

1 Introdução

Uma metodologia geral para análise do processo de medição se dá pelo exame da adequação do sistema quanto ao operador, ao instrumento e a outras fontes de variação, bem como pela comparação da variância do erro de medição com a variância do processo.

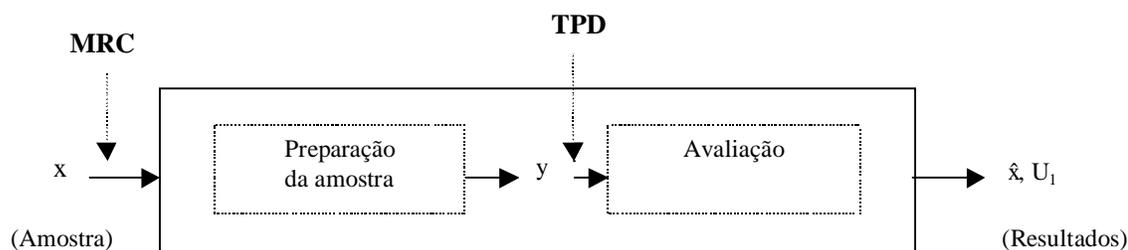
Associado ao resultado de uma medição, existe um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser obtidos em torno da média, denominado *incerteza de medição*, $u(y)$, normalmente formado por várias componentes, que são agrupadas de acordo com as características do método usado para estimar seus valores numéricos.

A estrutura geral do processo de medições químicas é identificada no diagrama da Figura 1.1. A variável x representa a quantidade do analito na amostra ou porção de teste para análise. O processo que opera em x consiste de duas estruturas primárias, com as respectivas incertezas expandidas, denominadas de U , associadas:

- i) preparação da amostra e medição instrumental;
- ii) avaliação da estimativa do sinal y (obtida pela calibração), para obter a estimativa de x , \hat{x} , de amostras futuras.

Dessa forma, as principais fontes de variação experimental decorrem do uso do procedimento analítico para as medições futuras.

Dois importantes controles de medição são ilustrados no diagrama da Figura 1.1. O Material de Referência Certificado, MRC, que diz respeito ao controle da exatidão de todo o procedimento através da utilização de materiais certificados ou padrões de referência; e o Teste Padrão de Dados, TPD, que se refere ao controle da exatidão da análise de amostras futuras.



**Figura 1.1. Diagrama esquemático do procedimento de medições químicas
(Adaptado de Currie, 1999)**

Um dos principais pontos de interesse em medições químicas é a estimação da incerteza, pois os resultados das análises são utilizados para vários propósitos e tomada de decisões importantes.

Pode-se estabelecer uma relação entre incerteza e rastreabilidade.

Rastreabilidade é a propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas. O conceito é geralmente expresso pelo adjetivo rastreável e uma cadeia contínua de comparações é denominada de cadeia de rastreabilidade (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, 2000).

É necessário garantir a rastreabilidade através de valores de referência em conformidade com o rigor metrológico, de modo que se possa assegurar a correção dos erros sistemáticos, para que o intervalo de confiança para a grandeza sendo medida contenha o valor verdadeiro convencional.

Se o resultado analítico é expresso como $\hat{x} + U$, \hat{x} é um valor não tendencioso, rastreável sempre que possível a uma referência internacional.

Para que as medições tenham a qualidade adequada aos fins propostos, é necessário que o laboratório atenda aos seguintes requisitos: use métodos validados; use procedimentos internos de qualidade; participe de testes de competência; tenha credenciamento baseado na ISO 17025; e estabeleça a rastreabilidade dos resultados das medições.

A validação de um método analítico é necessária devido à importância das medições analíticas e às responsabilidades técnicas de tais medições.

Esta dissertação de mestrado combina quatro diferentes aspectos da validação: a modelagem da curva de calibração; o controle da especificidade do método; a comparação da tendência e precisão (repetitividade e precisão intermediária) do método com um método de referência; e a estimação das componentes de incerteza inerentes a todos esses aspectos.

A estrutura desta dissertação é apresentada no diagrama esquemático da Figura 1.2, obtido a partir da avaliação do processo de medições químicas da Figura 1.1.

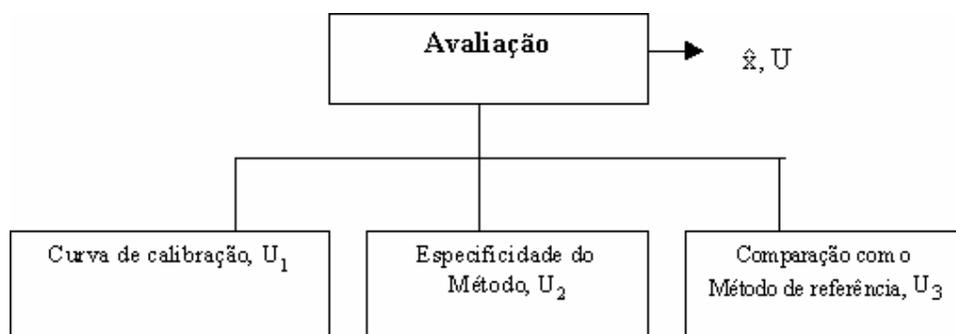


Figura 1.2. Diagrama esquemático da estrutura desta dissertação, obtido a partir da avaliação do processo de medições químicas, para o processo de validação do método analítico.

A *curva de calibração* é utilizada para avaliar os resultados de amostras e sua estabilidade está sujeita a erros aleatórios, oriundos de diferentes formas de uso do instrumento e das repetidas análises no decorrer do tempo.

Devido à importância da *curva de calibração* para um método e, conseqüentemente, para outros parâmetros de desempenho analítico, utilizaram-se neste trabalho métodos estatísticos para a obtenção da mesma, bem como para a avaliação das fontes de incertezas inerentes ao procedimento.

Para o estudo da especificidade do método analítico, avaliado pela adição de padrões a um conjunto de amostras representativas e posterior recuperação dos mesmos, utilizaram-se ajuste por mínimos quadrados e testes de hipóteses.

Quando um laboratório deseja substituir um método analítico por outro, deve-se avaliar o desempenho dos dois através da comparação de suas precisões e tendências.

Uma abordagem para avaliação da tendência e precisão de um método analítico, proposta pelo Comitê de Métodos Analíticos, consiste em estabelecer dois ou mais segmentos caracterizados como componentes do processo de medição, necessários aos testes interlaboratoriais.

Uma forma de avaliação intralaboratorial sugerida pelas Normas ISO usa um modelo hierárquico.

Nesta dissertação mostra-se como realizar um estudo de tendência e precisão na comparação de um método com outro de referência através de modelo hierárquico de quatro níveis, com a obtenção dos componentes de variância, a determinação do número de medições necessárias ao experimento e a realização dos testes estatísticos adequados para o estudo.

O trabalho é constituído de seis capítulos, além desta introdução. O primeiro deles (Capítulo 2) apresenta a incerteza de medição e principais fontes de incerteza de análise química.

O Capítulo 3 apresenta a modelagem da curva de calibração de acordo com a literatura do INMETRO, das Normas ISO e da EURACHEM, e a avaliação da função resposta com todas as suas etapas.

O Capítulo 4 trata do controle da especificidade do método e o Capítulo 5 apresenta a comparação da tendência e precisão dos métodos com um método de referência.

No Capítulo 6 são apresentados quatro exemplos simulados baseados em artigos de conceituadas revistas da área de química.

No Capítulo 7 finaliza-se este trabalho com considerações e recomendações para o controle e monitoramento de medições químicas.