s_m foram calculados

usando as equações $s_b^2 = \frac{s^2 \times \sum x^2}{D}$ e $s_m^2 = n \frac{s^2}{D}$, onde

$D = (n \times \sum x^2) - (\sum x)^2$ é o desvio da curva, $s^2 = \frac{\sum \Delta^2}{n-2}$ é a variância da

curva, o valor de n corresponde ao número de pontos da curva e Δ é a

diferença entre o valor esperado de x e o valor experimental de x . As

incertezas de b e m são respectivamente $u_b = \sqrt{s_b^2}$ e $u_m = \sqrt{s_m^2}$. O

coeficiente de correlação é dado por $r = -\frac{\sum x}{\sqrt{(n \times \sum x^2)}}$. Os resultados

relacionados na tabela 16.

6.2.4

Preparo de soluções críticas (u_s)

A incerteza associada ao preparo de soluções críticas foi calculada considerando as seguintes variáveis: incerteza do pipetador do autoamostrador (u_{pa}), incerteza do balão (u_{bal}), incerteza da micropipeta (u_{mp}) e incerteza da solução concentrada de vanádio (u_{pd}), obtidas dos respectivos certificados. As incertezas do balão e da micropipeta, que foram usados três vezes em diluições seriadas, foram considerados apenas uma vez no cálculo da incerteza, após ser verificado que a variação não era significativa. A incerteza da solução concentrada foi ajustada para os níveis da solução final usada para calibração do equipamento, conforme:

$$u_s = \sqrt{\left((u_{pd})^2 + (u_{bal})^2 + (u_{mp})^2 + (u_{pa})^2 \right)} u_{fd}$$

As incertezas relativas ao volume foram convertidas em concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$), multiplicando-as pelo coeficiente de sensibilidade $\partial C/\partial V$. Os resultados estão relacionados na tabela 16.

6.3

Incerteza combinada

Consideraram-se aqui todas as fontes que contribuem para incerteza da medição relatadas anteriormente. A equação abaixo representa a combinação das incertezas,

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \right) \text{cov}(x_i, x_j)$$

onde $\partial y/\partial x_i$ são os coeficientes de sensibilidade de cada fonte de incerteza e $u^2(x_i)$ são as variâncias associadas a cada uma destas fontes.

Considerando-se que todas as fontes que contribuem para a medição são independentes, ou seja, o termo da covariância entre as fontes pode ser considerado nulo, a equação para o cálculo da incerteza combinada é simplificada para

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}$$

E, no caso do nosso estudo, uma vez identificadas e quantificadas as fontes de contribuição, a incerteza combinada (u_c) é obtida através da soma quadrática das incertezas das fontes e é representada pela equação:

$$u_c = \sqrt{u_r + u_R + u_{curva} + u_s}$$

A incerteza expandida para um nível de 95,45% de confiança é dada então por $U = u_c \times \kappa$ para $k = 2$

Tabela 16. Resultados da estimativa da incerteza da medição de vanádio em soro, avaliadas em diferentes concentrações.

Incertezas associadas		Incertezas ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
		1 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	3 $\mu\text{g L}^{-1}$
Repetitividade	u_r	$1,47 \times 10^{-1}$	$2,24 \times 10^{-1}$	$3,32 \times 10^{-1}$
Reprodutibilidade	u_R	$5,16 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-1}$	$1,60 \times 10^{-1}$
Padrão (certificado)	u_{pd}	$4,14 \times 10^{-6}$	$4,14 \times 10^{-6}$	$4,14 \times 10^{-6}$
Balão volumétrico 10 mL (certificado)	u_{bal}	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$
Micropipeta 100-1000 μL (certificado)	u_{mp}	$2,17 \times 10^{-8}$	$2,17 \times 10^{-8}$	$2,17 \times 10^{-8}$
Pipeta do autoamostrador	u_{pa}	$5,00 \times 10^{-8}$	$5,00 \times 10^{-8}$	$5,00 \times 10^{-8}$
Fator de diluição	u_{fd}	0,58	0,58	0,58
Preparo de solução crítica	u_s	$3,16 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-6}$
Coeficiente linear	u_b	$9,15 \times 10^{-5}$	$9,15 \times 10^{-5}$	$9,15 \times 10^{-5}$
Coeficiente angular	u_m	$5,52 \times 10^{-5}$	$5,52 \times 10^{-5}$	$5,52 \times 10^{-5}$
Curva	u_{curva}	$5,44 \times 10^{-2}$	$5,44 \times 10^{-2}$	$5,44 \times 10^{-2}$
Incerteza combinada	u_c	$1,65 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-1}$	$3,72 \times 10^{-1}$
Incerteza expandida	$U_{(95\%, K=2)}$	$3,30 \times 10^{-1}$	$5,44 \times 10^{-1}$	$7,45 \times 10^{-1}$

