

# Guia RELACRE

# 31

**QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO**



**EM ENSAIOS QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS**





## **FICHA TÉCNICA**

TÍTULO:

### **Guia RELACRE 31**

Quantificação da Incerteza de Medição em  
Ensaio Químico e Físico-Químico

EDIÇÃO: RELACRE

ISBN: 978-972-8574-46-8



# Guia RELACRE 31

Edição: SETEMBRO 2018

QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO



EM ENSAIOS QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS





Este documento foi elaborado pelo Grupo de Trabalho - **GT5**

## **METROLOGIA QUÍMICA/EURACHEM EM PORTUGAL**

DA COMISSÃO SETORIAL RELACRE **CSR04**

### **METROLOGIA**

O conteúdo deste documento é da responsabilidade dos especialistas, membros da referida CSR, que colaboraram na sua elaboração.

É intenção da RELACRE proceder à revisão deste documento sempre que se revele oportuno.

Na elaboração da presente edição colaboraram:

Coordenador do grupo: Augusto F. Rodrigues Castro, Empresa de Águas do Município do Porto, EM (CMPEA)

Colaboradores:

Maria Ascensão Trancoso, Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG)

Olivier Pellegrino, Instituto Português da Qualidade (IPQ)

Ricardo Bettencourt Silva, Centro de Química Estrutural - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (CQE-FCUL)

Maria Graça Campos, Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE)

Maria Adelina Gomes, QUALISMART

Cristina Flores, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA)

Anabela Nunes, Independente

Carla Jesus C. Silva, Águas do Tejo Atlântico (AdTA)

Carla Palma, Instituto Hidrográfico (IH)

Pilar Pestana, Instituto Hidrográfico (IH)

Bárbara Alfaiate, Instituto Superior Técnico (IST)

Pedro Salgueiro, Centro de Química Estrutural - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (CQE-FCUL)



## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>OBJETIVO E ÂMBITO</b> .....	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>DEFINIÇÕES</b> .....	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>ABORDAGENS/METODOLOGIAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>4.1</b>	<b>Abordagem de modelação, ou abordagem “Passo-a-Passo”</b> .....	<b>10</b>
4.1.1	As etapas da abordagem de modelação .....	10
4.1.2	Incertezas associadas às operações unitárias mais frequentes .....	13
	De seguida descreve-se a determinação da incerteza associada às operações unitárias mais frequentemente realizadas nos laboratórios de ensaios químicos.....	13
4.1.2.1	Pesagem .....	13
4.1.2.2	Medição de volume.....	14
4.1.2.3	Diluição de uma solução .....	15
4.1.2.4	Outras medições físicas e leitura direta em equipamentos .....	15
4.1.2.5	Interpolação numa função de calibração (instrumentação analítica).....	16
4.1.2.6	Média de replicados .....	17
4.1.3	Quantificação conjunta ou agrupamento de componentes de incerteza .....	17
<b>4.2</b>	<b>Abordagens empíricas</b> .....	<b>18</b>
4.2.1	Cálculo da incerteza-padrão associada à precisão/fidelidade .....	20
4.2.1.1	Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de um material ou amostra estável .....	21
4.2.1.2	Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de várias amostras e/ou padrões de controlo .....	22
4.2.1.3	Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de amostras instáveis .....	26
4.2.2	Cálculo da incerteza-padrão associada à veracidade/justeza.....	27
4.2.2.1	Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza calculada a partir de MRC .....	27
4.2.2.2	Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza com base na avaliação dos erros de medição observados em ensaios interlaboratoriais .....	31
4.2.2.3	Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza com base ensaios de fortificação/recuperação .....	33
4.2.2.4	Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza determinada pela recuperação média observada na análise de amostras caracterizadas por um método de referência em que se pondera a correção da recuperação .....	36
4.2.3	Incerteza-padrão baseada em dados de exatidão do método de ensaio (ISO 5725-2).....	37
4.2.4	Cálculo da incerteza-padrão combinada.....	38
4.2.5	Cálculo da incerteza expandida.....	38
<b>4.3</b>	<b>Varição da incerteza ou precisão com o valor da mensuranda</b> .....	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>EXPRESSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>VERIFICAÇÃO DO VALOR DA INCERTEZA</b> .....	<b>40</b>
<b>6.1</b>	<b>Comparação entre a incerteza de precisão/fidelidade do método de ensaio e as características do controlo da qualidade</b> .....	<b>41</b>
<b>6.2</b>	<b>Verificação complementar da incerteza</b> .....	<b>41</b>
6.2.1	Utilização de Erro Normalizado (Controlo externo da Qualidade) .....	41
6.2.2	Análise de desvio (Controlo externo da Qualidade) .....	42
6.2.3	Utilização de um método de ensaio de referência .....	43
6.2.4	Comparação de várias abordagens de cálculo da incerteza .....	43

## 1 OBJETIVO E ÂMBITO

Este Guia tem como objetivo estabelecer linhas de orientação para os laboratórios de ensaios químicos e físico-químicos na quantificação da incerteza de medição, apresentando os princípios das abordagens geralmente mais usadas.

Este guia contém:

- recomendações de carácter não vinculativo, cujo cumprimento não afeta significativamente o trabalho analítico (assinaladas entre outros como “recomenda-se”, “pode”, “por exemplo”, “convém” e “poderá”);
- explicitações cujo cumprimento é relevante para a qualidade do trabalho analítico, assinaladas pelos termos “deve”, “deverá”, “devem”.

## 2 REFERÊNCIAS

Os seguintes documentos são referenciados ou relevantes no âmbito deste Guia:

BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, and ILAC “JCGM 200: 2012 International Vocabulary of Metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM)”.

IPQ e INMETRO “Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos fundamentais e gerais, e termos associados (VIM 2012)”, 1.ª Edição Luso-brasileira, autorizada pelo BIPM da 3.ª edição internacional do VIM, International Vocabulary of Metrology – Basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012), 2012.

BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML “Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement” – JCGM 100:2008 - GUM 1995 with minor corrections”.

EURACHEM/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”.

EURACHEM “Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement”.

ISO 8466-1 “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function”.

ISO 8466-2 “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions”.

ISO 5725-1 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions”.

ISO 5725-2 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method”.

ISO 5725-3 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method”.

ISO 5725-4 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method”.

ISO 5725-5 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method”.

ISO 5725-6 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values”.

ISO 11352 “Water quality - Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data”.

NORDTEST TR 537 “Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories”.

NP EN ISO/IEC 17025 “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”.

EUROLAB, Technical Report 1/2007 “Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation”.

ISO/IEC 17043 “Conformity assessment -- General requirements for proficiency testing”.

ISO 3534-1 “Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability”.

EURAMET cg-18 “Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments”.

EURAMET cg-19 “Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration”.

Guia RELACRE 1 “Calibração de Material Volumétrico”.

ISO/TS 28037 “Determination and use of straight-line calibration functions”.

### 3 DEFINIÇÕES

Adotam-se as definições constantes, nomeadamente e entre outras, nas normas ISO/IEC 17025, ISO 3534, ISO 5725, ISO/IEC 17043 e no VIM 2012.

**Nota informativa:** A componente de incerteza que reflete os efeitos sistemáticos é vulgarmente designada componente da incerteza associada à “exatidão”. Contudo, o termo “exatidão” refere-se à combinação dos efeitos aleatórios (fidelidade/precisão) com os efeitos sistemáticos (justeza/veracidade). O erro sistemático (em inglês “bias”), associado ao conceito de justeza/veracidade pode ser avaliado considerando o conceito de “Exatidão da média”. No entanto este termo não é recomendado pela Norma ISO 3534-2:2006. Assim, a componente de incerteza que reflete os efeitos sistemáticos é mais corretamente designada de “incerteza da veracidade”.

## 4 ABORDAGENS/METODOLOGIAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

As abordagens mais vulgarmente usadas na quantificação da incerteza de medição, sistematizadas na Figura 1, são:

- i) abordagem de modelação, “passo-a-passo” ou “componente a componente” (em inglês “bottom-up”);
- ii) abordagem baseada em informação interlaboratorial;
- iii) abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do ensaio recolhidos em ambiente intralaboratorial;
- iv) abordagem baseada em dados de validação e/ou controlo da qualidade do ensaio em que se consideram também os dados de ensaios de comparação interlaboratorial, como, por exemplo, as abordagens do guia NORDTEST TR 357 ou da norma ISO 11352.

Os itens ii) a iv) constituem as abordagens empíricas apresentadas na Figura 1.

Os laboratórios poderão usar qualquer uma destas abordagens/metodologias, ou outras para além das apresentadas, desde que demonstrem que são tecnicamente válidas e aplicáveis aos métodos de ensaio em estudo. A escolha da metodologia de cálculo será função da informação e recursos disponíveis, tendo em consideração o objetivo do ensaio.

**Notas sobre o uso do esquema resumo das principais abordagens:** O VIM 2012 define um método de medição como uma descrição genérica duma organização lógica de operações utilizadas na realização duma medição (por exemplo, titulação de retorno ou método de adição padrão). Um procedimento de medição é definido, no VIM 2012, como uma descrição detalhada de uma medição, de acordo com um ou mais princípios de medição e com um dado método de medição, baseada num modelo de medição e incluindo todos os cálculos destinados à obtenção dum resultado de medição. Assim, de acordo com o VIM 2012, procede-se à validação do procedimento de medição e não do método de medição. Neste Guia, usa-se o termo “método” em vez de “procedimento”, quando se refere a validação da metodologia de ensaio devido ao uso pouco comum do termo do VIM 2012, nos Laboratórios para os quais é destinado o presente documento, para facilitar a leitura do mesmo, apesar da utilização de terminologia menos atualizada.

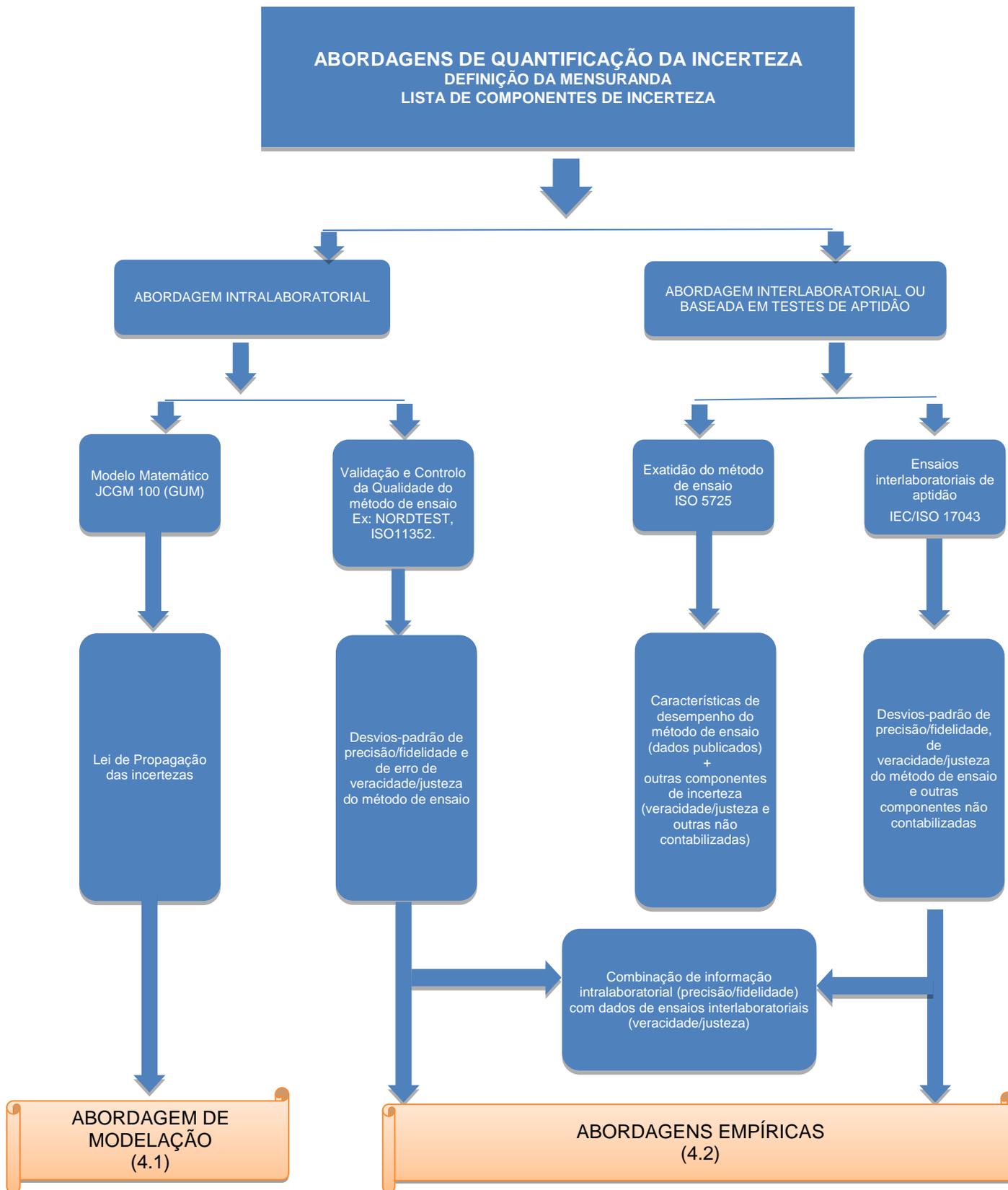


Figura 1 - Esquema resumo das principais abordagens de quantificação de incertezas (adaptado de Guia Eurolab, Technical Report 1/2007)

## 4.1 ABORDAGEM DE MODELAÇÃO, OU ABORDAGEM “PASSO-A-PASSO”

Esta abordagem é dividida nas várias etapas sucessivas apresentadas a seguir.

### 4.1.1 AS ETAPAS DA ABORDAGEM DE MODELAÇÃO

#### 1.ª Etapa) Especificar a mensuranda e identificar as fontes de incerteza

A mensuranda é expressa por meio de uma equação matemática que a relacione com as grandezas de entrada, assumindo a forma de uma função  $f$ :  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , ou seja, o valor da mensuranda ( $y$ ) depende dos valores das  $N$  grandezas de entrada ( $x_1, x_2, \dots, x_N$ ). Posteriormente, devem ser identificadas todas as fontes de incerteza e, se necessário, deve alterar-se a expressão usada para calcular a mensuranda de forma a incluir fatores capazes de refletir o impacto de todas as fontes de incerteza no valor medido. Recomenda-se a construção dos chamados diagramas de “causa-efeito”, com vista a facilitar o processo de identificação e agrupamento das diversas fontes de incerteza.

**Exemplo de Aplicação 1:** A equação 1 representa a expressão usada no cálculo de uma concentração de cálcio numa solução, determinada por titulação:

$$C_a = \frac{C_T \times V_T \times M}{V_a} \times 1000 \quad (1)$$

Sendo:

$C_a$  - concentração de cálcio presente na solução amostra em mg/L;

$C_T$  - concentração do titulante (EDTA) em mol/L;

$V_a$  - volume tomado da amostra em mL;

$V_T$  - volume de titulante gasto na titulação da amostra em mL;

$M$  - massa molar do cálcio em g/mol.

#### 2.ª Etapa) Quantificar as grandezas de entrada

Determinar, para cada grandeza de entrada (por exemplo:  $C_T$ ,  $V_T$ ,  $M$  e  $V_a$ ), o respetivo valor (seja por medição ou por consulta de valores tabelados).

#### 3.ª Etapa) Quantificar a incerteza-padrão associada a todas as fontes de incerteza identificadas

Existem duas formas de quantificar fontes de incerteza:

- 1) Utilizar ferramentas estatísticas para deduzir, de resultados de ensaios experimentais (avaliação tipo A), parâmetros de localização (por exemplo: média) e dispersão (por exemplo: variância) que caracterizam determinada componente de incerteza.
- 2) Quantificar as fontes de incerteza por outros meios (avaliação tipo B), como por exemplo usando as especificações de fabricante, certificados de calibração, relatório de ensaio, valores que definem critérios de aceitação ou erros máximos admissíveis e/ou outras especificações.

Nos processos de avaliação tipo B, vulgarmente é considerada uma distribuição retangular ou triangular da variável de entrada para deduzir a sua incerteza-padrão.

Quando as componentes de incerteza são combinadas pela lei de propagação de incertezas de acordo com o guia “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – GUM, as fontes de incerteza identificadas devem ser expressas sob a forma de uma incerteza-padrão.

#### 4.ª Etapa) Identificar e quantificar correlações entre variáveis

No caso em que duas fontes de incerteza sejam afetadas pelo mesmo fator (por exemplo, fontes de incerteza afetadas pela temperatura ambiente), a combinação destas fontes deve ter em conta a anulação ou amplificação de efeitos produzidos pela ação do fator comum. Neste caso, estas fontes de incerteza não são independentes e dizem-se correlacionadas.

No âmbito de aplicação deste Guia, os efeitos de correlação são inexistentes ou desprezáveis.

Para mais detalhes, ver a secção F.1.2.3 do *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM).

Há situações em que as leis de propagação de incertezas apresentadas não são aplicáveis. Para mais detalhes, consultar por exemplo o Guia EURACHEM/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”. Existem métodos numéricos de combinação de componente de incerteza, como o Método de Monte Carlo, que são aplicados nos casos em que a lei de propagação de incertezas não é adequada.

#### 5.ª Etapa) Calcular o valor da mensuranda em função dos valores das grandezas de entrada

O valor da mensuranda é dado por  $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ .

#### 6.ª Etapa) Calcular a incerteza combinada ( $u_c(y)$ )

De seguida apresentam-se as regras de combinação de componentes de incerteza aplicáveis a grandezas de entrada independentes. Todas as componentes da incerteza são expressas como incertezas-padrão. No cálculo da incerteza combinada poderão ser consideradas desprezáveis as componentes de incerteza cuja combinação seja menor que 1/5 do valor da componente de incerteza mais elevada.

**Regra 1:** Quando o cálculo do valor da mensuranda (i.e. a melhor estimativa do resultado do ensaio) envolve apenas a adição e/ou subtração dos valores das grandezas de entrada (por exemplo:  $y = p + q - r$ ), a incerteza-padrão combinada (i.e. a incerteza-padrão associada a  $y$ ,  $u_c(y)$ ) é calculada utilizando a equação 2:

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2} \quad (2)$$

**Regra 2:** Quando o cálculo do valor da mensuranda envolve a multiplicação e/ou divisão dos valores das grandezas de entrada (por exemplo  $y = p \times q / r$ ), a incerteza-padrão combinada é calculada utilizando a equação 3:

$$u_c(y) = y \times \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2} \quad (3)$$

Quando o valor da mensuranda é calculado considerando a adição e/ou subtração de valores de algumas grandezas de entrada e a multiplicação e/ou divisão de valores de outras, a incerteza-padrão combinada pode ser calculada considerando a combinação das regras anteriormente descritas, se cada variável apenas surgir uma vez na equação.

**Exemplo de Aplicação 2:** Considerando a equação (1) da mensuranda apresentada no exemplo anterior (determinação de cálcio numa solução) que envolve a divisão e multiplicação das variáveis de entrada, a incerteza-padrão combinada é estimada pela seguinte equação que deriva da segunda regra de combinação de incertezas apresentada:

$$u(C_a) = C_a \times \sqrt{\left(\frac{u(C_T)}{C_T}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V_a)}{V_a}\right)^2} \quad (4)$$

Sendo:

$u(C_a)$  – incerteza-padrão associada à concentração de cálcio na solução,  $C_a$ , em mg/L;

$u(C_T)$  – incerteza-padrão associada à concentração do titulante,  $C_T$ , em mol/L;

$u(M)$  – incerteza-padrão associada à massa molar,  $M$ , do cálcio em g/mol;

$u(V_a)$  e  $u(V_T)$  - incerteza-padrão associada, respetivamente, aos volumes  $V_a$  e  $V_T$  em mL.

A incerteza associada ao volume  $V_T$  deve incluir a incerteza associada à definição do ponto de equivalência da titulação e não apenas a incerteza associada à medição de volume do titulante.

### 7.ª Etapa) Calcular a incerteza expandida

A determinação de uma incerteza expandida, representada por  $U$ , tem como objetivo fornecer o resultado de medição sob a forma de um intervalo  $[y - U; y + U]$ , que tenha um nível de confiança elevado (geralmente aproximadamente igual a 95 % ou 99 %) de incluir o valor “verdadeiro” da mensuranda. A incerteza expandida é igual à incerteza-padrão combinada multiplicada por um fator de expansão,  $k$ , geralmente situado entre 2 e 3. No âmbito de aplicação deste Guia, considera-se que o valor da mensuranda tem uma distribuição normal e a incerteza-padrão combinada está associada a um número elevado de graus de liberdade, sendo utilizado um fator de expansão igual a 2 ou 3 que expande a incerteza para um nível de confiança de aproximadamente igual a 95 % ou 99 %, respetivamente.

### 8.ª Etapa) Expressar o resultado com incerteza expandida

Na secção 5, descreve-se a forma de expressão de um resultado de medição que inclui a incerteza de medição.

A quantificação da incerteza associada às etapas unitárias mais frequentes em ensaios químicos é descrita nas secções seguintes.

Há situações em que as leis de propagação de incertezas apresentadas não são aplicáveis.

Para mais detalhes, consultar por exemplo o Guia EURACHEM/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”.

Existem métodos numéricos de combinação de componente de incerteza, como Método de Monte Carlo, que são aplicados nos casos em que a lei de propagação de incertezas não é adequada.

#### 4.1.2 INCERTEZAS ASSOCIADAS ÀS OPERAÇÕES UNITÁRIAS MAIS FREQUENTES

De seguida descreve-se a determinação da incerteza associada às operações unitárias mais frequentemente realizadas nos laboratórios de ensaios químicos.