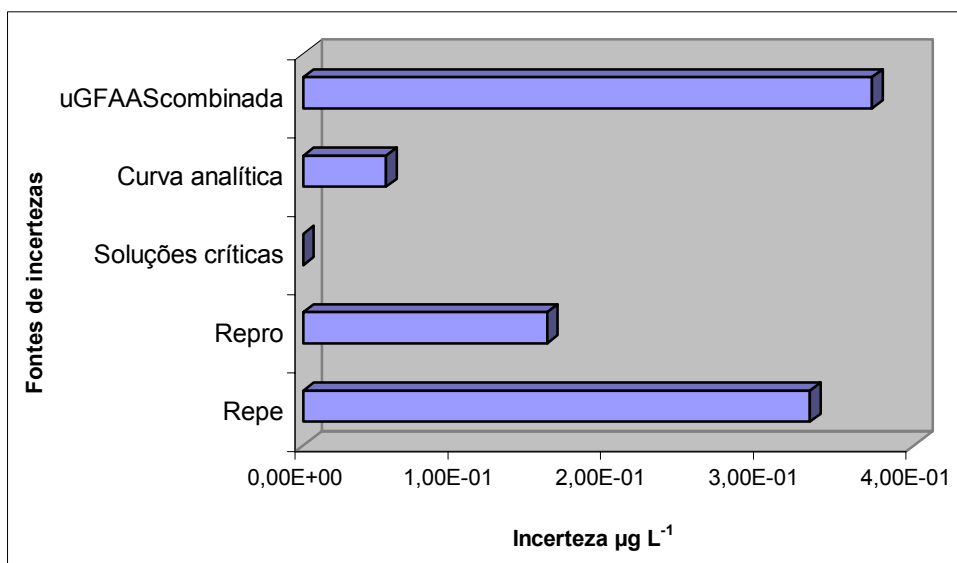
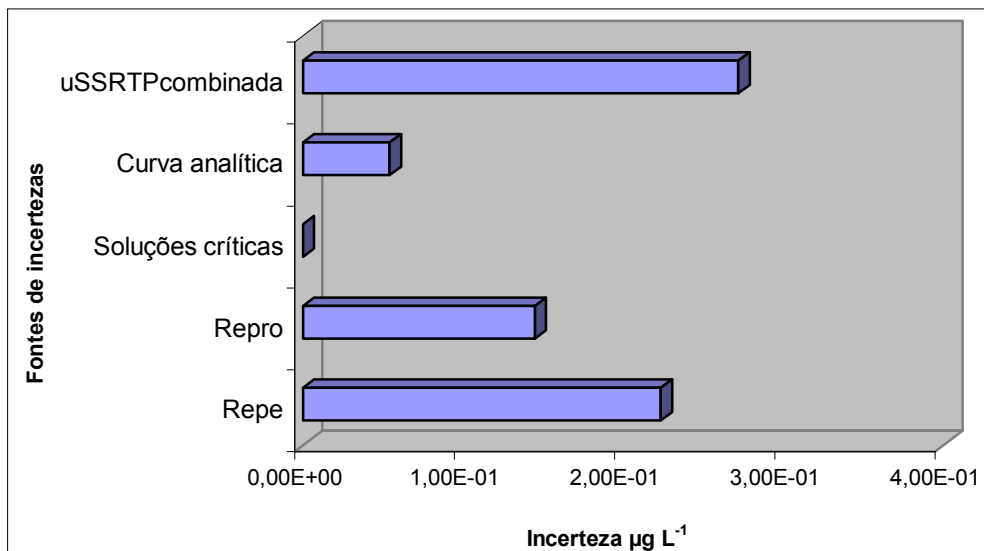
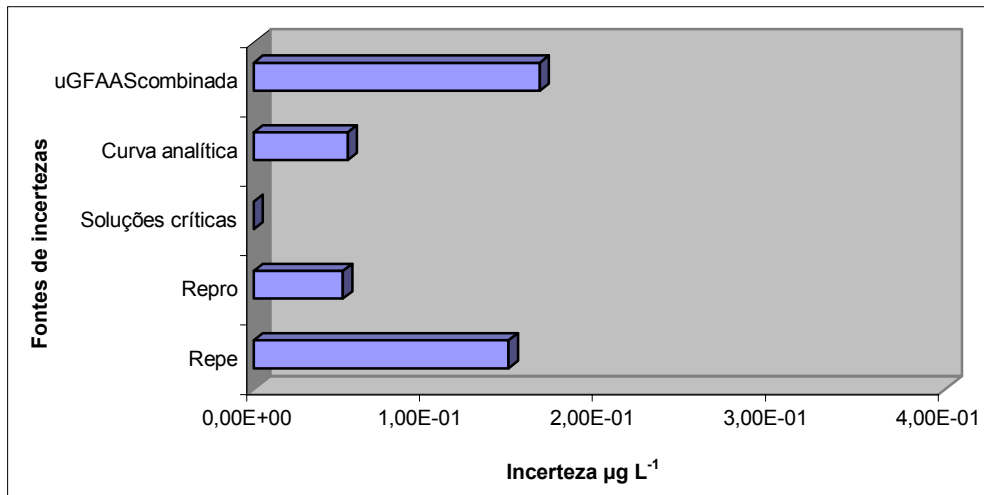


Figura 27. Gráficos da contribuição das fontes de incerteza do método para determinação de vanádio em soro fortificado com 1, 2 e 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.

Os resultados obtidos demonstraram que a maior contribuição para incerteza combinada foi a incerteza associada a repetitividade, seguida da reprodutibilidade, possivelmente, devido dificuldade de homogeneidade em materiais enriquecidos. Em todas as concentrações, encontraram-se incertezas adequadas, pois segundo a curva de Horwitz, o valor aceitável seria de até 32%⁴⁵.