##### 4.1.2.1 Pesagem

A incerteza associada a uma pesagem unitária,  $u_{m(u)}$ , pode ser calculada considerando a soma quadrática das componentes apresentadas na equação 5:

$$u_{m(u)} = \sqrt{\left(u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}\right)^2 + \left(u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}\right)^2} \quad (5)$$

- 1) Incerteza associada à calibração/Erro Máximo Admissível da balança,  $u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}$ ;
- 2) Incerteza associada à repetibilidade da pesagem,  $u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}$ . Por vezes, esta componente é quantificada conjuntamente com as outras componentes responsáveis pela precisão/fidelidade de medição.

A equação 6 representa a determinação da incerteza associada a uma pesagem por diferença,  $u_m$ , em que  $m$  simboliza a diferença entre a massa bruta e a massa da tara. As componentes referidas anteriormente são contabilizadas duas vezes devido ao facto das duas medições de massa serem independentes em termos da repetibilidade da pesagem e, muitas vezes, também o serem relativamente aos efeitos sistemáticos que afetam as medições de massa.

$$u_m = \sqrt{2\left(u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}\right)^2 + 2\left(u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}\right)^2} \quad (6)$$

Quando se quantifica por excesso a incerteza associada à pesagem recorrendo ao Erro Máximo Admissível (EMA) da pesagem, usa-se a equação 7. Considera-se como critério de aceitação da calibração da balança que a soma do valor absoluto do erro de medição da balança e da incerteza expandida associada ao erro da calibração da mesma deve ser menor ou igual que o valor absoluto do EMA.

Neste caso, considera-se uma distribuição retangular associada ao EMA.

$$u_m = \sqrt{2 \left( \frac{\text{EMA}}{\sqrt{3}} \right)^2 + 2 \left( u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}} \right)^2} \quad (7)$$

Para aprofundar conhecimentos e detalhes sobre esta matéria, recomenda-se a consulta do guia EURAMET cg-18.

#### 4.1.2.2 Medição de volume

A incerteza associada a uma medição de volume unitária efetuada por um material volumétrico de uso corrente ou automático pode ser calculada considerando a soma quadrática das seguintes componentes apresentadas na equação 8:

$$u_v = \sqrt{\left( u_v^{\text{Calib}} \right)^2 + \left( u_v^{\text{Rep}} \right)^2 + \left( u_v^{\text{Temp}} \right)^2} \quad (8)$$

- 1) Incerteza associada à calibração/Erro Máximo Admissível/tolerância do material volumétrico,  $u_v^{\text{Calib}}$ ;
- 2) Incerteza associada à precisão/fidelidade de manipulação do material volumétrico em condições de repetibilidade  $u_v^{\text{Rep}}$ . Por vezes, esta componente é quantificada conjuntamente com as outras componentes responsáveis pela precisão/fidelidade de medição (veja-se 4.1.6);
- 3) Incerteza associada ao efeito da temperatura,  $u_v^{\text{Temp}}$ .

A incerteza associada à calibração do material volumétrico de uso corrente é calculada a partir de dados do certificado de calibração do material, sendo o valor da incerteza expandida dividido pelo fator de expansão  $k$  indicado no certificado (habitualmente igual a 2). Em casos particulares, pode ser calculada através do EMA ou tolerância associada ao valor nominal fornecida pela fabricante. Quando a tolerância do material volumétrico é fornecida sem o nível de confiança e sem qualquer indicação da distribuição associada à grandeza volume, considera-se que esta última se rege por uma distribuição retangular (equação 9).

$$u_v^{\text{Calib}} = \frac{\text{EMA}}{\sqrt{3}} \quad \text{ou} \quad u_v^{\text{Calib}} = \frac{\text{Tolerância}}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Alguns autores consideram que a função de densidade de probabilidade associada ao EMA ou à tolerância do valor nominal do instrumento volumétrico se rege por uma distribuição triangular que expressa uma maior probabilidade do volume do material estar próximo do valor nominal. Neste caso, o denominador das equações 9 deve ser substituído por  $\sqrt{6}$ .

A incerteza associada ao efeito da temperatura reflete o impacto da variação da temperatura do laboratório na medição do volume. Normalmente, as medições de volume são referenciadas a 20 °C. Quando a temperatura varia num intervalo de  $\pm 4$  °C em torno da temperatura de referência ou quando se efetua uma diluição através de medições de volumes imediatamente sucessivas, considera-se que esta componente de incerteza é desprezável e, por isso, pode ser excluída do balanço de incertezas.

Habitualmente, a variação da temperatura do laboratório,  $\Delta T$ , é descrita por uma distribuição normal ou retangular, sendo a incerteza associada ao efeito da temperatura dada, respetivamente, por:

$$u_V^{\text{Temp}} = \frac{V \times \Delta T \times \gamma}{1,96} \quad (10)$$

ou

$$u_V^{\text{Temp}} = \frac{V \times \Delta T \times \gamma}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

em que  $u_V^{\text{Temp}}$  representa a incerteza-padrão associada à medição do volume  $V$  devido à variação da temperatura  $\Delta T$  segundo os critérios definidos e  $\gamma$  representa o coeficiente de expansão volúmica da solução cujo volume é medido.

#### 4.1.2.3 Diluição de uma solução

Considerando a diluição de uma solução com concentração  $C$ , diluindo um volume inicial  $V_i$  para um volume final  $V_f$ , a incerteza,  $u_{C_{\text{dil}}}$ , associada à concentração da solução diluída é calculada pela equação:

$$u_{C_{\text{dil}}} = C_{\text{dil}} \times \sqrt{\left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_f}}{V_f}\right)^2} \quad (12)$$

em que as incertezas-padrão associadas a  $V_i$  e  $V_f$ ,  $u_{V_i}$  e  $u_{V_f}$ , respetivamente, são calculadas de acordo com a equação 8, não considerando a componente temperatura,  $u_V^{\text{Temp}}$ . O termo  $u_C$  corresponde à incerteza-padrão associada a  $C$ .

#### 4.1.2.4 Outras medições físicas e leitura direta em equipamentos

Geralmente, a incerteza associada a medições de temperatura, comprimento e outras grandezas físicas relevantes para o ensaio envolve a combinação da incerteza associada aos

erros médios de medição do equipamento e à repetibilidade da medição. No caso das medições físicas, ao contrário da maioria das medições químicas, as características da precisão/fidelidade da medição são normalmente calculadas em condições de repetibilidade visto que essas condições são equivalentes às da precisão/fidelidade intermédia.

No caso de ensaio de leitura direta em equipamentos (por exemplo, determinação da condutividade de uma solução), as principais componentes de incerteza a considerar são, normalmente, a associada à precisão/fidelidade da medição (em condições de repetibilidade ou precisão/fidelidade intermédia), a associada ao erro da medição (esta pode ser calculada com base no EMA ou na tolerância definido/a) e a associada à resolução do equipamento, se esta não estiver já refletida nas primeiras componentes.

O laboratório deve analisar, considerar e combinar as diversas componentes de incerteza não esquecendo componentes relevantes e evitando contabilizar duas vezes a mesma componente de incerteza.

#### 4.1.2.5 Interpolação numa função de calibração (instrumentação analítica)

Os métodos baseados em instrumentação analítica são usados em intervalos de valores da grandeza medida onde a resposta instrumental é rigorosa ou aproximadamente proporcional a esta grandeza (por exemplo, a concentração de analito). Frequentemente recorre-se a um modelo de regressão linear não ponderado, designado “Método dos Mínimos Quadrados”, para descrever a resposta instrumental (consultar a Norma ISO 8466-1). Neste caso em particular, se os pressupostos do modelo forem válidos, nomeadamente:

1) se a resposta for linear,

2) se a variância da precisão/fidelidade da resposta instrumental for constante ao longo do intervalo de calibração (correntemente designado nos laboratórios de ensaios químicos como “gama de trabalho”, embora esta terminologia não seja atualizada com a do VIM 2012) e

3) se a incerteza-padrão relativa da razão do valor de qualquer par de padrões for desprezável considerando o desvio-padrão relativo dos sinais instrumentais, pode usar-se o modelo de regressão linear para calcular a incerteza associada a esta etapa analítica.

Assim, se a função de calibração é descrita de forma adequada pelo “método dos mínimos quadrados”, a incerteza associada à interpolação do sinal da amostra na função de calibração linear,  $u_{\text{inter}}$ , é descrita pela seguinte equação:

$$u_{\text{inter}} = \frac{s_y}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_a - \bar{y})^2}{b^2 \times \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (13)$$

em que:

$s_y$  – desvio-padrão residual da função de calibração;

$b$  - declive da função de calibração;

$N$  - número de padrões utilizados no traçado da função de calibração;

$n$  - número de leituras utilizadas para determinar a concentração da amostra;

$\bar{y}_a$  - valor médio das  $n$  leituras da amostra;

$\bar{y}$  - valor médio das  $N$  leituras dos padrões de calibração;

$x_i$  - concentração de cada um ( $i$ ) dos  $N$  padrões de calibração;

$\bar{x}$  - valor médio das concentrações dos padrões de calibração.

A incerteza  $u_{\text{inter}}$  terá de ser combinada com a incerteza associada ao valor dos padrões para se calcular a incerteza associada à concentração estimada da amostra.

**Nota sobre a componente de incerteza associada ao uso de função de calibração:** Quando a resposta instrumental não é proporcional à grandeza medida, pode-se avaliar a adequação de outros modelos de regressão para a função de calibração. Recomenda-se a consulta de bibliografia específica, como por exemplo a Norma ISO 8466-2 para funções polinomiais de 2.º grau.

Quando não se aplicam os pressupostos do modelo de regressão, recomenda-se a leitura do Anexo E.4 do Guia EURACHEM/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” como introdução às funções de calibração lineares tratadas exhaustivamente na Norma ISO/TS 28037, sendo as outras funções de calibração polinomiais tratadas na Norma ISO/TS 28038.

#### 4.1.2.6 Média de replicados

Quando o laboratório reporta a média de ensaios replicados e independentes, realizados sobre uma mesma amostra, o desvio-padrão desta média é menor que o dos resultados individuais, pelo que deve ser usada a seguinte equação:

$$u'_{\text{preci,amost}} = s_{\text{precisão da média}} = \frac{s_{\text{precisão}}}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

onde  $s_{\text{precisão da média}}$  representa o desvio-padrão da média de  $n$  ensaios independentes sobre a mesma amostra.

#### 4.1.3 QUANTIFICAÇÃO CONJUNTA OU AGRUPAMENTO DE COMPONENTES DE INCERTEZA

Quando diversas etapas do procedimento de ensaio são afetadas por fontes de incerteza de natureza equivalente (ou seja, fontes de incerteza que afetam a qualidade do resultado analítico de forma equivalente), pode ser vantajoso quantificá-las conjuntamente. O agrupamento destas fontes de incerteza permite contabilizar eventuais correlações entre as grandezas.

A quantificação conjunta das componentes de incerteza que afetam a precisão/fidelidade de medição através da quantificação da repetibilidade ou da precisão/fidelidade intermédia de medição (conforme prática do laboratório) é uma forma expedita de calcular estas fontes de incerteza. Assim, a precisão/fidelidade de medição é combinada com as restantes fontes de incertezas na incerteza combinada.

**Exemplo de Aplicação 3:** Considerando o exemplo anterior da combinação das componentes de incerteza associadas à determinação da concentração de cálcio numa solução por titulação com EDTA, tendo em conta que as incertezas-padrão associadas às volumetrias  $u(V_a)$  e  $u(V_T)$ , subdivide-se em diversas componentes uma das quais refletindo a precisão/fidelidade destas etapas, a incerteza-padrão combinada  $u(C_a)$  pode ser calculada combinando as componentes que afetam a precisão/fidelidade de  $u(V_a)$  e  $u(V_T)$  numa componente estimada pelo desvio-padrão da precisão/fidelidade global da medição. Neste caso:

$$u(C_a) = C_a \times \sqrt{\left(\frac{u(C_T)}{C_T}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)_{inc}}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V_a)_{inc}}{V_a}\right)^2 + (u'_{Precisão})^2} \quad (15)$$

Sendo:

$u(V_a)_{inc}$  e  $u(V_T)_{inc}$  – incerteza-padrão associada, respetivamente, aos volumes  $V_a$  e  $V_T$ , excluindo a componente de incerteza que afeta a precisão/fidelidade destas etapas analíticas;  $u'_{Precisão}$  - incerteza-padrão relativa associada à precisão/fidelidade do ensaio, estimada pelo desvio-padrão relativo de ensaios replicados.

Excluindo a componente de incerteza da precisão/fidelidade da equação 8, a  $u(V)_{inc}$  (incerteza incompleta da medição de volume) é estimada pela Equação 16:

$$u(V)_{inc} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Temp})^2} \quad (16)$$

Ou desprezando a componente de incerteza associada ao efeito da temperatura:

$$u(V)_{inc} = u_V^{Calib} \quad (17)$$

## 4.2 ABORDAGENS EMPÍRICAS

As abordagens empíricas de avaliação da incerteza de medição envolvem a utilização de parâmetros do desempenho global da medição, reunidos durante a validação interna ou interlaboratorial do método de ensaio, para quantificar a qualidade das medições (Figura 1). Os dados da validação interna da medição podem ser complementados ou substituídos por dados do controlo interno e/ou externo da qualidade do ensaio.

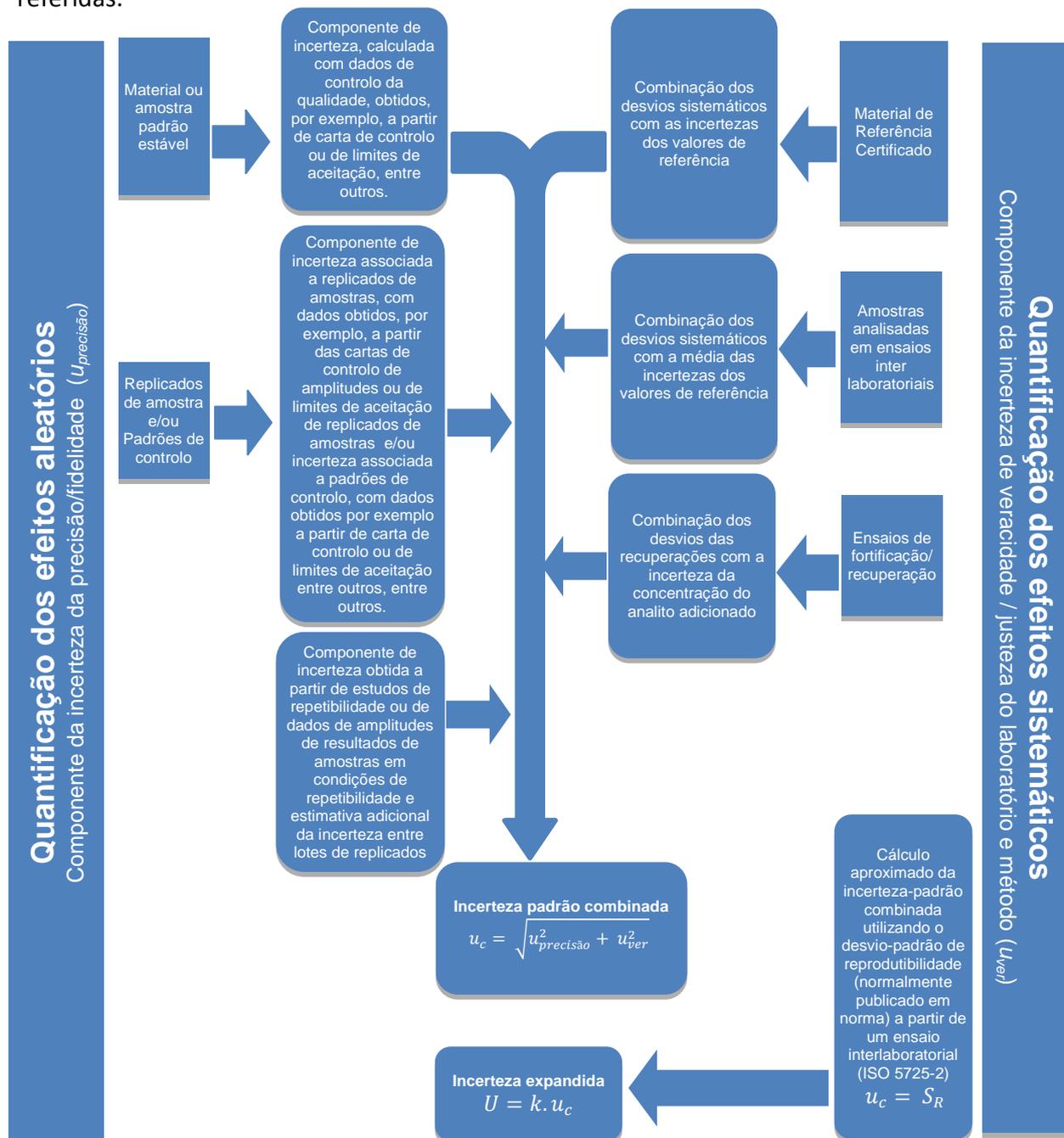
Nestas abordagens, as componentes de incerteza são combinadas como componentes independentes de uma expressão multiplicativa ou, em casos particulares, como componentes de uma expressão aditiva, dependendo do facto de se considerar um intervalo alargado ou estreito de concentrações, respetivamente.

A abordagem baseada na validação interna do método de ensaio envolve a combinação de duas componentes de incerteza principais que descrevem o desempenho de todo o método de ensaio no seu âmbito de aplicação em termos de matrizes e níveis de concentração de analito. Nalguns casos, estas componentes devem ser combinadas com componentes de incertezas adicionais. Estas componentes de incerteza principais são:

- A incerteza-padrão associada aos efeitos aleatórios (incerteza de precisão/fidelidade) ( $u_{\text{precisão}}$ )
- A incerteza-padrão associada aos efeitos sistemáticos (incerteza de veracidade/justeza) ( $u_{\text{ver}}$ )

Todos os cálculos de incertezas podem ser efetuados em termos relativos ou absolutos. Para uma combinação correta das componentes de incerteza estas devem sempre ser contabilizadas na mesma dimensão.

Na Figura 2, apresentam-se as diversas metodologias de cálculo das incertezas-padrão antes referidas.



**Figura 2** - Esquema resumo das principais metodologias de cálculo de incertezas-padrão com base no desempenho global do método de ensaio (adaptado da ISO 11352).

#### 4.2.1 CÁLCULO DA INCERTEZA-PADRÃO ASSOCIADA À PRECISÃO/FIDELIDADE

De modo a que a incerteza associada à precisão/fidelidade seja representativa da real variabilidade dos resultados dos ensaios, esta incerteza deve ser avaliada em condições de precisão/fidelidade intermédia. Em casos excecionais, de não exequibilidade de serem asseguradas as condições de precisão/fidelidade intermédia, o laboratório poderá optar por quantificar esta componente a partir de dados de precisão/fidelidade obtidos em condições de repetibilidade.

A incerteza associada à precisão/fidelidade é uma componente relevante da incerteza global pelo que necessita de ser devidamente avaliada também em todo o âmbito de aplicação do método de ensaio.

A incerteza-padrão absoluta associada à precisão/fidelidade é calculada diretamente pelo desvio-padrão absoluto de precisão/fidelidade,  $s_{\text{precisão}}$ , que quantifica a precisão/fidelidade da medição de acordo com a equação:

$$u_{\text{precisão}} = s_{\text{precisão}} \quad (18)$$

A incerteza-padrão relativa associada à precisão/fidelidade,  $u'_{\text{precisão}}$ , calcula-se recorrendo à equação:

$$u'_{\text{precisão}} = \frac{u_{\text{precisão}}}{y} = \frac{s_{\text{precisão}}}{y} \quad (19)$$

Em que  $\frac{s_{\text{precisão}}}{y}$  representa o desvio-padrão relativo (ou coeficiente de variação) associado ao valor da mensuranda  $y$ .

O laboratório pode optar por quantificar esta componente de incerteza para níveis de concentração e/ou analistas diferentes, e estimar um desvio-padrão (absoluto ou relativo) ponderado considerando os graus de liberdade dos diversos desvios-padrão calculados. Esta combinação é possível desde que não existam diferenças estatísticas significativas entre as dispersões absolutas ou relativas estimadas. Podem-se seguir outras metodologias de gestão da variação da precisão/fidelidade com a concentração como a regressão linear entre os desvios-padrão e concentração de analito.

O cálculo da incerteza associada à precisão/fidelidade da medição pode ser efetuado a partir de dados de diversas fontes, de entre as quais se destacam:

- um material ou uma amostra estável;
- várias amostras e/ou padrões de controlo;
- amostras instáveis.

Para contabilizar as componentes de incerteza de precisão/fidelidade, o laboratório poderá optar por utilizar informação/dados existentes no seu programa de controlo da qualidade do

ensaio como, por exemplo, o desvio-padrão usado na definição dos limites de uma carta de controlo, valores de limites de critérios de aceitação, amplitudes de replicados, entre outros.

#### 4.2.1.1 Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de um material ou amostra estável

Esta metodologia de cálculo da incerteza associada à precisão/fidelidade consiste em seleccionar uma amostra/material estável que reproduza a matriz real (ou, no caso de análises destrutivas, um conjunto de amostras idênticas) ou uma amostra padrão, e efetuar  $n$  medições em condições de precisão/fidelidade intermédia, fazendo variar entre análises, o mais possível os parâmetros experimentais, como por exemplo o tempo, as condições ambientais e instrumentais, os operadores, os equipamentos, etc.

Se os ensaios forem efetuados em dias diferentes, assume-se que variam aleatoriamente grande parte dos parâmetros experimentais não controlados que afetam o desempenho da medição.

As medições efetuadas devem incluir todas as etapas analíticas consideradas na determinação do valor da mensuranda.

Dependendo dos dados disponíveis, a Tabela 1 apresenta possíveis equações para quantificar a incerteza-padrão associada à precisão/fidelidade.

Tabela 1 - Expressões usadas no cálculo da incerteza-padrão de precisão/fidelidade,  $u_{\text{precisão}}$ , recorrendo à análise de amostras/materiais estáveis.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Replicados da amostra	$u_{\text{precisão}} = s_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (20)$	$n$ - número de replicados; $s_{\text{precisão}}$ - desvio-padrão; $y_k$ - resultado do replicado de índice $k$ (variando de 1 a $n$ ); $\bar{y}$ - média aritmética de todos os resultados $y_k$ .
Carta de controlo	$u_{\text{precisão}} = s_{\text{Rw}} \quad (21)$	$s_{\text{Rw}}$ - desvio-padrão usado nas cartas de controlo.
Valores limite do critério de aceitação (por vezes usado em cartas de aceitação)	$u_{\text{precisão}} = \frac{CA}{\sqrt{3}} \quad (22)$	$CA$ - Valor do limite do critério de aceitação.

**Notas sobre o uso das equações da Tabela 1:** A incerteza da precisão/fidelidade  $u_{\text{precisão}}$  das equações 20, 21 e 22 pode ser convertida em incerteza-padrão relativa, o que pode ser

efetuado pela aplicação da equação 19, isto é, dividindo pelo valor médio ou central da estimativa da mensuranda considerada ou usando dados já em valor relativo para o respetivo cálculo.

É recomendável que se efetuem pelo menos 8 medições nos estudos de precisão/fidelidade.

É recomendável que se detetem e eliminem, de forma fundamentada, possíveis valores aberrantes destes dados.

A expressão 22 corresponde à hipótese de associar ao valor limite  $CA$  do critério de aceitação uma distribuição retangular.

#### 4.2.1.2 Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de várias amostras e/ou padrões de controlo

Para quantificar a precisão/fidelidade da medição, poderão ser usados dados de diversas ferramentas de controlo da qualidade, dos quais se destaca o resultado da análise de replicados de amostras (habitualmente duplicados), e/ou dados associados ao uso de padrões de controlo.

##### **i) Incerteza de precisão/fidelidade calculada a partir de replicados de amostras representativas da totalidade do processo analítico**

Caso a análise das amostras seja representativa de todo o âmbito de aplicação do método e inclua todo o processo analítico (por exemplo, preparação de amostras e de soluções, processo de calibração analítica, passos críticos e diluições numa diversidade de matrizes) e caracterize globalmente toda a dispersão envolvida no método de ensaio, o laboratório poderá optar por usar a informação dos respetivos replicados de amostras de rotina, obtidos em condições de precisão/fidelidade intermédia, para calcular a componente de incerteza de precisão/fidelidade,  $u_{\text{preci,amost}}$ .

Dependendo da forma como os dados de replicados são obtidos no controlo da qualidade do laboratório, existem algumas expressões possíveis de serem usadas para quantificação da incerteza de precisão/fidelidade e que são resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Expressões usadas na quantificação da incerteza-padrão de precisão/fidelidade,  $u_{\text{preci,amost}}$ , a partir de replicados de amostras representativas do âmbito e etapas do processo analítico.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Replicados de diferentes amostras	$u_{\text{preci,amost}} = s_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}{t(n-1)}} \quad (23)$	$t$ – número de amostras analisados $n$ vezes; $y_{jk}$ – resultado do replicado $k$ (variando de 1 a $n$ ) da amostra $j$ (variando de 1 a $t$ ); $\bar{y}_j$ – média aritmética dos resultados de $n$ ensaios realizados sobre a amostra ou padrão $j$ .
Duplicados de amostras (caso particular da equação 23)	$u_{\text{preci,amost}} = s_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2}{2t}} \quad (24)$	$t$ – número de amostras analisados 2 vezes; $(y_{j1} - y_{j2})$ representa a diferença entre os duplicados da amostra $j$ (variando de 1 a $t$ ).
Limite de repetibilidade de duplicados	$u_{\text{preci,amost}} = s_{\text{precisão}} = \frac{r}{2,8} \quad (25)$	$r$ - limite de repetibilidade de duplicados.
Diferenças de duplicados	$u_{\text{preci,amost}} = s_{\text{precisão}} = \frac{s_A}{\sqrt{2}} \quad (26)$	$s_A$ - desvio-padrão das diferenças dos duplicados.
Amplitude média dos duplicados de amostras	$u_{\text{preci,amost}} = s_{\text{precisão}} = \frac{\bar{A}}{1,128} \quad (27)$	$\bar{A}$ - amplitude média dos duplicados (pode, por exemplo, ser extraída da carta de controlo de amplitudes de resultados de amostras).
Valores limite do critério de aceitação de amplitudes de duplicados (por vezes usados em cartas de aceitação)	$u_{\text{preci,amost}} = \frac{CA}{2\sqrt{3}} \quad (28)$	$CA$ - valor limite do critério de aceitação de amplitudes de duplicados.

**Notas sobre o uso das expressões da Tabela 2:** As equações 23 a 28 podem ser usadas na sua forma absoluta, como apresentado, ou de forma relativa, o que pode ser efetuado pela aplicação da equação 19, isto é, dividindo pelo valor médio ou central da estimativa da mensuranda considerada ou usando dados já em valor relativo para o respetivo cálculo, por

Exemplo o desvio-padrão das diferenças relativas,  $s'_A$ , a amplitude média relativa,  $\bar{A}'$ , ou um valor limite  $CA$  relativo (muitas vezes percentual).

Se os dados usados nas equações 23 a 28 foram recolhidos sob condições especificadas (condições de repetibilidade ou condições de precisão/fidelidade intermédia), a incerteza de precisão/fidelidade obtida será relativa às condições especificadas.

No caso dos dados de replicados de amostras serem obtidos em condições de repetibilidade, o laboratório, sempre que exequível, deve combinar outras fontes de incerteza de forma a calcular a incerteza de precisão/fidelidade intermédia, por exemplo através de informação proveniente de padrões de controlo (ver adiante subsecção iii), ou deve seguir a metodologia proposta adiante na secção 4.2.1.3.

Para a dedução da equação 24, recomenda-se a consulta da norma ISO 5725-3.

Para a dedução da equação 27, recomenda-se a consulta do Anexo A da norma ISO 11352, assim como da norma ISO 7870-2, entre outras.

A expressão 28 corresponde à hipótese de associar ao valor limite  $CA$  de critério de aceitação uma distribuição retangular/uniforme.

É recomendável que se detetem e eliminem, de forma fundamentada, possíveis valores aberrantes dos dados usados nas equações.

Finalmente, se os dados usados provierem de amostras com diferentes números de replicados, é aconselhável calcular o desvio-padrão agrupado (em inglês “pooled”) considerando os graus de liberdade dos vários desvios-padrão combinados.

## **ii) Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de Padrões/Materiais de Controlo**

Caso o laboratório disponha de dados de padrões de controlo ou outro material de referência (ou similar) para controlo interno do método de ensaio, poderá usar essa informação para o cálculo da respetiva incerteza de precisão/fidelidade.

Esta opção poderá ser utilizada desde que seja garantido que o manuseamento desses padrões/materiais seja representativo de todo o processo analítico e de todos os pontos críticos do método de ensaio, das matrizes ensaiadas e caracterize globalmente toda a dispersão envolvida no método de ensaio. Caso não seja assegurada esta condição, sempre que disponível, deverá ser associada outro tipo de informação de precisão/fidelidade do método de ensaio, por exemplo a precisão/fidelidade associada aos replicados de amostras, conforme exposto e desenvolvido na subsecção iii.

Dependendo da forma como os dados de padrões/materiais de controlo são obtidos e geridos pelo controlo da qualidade do laboratório, existem algumas expressões possíveis de serem usadas e que são resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 - Expressões usadas no cálculo da incerteza-padrão de precisão/fidelidade,  $u_{\text{preci,PC}}$ , a partir de resultados da análise de Padrões/Materiais de Controlo.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Carta de controlo	$u_{\text{preci,PC}} = s_{\text{Rw}}$ (29)	$s_{\text{Rw}}$ - desvio-padrão usado nas cartas de controlo do padrão/material de controlo.
Replicados de Padrões/Materiais de Controlo	$u_{\text{preci,PC}} = s_{\text{precisão}}$ (30)	$s_{\text{precisão}}$ - desvio-padrão absoluto de um conjunto de $n$ replicados de padrões/materiais de controlo.
Valores limite do critério de aceitação de padrões/materiais de controlo (por vezes usado em cartas de aceitação)	$u_{\text{preci,PC}} = \frac{CA}{\sqrt{3}}$ (31)	CA- valor limite do critério de aceitação.

**Notas sobre o uso das expressões da Tabela 3:** A incerteza da precisão/fidelidade apresentadas nas equações 29, 30 e 31 pode ser convertida em incerteza relativa dividindo pelo valor médio ou central da estimativa da mensuranda considerada (ver equação 19) ou usando dados já em valor relativo para o respetivo cálculo.

A equação 31 corresponde à hipótese de associar ao valor limite CA de critério de aceitação uma distribuição retangular/uniforme.

### iii) Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir da combinação da incerteza-padrão de replicados de amostras com a incerteza-padrão de Padrões/Materiais de Controlo

Os materiais ou padrões de controlo usados na avaliação da veracidade/justeza das medições podem ser significativamente mais homogéneos que as amostras habitualmente analisadas. Desta forma, a precisão/fidelidade intermédia estimada pela análise desses materiais pode subestimar a precisão/fidelidade de medição de amostras reais. A precisão/fidelidade intermédia da análise de amostras heterogéneas pode ser estimada através da combinação da precisão/fidelidade intermédia da análise de amostras homogéneas (subsecção ii) com a precisão/fidelidade ou repetibilidade proveniente da análise de replicados de amostras reais, potencialmente heterogéneas (subsecção i).

Esta opção de cálculo pode ser sempre usada por defeito, embora possa sobrestimar a incerteza de precisão/fidelidade. Contudo, esta combinação deve ser usada quando o manuseamento das amostras ou dos padrões, quando utilizados de forma isolada, não seja representativo da dispersão global do processo analítico. A combinação destas duas

componentes de incerteza-padrão é complementar e, na generalidade dos casos, caracteriza de forma abrangente e adequada toda a real dispersão envolvida numa determinação medição.

O cálculo da incerteza-padrão associada à combinação dos dados de replicados de amostras e padrões/materiais de controlo é feito de acordo com a seguinte equação:

$$u_{\text{precisão}} = \sqrt{u_{\text{preci,amost}}^2 + u_{\text{preci,PC}}^2} \quad (32)$$

A incerteza-padrão de precisão/fidelidade ou de repetibilidade da análise das amostras,  $u_{\text{preci,amost}}$ , pode, por exemplo, ser calculada usando as expressões expostas na Tabela 2.

A incerteza-padrão da precisão/fidelidade intermédia associada à análise dos padrões/materiais,  $u_{\text{preci,PC}}$ , pode, por exemplo, ser calculada usando as expressões expostas na Tabela 3.

#### 4.2.1.3 Incerteza da precisão/fidelidade calculada a partir de amostras instáveis

Quando não estiverem disponíveis amostras/referências estáveis ou resultados replicados da análise de amostras/referências em condições de precisão/fidelidade intermédia e nem dados de padrões/materiais de controlo, o desvio-padrão da repetibilidade deve ser determinado em contexto de matriz real ou através de dados de duplicados de amostras obtidos nas mesmas condições (por exemplo, extraídos diretamente de cartas de controlo).

A incerteza-padrão é então expressa através da equação:

$$u_{\text{precisão}} = u_{\text{rep}} = s_{\text{rep}} \quad (33)$$

Sendo  $s_{\text{rep}}$  correspondente ao desvio-padrão de repetibilidade, calculado a partir de um estudo representativo do processo ou com base em amplitudes de amostras obtidas em condições de repetibilidade.

Os estudos de repetibilidade devem ser efetuados usando um mínimo de 8 valores/resultados da mesma amostra ou poderão basear-se numa recolha dum mínimo de 8 amplitudes de resultados de duplicados de amostras obtidos em condições de repetibilidade.

O laboratório poderá optar por estimar um desvio-padrão agrupado associado a um conjunto de desvios-padrão de repetibilidade, quando o laboratório tiver disponível mais do que um desvio-padrão de repetibilidade para o ensaio em causa, por exemplo proveniente de vários operadores, vários equipamentos ou de vários níveis de concentração.

No caso do laboratório ter apenas dados de replicados de amostras obtidos em condições de repetibilidade (usualmente duplicados de amostras), deve combinar esta componente com a

incerteza  $u_{\text{preci, lote}}$  associada ao efeito do dia (i.e. lotes ou “batches” em inglês) no resultado do ensaio para estimar a incerteza da precisão,  $u_{\text{precisão}}$ :

$$u_{\text{precisão}} = \sqrt{u_{\text{preci, amost}}^2 + u_{\text{preci, lote}}^2} \quad (34)$$

Em que:

$u_{\text{preci, amost}}$  é a componente de incerteza-padrão associada à repetibilidade da medição (por exemplo extraída diretamente das cartas de controlo de amplitudes de duplicados de amostras obtidos em condições de repetibilidade  $u_{\text{rep}}$ );

$u_{\text{preci, lote}}$  é a componente de incerteza-padrão resultante da variabilidade entre lotes de replicados. Em muitos casos, esta componente de incerteza depende de julgamento científico e pode ser baseada na experiência dos operadores.

**Nota:** As expressões 33 e 34 podem ser usadas na forma absoluta ou na forma relativa após as devidas adaptações.

#### 4.2.2 CÁLCULO DA INCERTEZA-PADRÃO ASSOCIADA À VERACIDADE/JUSTEZA

De acordo com o VIM 2012, o erro de medição é a diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência. O erro de medição é igual à soma do erro sistemático, que afeta todos os ensaios de igual forma, com o erro aleatório, cujo valor varia de ensaio para ensaio. O erro sistemático, designado como erro de veracidade/justeza, pode ser estimado pela diferença entre a média de resultados de múltiplos ensaios replicados de um item de referência e o valor de referência, em que esta diferença é afetada por efeitos aleatórios desprezáveis. Este material de referência pode ser um Material de Referência Certificado (MRC), itens de ensaios interlaboratoriais, amostras fortificadas ou amostras analisadas por um método de referência. Esta secção dedica-se ao cálculo da incerteza-padrão associada à veracidade/justeza de medição.

A metodologia de gestão dos efeitos sistemáticos definida numa norma ou regulamento aplicável deve prevalecer sobre os princípios expostos neste documento.

##### 4.2.2.1 Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza calculada a partir de MRC

A incerteza-padrão associada à veracidade/justeza pode ser calculada a partir da recuperação média do analito em que é ponderada a correção da recuperação observada no resultado inicial, ou por uma avaliação mais pragmática que envolve a compilação de erros de diversas medições.

##### 4.2.2.1.1 - Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza calculada a partir da recuperação média de MRC envolvendo a ponderação da correção da recuperação

Em química analítica, para determinados intervalos de concentrações, pode-se observar proporcionalidade entre os erros de veracidade/justeza e valores medidos, pelo que poderá

ser mais adequada a avaliação de erros relativos de veracidade/justeza,  $\bar{E}'$  ( $\bar{E}' = (\bar{C}_{obs} - C_{Ref})/C_{Ref}$ , em que  $\bar{C}_{obs}$  e  $C_{Ref}$  representam os teores médios estimados e de referência do item analisado, respetivamente). A recuperação média,  $\bar{R}$ , de analito de um item de referência (equação 35), definido pela razão entre o valor médio estimado experimentalmente e um valor de referência, apresenta-se como uma forma alternativa de expressão de estimativa do erro sistemático de medição ( $\bar{R} = \bar{E}' + 1$ ). Quanto mais próximo de 1 for  $\bar{R}$ , maior é a veracidade/justeza de medição.

No caso da análise de MRC, a  $\bar{R}$  é estimada pela equação 35.

$$\bar{R} = \frac{\bar{C}_{obs}}{C_{MRC}} \quad (35)$$

onde:

$\bar{C}_{obs}$  – concentração média estimada de  $n$  análises do MRC;

$C_{MRC}$  – valor de referência do MRC.

Tabela 4 - Equações que permitem quantificar a incerteza-padrão associada à veracidade/justeza tendo em conta os dados disponíveis de recuperação do valor de referência do MRC.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Ensaio de um MRC	$u_{ver}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{s_{obs}^2}{n \times \bar{C}_{obs}^2}\right) + \left(\frac{u(C_{MRC})}{C_{MRC}}\right)^2} \quad (*) \quad (36)$	$\bar{R}$ - recuperação (equação 35) $s_{obs}$ – desvio-padrão dos valores estimados do MRC; $n$ - número de ensaios do MRC; $u(C_{MRC})$ – incerteza-padrão associada ao valor de referência do MRC.
Ensaio de diversos MRC	$u_{ver}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{s_R^2}{n \times \bar{R}^2}\right) + \left(\frac{u(C_{MRC})}{C_{MRC}}\right)^2} \quad (37)$	$s_R^2$ - variância das recuperações individuais, $R$ ; $\bar{R}$ - recuperação média; $n$ - número de ensaios realizados; $\frac{u(C_{MRC})}{C_{MRC}}$ - maior incerteza-padrão relativa dos valores de referência dos diversos MRC.
Ensaio de diversos materiais de referência MR caracterizados em ensaios de aptidão	$u_{ver}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{s_R^2}{n \times \bar{R}^2}\right) + \left(\frac{u(C_{MR})}{C_{MR}}\right)^2} \quad (38)$	$s_R^2$ – variância das recuperações individuais, $R$ ; $\bar{R}$ – recuperação média; $n$ - número de ensaios realizados; $\frac{u(C_{MR})}{C_{MR}}$ - maior incerteza-padrão relativa dos $C_{MR}$ dos diversos MR.

(\*) Muitas vezes,  $u(c_{\text{MRC}})/c_{\text{MRC}}$  é desprezável e pode ser considerada nula, pelo que a equação 36 pode ser convertida na seguinte:  $u_{\text{ver}}(\bar{R}) \approx \bar{R} \times \frac{S_{\text{obs}}}{\bar{c}_{\text{obs}} \times \sqrt{n}}$

Uma vez calculadas a recuperação  $\bar{R}$  e a respetiva incerteza-padrão,  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$ , em determinadas condições de matriz e de analito, é necessário avaliar quanto diferente está  $\bar{R}$  do valor ideal  $\bar{R} = 1$ , o que pode ser efetuado através de um teste  $t$  de Student, como apresentado a seguir.

O primeiro passo do teste de significância consiste na comparação de  $t$ , definido por:

$$t = \frac{|1 - \bar{R}|}{u_{\text{ver}}} \quad (39)$$

com um valor  $t_{\text{critico}}$ , para um nível de confiança de 95 %.

Se o número de graus de liberdade associados à  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$  for conhecido, o valor  $t_{\text{critico}}$  é extraído de uma tabela  $t$  de Student bilateral, para o número de graus de liberdade associado a  $\bar{R}$  e  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$ . Se o número de graus de liberdade associados à  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$  for desconhecido mas expectavelmente elevado, considera-se que o valor  $t_{\text{critico}}$  é igual a 2, mantendo uma comparação com um nível de confiança aproximadamente igual a 95 %.

Quando  $t \leq t_{\text{critico}}$ , considera-se que  $\bar{R}$  não é significativamente diferente de 1 e  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$  é dado pelas equações 36 a 38.

Quando  $t > t_{\text{critico}}$ , então considera-se que  $\bar{R}$  é significativamente diferente de 1.

No caso em que se aplique a correção da recuperação dos resultados, esta consiste na multiplicação da estimativa inicial do valor da grandeza por  $1/\bar{R}$ . Quando se procede à correção da recuperação,  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$  é dado pelas equações 36, 37 ou 38.

Caso não se aplique a correção aos resultados, então o valor de  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$  é dado pela equação 40.

$$u_{\text{ver}}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{1 - \bar{R}}{t_{\text{critico}}}\right)^2 + u(\bar{R})^2} \quad (40)$$

em que  $u(\bar{R})$  corresponde à incerteza-padrão  $u_{\text{ver}}(\bar{R})$  estimada pelas equações 36, 37 ou 38.

A incerteza-padrão relativa associada à veracidade/justeza,  $u'_{\text{ver}}(\bar{R})$ , obtém-se da equação 41.

$$u'_{\text{ver}}(\bar{R}) = u_{\text{ver}}(\bar{R})/\bar{R} \quad (41)$$

**Exemplo de Aplicação 4:** Se a recuperação média de analito observada numa série de ensaios é  $\bar{R} = 0,92$ , e se esta não é significativamente diferente de 1 (por exemplo avaliado através do teste de *t-Student*), habitualmente, o resultado do ensaio não é corrigido e a incerteza-padrão relativa associada à recuperação média é calculada considerando que  $\bar{R} \approx 1$ , e é assumido que  $u'_{ver}(\bar{R}) = u_{ver}(\bar{R})$ .

Por outro lado, se a mesma recuperação média de analito é significativamente diferente de 1, se os resultados dos ensaios foram corrigidos multiplicando a estimativa inicial da mensuranda,  $y$ , por  $1/0,92$  e a incerteza-padrão  $u'_{ver}(\bar{R})$  é dada por:

$$u'_{ver}(\bar{R}) = \frac{u_{ver}(\bar{R})}{0,92}$$

4.2.2.1.2 - Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza calculada com base na avaliação dos erros de medição observados na análise de MRC

A incerteza associada à veracidade/justeza pode ser calculada conforme se apresenta na Tabela 5.

Tabela 5 - Expressões das incertezas-padrão relativas associadas à veracidade/justeza,  $u'_{ver}$ , estimadas com base em erros de medição observados na análise de MRC.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Ensaio efetuado sobre um único MRC	$u'_{ver} = \sqrt{(bias')^2 + \left(\frac{s'_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + (u'_{Cref})^2} \quad (42)$	$bias'$ – diferença relativa entre a média dos valores experimentais e o valor de referência; $s'_{bias}$ – desvio-padrão relativo associado aos resultados estimados do MRC; $n$ – número de ensaios efetuados sobre o MRC; $u'_{Cref}$ – incerteza-padrão relativa associada ao valor de referência do MRC.
Ensaio efetuado sobre vários MRC	$u'_{ver} = \sqrt{(b'_{RMS})^2 + (u'_{Cref})^2} \quad (43)$	$b'_{RMS}$ – valor médio quadrático das diferenças relativas $(bias)_i$ , calculado pela equação 44; $u'_{Cref}$ – valor médio das incertezas-padrão relativas associadas aos valores de referência dos MRC, recomendando-se o calculado pela equação 45; $(bias)_i$ – diferença relativa entre a média dos valores experimentais e o valor de referência para cada (i) MRC; $N$ – número de MRC ensaiados. $u'_{Cref(i)}$ – incerteza-padrão relativa associada ao valor de referência do MRC(i) considerado que $i=1$ a $N$ ; $n$ – número de replicados do MRC(i), de 1 a $N$ .
	$b'_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (bias)_i^2}{N}} \quad (44)$	
	$u'_{Cref} = \sqrt{\frac{\sum (u'_{Cref(i)})^2 \times (n-1)i}{\sum (n-1)i}} \quad (45)$	

**Notas sobre o uso das expressões da Tabela 5:** Caso o Laboratório tenha disponível um único MRC, deverá efetuar pelo menos 6 a 8 ensaios (se o tamanho da amostra o permitir), em condições de precisão/fidelidade intermédia.

Caso o Laboratório tenha disponível vários MRC, deverá efetuar pelo menos 6 a 8 ensaios sobre cada um deles (se o tamanho da amostra o permitir) com o mesmo método de ensaio, em condições de precisão/fidelidade intermédia.

A incerteza-padrão relativa ponderada  $u'_{Cref}$  usa o número de medições replicadas,  $n$ , como factor de ponderação.

A equação 43 não se converte na equação 42 quando é apenas analisado um único MRC devido à forma simplificada desta avaliação da veracidade da medição.

#### 4.2.2.2 Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza com base na avaliação dos erros de medição observados em ensaios interlaboratoriais

Os resultados de ensaios interlaboratoriais (ECI) podem ser usados da mesma forma que os resultados obtidos a partir de MRC, se os valores de referência forem uma boa estimativa dos valores verdadeiros.

Para uma estimativa consistente e razoável do erro de veracidade/justeza da medição através de resultados de ensaios interlaboratoriais, deverão ser considerados idealmente 6 amostras diferentes ou, pelo menos, 3 amostras diferentes (se forem representativas da cobertura do intervalo de valores abrangido pelo método de ensaio), de um ou mais ensaios interlaboratoriais.

A Tabela 6 apresenta as expressões utilizadas.

Tabela 6 - Expressões usadas para calcular as incertezas-padrão relativas associadas à veracidade/justeza,  $u'_{ver}$ , da medição calculada com base em resultados de ensaios interlaboratoriais.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Amostras de ensaios interlaboratoriais	$u'_{ver} = \sqrt{D'^2_{RMS} + \bar{u}'^2_{Cref}} \quad (46)$	$D'_{RMS}$ – valor médio quadrático das diferenças relativas $D'_i$ , entre o resultado do ensaio e o valor de referência atribuído, calculado pela equação 47; $\bar{u}'_{Cref}$ – Incerteza-padrão relativa média dos valores de referência atribuídos, calculada pela equação 48;

	$D'_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{ilc}} (D'_i)^2}{n_{ilc}}} \quad (47)$	<p><math>D'_i</math> - diferença relativa entre o resultado do laboratório e o valor de referência atribuído pela entidade organizadora;</p> <p><math>n_{ilc}</math> - número de análises de amostras de ensaio(s) interlaboratorial(is) considerado(s) (normalmente correspondente ao número de ensaios interlaboratoriais considerados).</p>
	$\bar{u}'_{Cref} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{ilc}} u'_{Cref,i}}{n_{ilc}} \quad (48)$	<p><math>u'_{Cref,i}</math> - incerteza-padrão associada ao valor de referência atribuído para a amostra <math>i</math>, no respetivo ensaio interlaboratorial, calculada pela equação 49 ou 50, conforme o caso:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pela equação 49, se são usadas medianas ou médias robustas (estatísticas robustas de tratamento de dados) para estimar os valores de referência atribuídos;</li> <li>- pela equação 50, quando são usadas médias aritméticas para estimar os valores de referência atribuídos.</li> </ul>
	$u'_{Cref,i} = 1,25 \times \frac{s'_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (49)$	<p><math>s'_{R,i}</math> - desvio-padrão relativo da reprodutibilidade da medição estimada no ECI para a amostra <math>i</math>;</p> <p><math>n_{p,i}</math> - número de laboratórios que contribuíram para o cálculo do valor de referência do ECI <math>i</math>.</p>
	$u'_{Cref,i} = \frac{s'_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (50)$	

**Notas sobre o uso das expressões da Tabela 6:** Todos os valores de  $D'_i$  devem ser utilizados para estimar  $D'_{RMS}$ .

Se o valor de referência for estimado de forma independente dos resultados dos participantes no ensaio interlaboratorial, a  $u_{Cref,i}$  deve ser dada diretamente pelo próprio organizador do ensaio interlaboratorial.

Se as diferenças relativas  $D'_i$  e as incertezas dos valores atribuídos pela entidade organizadora  $u'_{Cref,i}$  variarem significativamente, pode ser necessário calcular separadamente as incertezas para os diferentes casos. Esta diferença deve ser ponderada na avaliação da incerteza da veracidade. O Laboratório poderá optar por definir que  $\bar{u}'_{Cref}$  é igual ao maior valor de  $u'_{Cref,i}$ .

O laboratório poderá também optar por estimar a incerteza de veracidade/justeza da medição com base em resultados de ensaios interlaboratoriais (ECI), seguindo a estratégia descrita na alínea 4.2.2.1.1. Neste caso, usa-se a equação 37 aplicável à análise de vários MRC em que, em vez de MRC, são consideradas amostras de referência de ECI.

4.2.2.3 Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza com base ensaios de fortificação/recuperação

A análise de amostras fortificadas em que uma quantidade conhecida de um padrão é adicionada a uma amostra previamente analisada, vulgarmente designados como ensaios de fortificação/recuperação, também podem ser utilizada para avaliar a veracidade/justeza de medição.

Os resultados dos ensaios de fortificação/recuperação podem ser avaliados considerando a recuperação observada e ponderando a correção desta recuperação ou, usando uma abordagem mais pragmática, onde ser considerados os erros observados de medição.

4.2.2.3.1 - Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza com base em dados da recuperação média de fortificação de amostras no laboratório, com e sem analito nativo, em que se pondera a correção da recuperação.

Quando a recuperação é avaliada através da análise de amostras com e sem analito nativo às quais foi previamente adicionada quantidades conhecidas de analito (fortificação), a recuperação média,  $\bar{R}$ , e correspondente incerteza são calculadas através das equações da Tabela 7.

Tabela 7 - Expressões usadas para estimar a recuperação média e a incerteza-padrão da veracidade/justeza de medição,  $u_{ver}(\bar{R})$ , com base na análise de amostras fortificadas, sem ou com analito nativo.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Ensaio sobre amostra(s), sem analito nativo, fortificadas ao mesmo nível de concentração	$\bar{R} = \frac{\bar{c}_{obs}}{c_{fortif}} \quad (51)$ $u_{ver}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{s_{obs}^2}{n \times \bar{c}_{obs}^2}\right) + \left(\frac{u(c_{fortif})}{c_{fortif}}\right)^2} \quad (*) (52)$	$\bar{c}_{obs}$ – concentração média estimada de $n$ ensaios de amostra(s) fortificada(s); $c_{fortif}$ – concentração de analito adicionada na fortificação da(s) amostra(s); $s_{obs}$ – desvio-padrão da série de $n$ resultados de ensaios de amostras fortificadas; $n$ - número de ensaios de amostras fortificadas; $u(c_{fortif})$ – incerteza-padrão associada à concentração do analito adicionado à amostra.
Ensaio sobre amostras, sem analito nativo, fortificadas a diversas concentrações	$\bar{R} = \sum_{i=1}^n R_i/n \quad (53)$ $u_{ver}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{s_R^2}{n \times \bar{R}^2}\right) + \left(\frac{u(c_{fortif})}{c_{fortif}}\right)^2}$	$s_R^2$ – variância das recuperações individuais, $R_i$ ; $\bar{R}$ – recuperação média; $n$ - número de ensaios realizados; $(u(c_{fortificada})/c_{fortif})$ - maior incerteza-padrão relativa associada à fortificação (estimativas por excesso).

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Ensaio sobre uma amostra, com analito nativo, fortificada à mesma concentração	$\bar{R} = \frac{\bar{c}_{\text{obs}} - \bar{c}_{\text{nativa}}}{c_{\text{fortif}}} \quad (54)$ $u_{\text{ver}}(\bar{R}) = \bar{R} \times \sqrt{\left( \frac{s_{\text{obs}}^2/n + s_{\text{nativa}}^2/M}{(\bar{c}_{\text{obs}} - \bar{c}_{\text{nativa}})^2} \right) + \left( \frac{u(c_{\text{fortif}})}{c_{\text{fortif}}} \right)^2} \quad (*) (55)$	$\bar{c}_{\text{obs}}$ – concentração média estimada através de $n$ ensaios da amostra fortificada; $c_{\text{fortif}}$ – concentração do analito adicionado na fortificação da amostra; $\bar{c}_{\text{nativa}}$ – concentração média de analito nativo estimado através de $M$ ensaios da amostra não fortificada; $s_{\text{obs}}$ – desvio-padrão da série de resultados da análise da amostra fortificada; $n$ – número de ensaios da amostra fortificada; $M$ – número de ensaios efetuados sobre a amostra não fortificada; $u(c_{\text{fortif}})$ – incerteza-padrão associada ao teor fortificado; $s_{\text{nativa}}$ – desvio padrão dos resultados de $M$ ensaios da amostra não fortificada.

(\*) Muitas vezes é possível, através de seleção cuidadosa de padrões e das operações gravimétricas e/ou volumétricas envolvidas na fortificação da amostra, considerar que  $u(c_{\text{fortif}})/c_{\text{fortif}}$  é desprezável, pelo que a equação 52 toma a seguinte forma  $u_{\text{ver}}(\bar{R}) \approx \bar{R} \times \frac{s_{\text{obs}}}{\bar{c}_{\text{obs}} \times \sqrt{n}}$

e a equação 55 a forma  $u_{\text{ver}}(\bar{R}) \approx \bar{R} \times \sqrt{\frac{s_{\text{obs}}^2/n + s_{\text{nativa}}^2/M}{(\bar{c}_{\text{obs}} - \bar{c}_{\text{nativa}})^2}}$ .

**Notas sobre o uso das expressões da Tabela 7:** A equação 55 só é aplicável se a adição de analito não implicar uma diluição da amostra com uma incerteza relevante. Esta equação não é aplicável quando a recuperação média de analito é determinada através da fortificação de diversas amostras com valores de analito nativo diferentes e/ou a níveis de fortificação diferentes.

O Guia Nordtest e a Norma ISO 11352 sugerem formas de avaliação da incerteza de veracidade/justeza de medição, baseadas na compilação de erros de veracidade/justeza, que são aplicáveis a formas mais diversificadas de avaliação dos efeitos sistemáticos.

Depois de calculadas a recuperação média e a respetiva incerteza-padrão, deve-se avaliar se a recuperação é significativamente diferente de 100 %, considerando um teste  $t$  de Student como descrito no final da alínea 4.2.2.1.1, apresentado nas equações 39 a 41 e no exemplo de aplicação 4.

4.2.2.3.2 - Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza com base na avaliação dos erros de medição observados em ensaios sobre amostras fortificadas

A incerteza-padrão associada à veracidade/justeza de medição,  $u_{ver}$ , com base na análise de amostras fortificadas pode ser calculada através da combinação dos seguintes dados:

- As diferenças entre os valores observados e de referência das amostras fortificadas;
- A incerteza-padrão da concentração do analito adicionado.

Para este efeito, os ensaios de fortificação devem ser realizados com, pelo menos, 6 a 8 amostras diferentes da matriz características do tipo de amostras ensaiadas. Em certos casos, poderão não ser suficientes 6 ensaios, sendo que a confiança no valor da incerteza aumenta com o número de ensaios.

A Tabela 8 resume as expressões utilizadas no cálculo da incerteza-padrão associada à veracidade/justeza.

Tabela 8 - Expressões das incertezas-padrão relativas associadas à veracidade/justeza,  $u'_{ver}$ , com base na avaliação dos erros de veracidade/justeza (dados de fortificação/recuperação)

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Ensaio de fortificação realizados sobre uma ou várias amostras, sem ou com analito nativo, fortificadas a um ou vários níveis de fortificação	$u'_{ver} = \sqrt{b_{RMS}^2 + u'_{add}{}^2} \quad (56)$	$b_{RMS}$ - valor médio quadrático das diferenças relativas $b'_i$ calculado pela equação 57; $u'_{add}$ - incerteza-padrão relativa da concentração do analito adicionado obtida da equação 60;
	$b_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_\eta} (b'_i)^2}{n_\eta}} \quad (57)$	$b'_i$ - diferença relativa da recuperação calculada: - pela equação 58, quando considerada a recuperação completa (100 %); - pela equação 59, caso resultados de ensaio sejam corrigidos pela recuperação média do método de ensaio ( $\eta_m$ );
	$b'_i = \frac{\eta_i - 100\%}{100\%} \quad (*) (58)$	$n_\eta$ - número de recuperações consideradas; $\eta_i$ - valor da recuperação individual;
	$b'_i = \frac{\eta_i - \eta_m}{\eta_m} \quad (59)$	$\eta_m$ - valor da recuperação média do método de ensaio;
	$u'_{add} = \sqrt{u'_{v}{}^2 + u'_{conc}{}^2} \quad (60)$	$u'_v$ - incerteza-padrão relativa do volume adicionado; calculada segundo a secção 4.1.2 deste Guia; $u'_{conc}$ - incerteza-padrão relativa da concentração da solução de fortificação, que pode ser obtida a partir do certificado, caso seja usado um MRC ou, por exemplo, calculada de acordo com a metodologia referida na secção 4.1 deste Guia, para o caso de soluções preparadas no laboratório.

(\*) Se os valores de  $b'_i$  variarem significativamente para diferentes casos, nomeadamente matrizes e níveis de concentração, pode ser necessário usar modelos de incerteza diferentes para diversos tipos de amostra.

4.2.2.4 Incerteza-padrão associada à veracidade/justeza determinada pela recuperação média observada na análise de amostras caracterizadas por um método de referência em que se pondera a correção da recuperação

Quando o laboratório avalia a veracidade/justeza de medição através da comparação de um conjunto de resultados da análise de uma amostra pelo método em avaliação com os resultados da análise da mesma amostra caracterizada por um método de referência que estima o valor de referência, a recuperação média e a incerteza-padrão que lhe está associada podem ser calculadas de acordo com as expressões da Tabela 9.

Tabela 9 - Expressões usadas para calcular a recuperação média e incerteza-padrão associada à veracidade/justeza de medição,  $u_{ver}$ , com base na análise de uma amostra caracterizada por um método de referência.

Dados disponíveis	Expressão	Em que:
Ensaios de comparação com um método de referência	$\bar{R} = \frac{\bar{c}_{proced}}{\bar{c}_{proced\_ref}} \quad (61)$ $u_{ver} = \bar{R} \times \sqrt{\left(\frac{s_{proced}^2}{n \times \bar{c}_{proced}^2}\right) + \left(\frac{u(\bar{c}_{proced\_ref})}{\bar{c}_{proced\_ref}}\right)^2} \quad (62)$	$\bar{c}_{proced}$ – concentração média da amostra estimada pelo método de ensaio em avaliação; $\bar{c}_{proced\_ref}$ – concentração média estimada pelo método de referência; $s_{proced}$ – desvio-padrão de resultados de $n$ ensaios da amostra utilizando o método de ensaio em avaliação; $n$ - número de ensaios efetuados pelo método de ensaio em estudo $u(\bar{c}_{proced\_ref})$ – incerteza-padrão associada a $\bar{c}_{proced\_ref}$ .

Posteriormente ao cálculo da recuperação e da respetiva incerteza-padrão, avalia-se se a recuperação média é significativamente diferente de 100 % considerando um teste *t de Student* descrito na alínea 4.2.2.1.1, apresentado nas equações 39 a 41 e no exemplo de aplicação 4.

Caso sejam analisadas diferentes amostras pelos dois métodos em comparação, pode-se seguir a equação 37 com as devidas adaptações.

#### 4.2.3 INCERTEZA-PADRÃO BASEADA EM DADOS DE EXATIDÃO DO MÉTODO DE ENSAIO (ISO 5725-2)

Esta abordagem poderá ser utilizada nos casos em que os dados disponíveis são insuficientes para utilização das abordagens descritas anteriormente.

Nos casos em que o laboratório segue na íntegra um método de ensaio normalizado que tem definido um desvio-padrão de reprodutibilidade,  $s_R$ , demonstre o controlo dos efeitos sistemáticos e aleatórios e ainda o cumprimento das características de desempenho do método descritas na norma, poderá utilizar a equação 63 para calcular a incerteza-padrão da medição,  $u(y)$ .

$$u(y) = s_R \quad (63)$$

Em que  $s_R$  é o desvio-padrão da reprodutibilidade de medição apresentada na norma. Caso a norma reporte o limite de reprodutibilidade, esse limite deverá ser dividido por 2,8. No caso de publicação de amplitude crítica de mais do que dois replicados, esta amplitude deve ser dividida pelo fator indicado na Norma ISO 5725 – 6.

O valor de  $s_R$  também poderá ser obtido em ensaios interlaboratoriais em que é usado o mesmo método de ensaio pelos vários participantes.

Recomenda-se que, sempre que possível, o  $s_R$  seja estimado com base num desvio-padrão ponderado calculado a partir de vários ensaios interlaboratoriais.

Caso a norma de ensaio apresente a variância interlaboratorial,  $s_L^2$ , e a variância da repetibilidade de medição,  $s_r^2$ , para obtenção do valor de  $u(y)$ , deve aplicar-se a equação seguinte:

$$u(y) = s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2} \quad (64)$$

Nesta opção de cálculo (equações 63 e 64), o laboratório deve evidenciar que os respetivos resultados analíticos não são afetados por efeitos sistemáticos significativos, por exemplo, através de um historial satisfatório de participação em ensaios de aptidão.

Esta abordagem é especialmente adequada em sectores analíticos em que o mesmo método de ensaio é usado e este define a grandeza medida. Estes métodos são designados empíricos ou operacionalmente definidos.

**Notas sobre a reprodutibilidade:** De acordo com o VIM 2012, o termo reprodutibilidade aplica-se à concordância de resultados produzidos por diferentes laboratórios usando o mesmo ou diferentes métodos de medição. A edição em vigor, à data de publicação deste Guia, da norma ISO 5725 define a reprodutibilidade de medição como sendo a dispersão de resultados obtidos por diferentes laboratórios seguindo o mesmo método de ensaio.

No caso de ensaios realizados no campo, se o mesmo laboratório analisar um material de referência usando o mesmo equipamento em locais diferentes, a dispersão dos resultados não foi estimada em condições de reprodutibilidade visto que o equipamento é o mesmo. Esta distinção é especialmente importante nos casos em que o equipamento é responsável por componentes de incerteza maioritárias.

#### 4.2.4 CÁLCULO DA INCERTEZA-PADRÃO COMBINADA

O cálculo da incerteza-padrão combinada baseia-se na Lei da Propagação das Incertezas. As componentes de incerteza-padrão estimadas a partir dos dados de validação e/ou do controlo da qualidade do ensaio, podem ser combinadas das seguintes formas, conforme o caso:

- Quando o método de ensaio é aplicável a vários níveis de concentrações, as componentes de incertezas devem ser contabilizadas como incertezas-padrão relativas; desta forma, a incerteza-padrão combinada,  $u(y)$ , de uma determinada grandeza  $y$ , é dada pela seguinte expressão:

$$u(y) = y \times \sqrt{(u'_{\text{precisão}})^2 + (u'_{\text{ver}})^2} \quad (65)$$

- Quando o método de ensaio é aplicável numa gama estreita de concentrações, as componentes de incertezas podem ser contabilizadas como incertezas-padrão absolutas.

Faz-se notar que caso o método de ensaio seja aplicável a vários níveis de concentrações, o laboratório poderá também optar por calcular a incerteza a várias concentrações, podendo ser contabilizadas como incertezas-padrão absolutas ou mesmo relativas (ver também secção 4.3). Esta opção requer alguns cuidados, em particular nas zonas de fronteira entre níveis de concentração.

#### 4.2.5 CÁLCULO DA INCERTEZA EXPANDIDA

Sempre que as incertezas-padrão associadas à precisão/fidelidade e à veracidade/justeza de medição são calculadas recorrendo a um número elevado de ensaios experimentais, a incerteza expandida pode ser calculada, para um nível de confiança aproximadamente igual a 95 %, multiplicado  $u(y)$  por um fator de expansão igual a 2.

Quando as incertezas da precisão/fidelidade e/ou da veracidade/justeza são calculadas com base num número reduzido de ensaios experimentais (e.g. menos que 6), sugere-se a utilização de um fator de expansão extraído de uma tabela  $t$  de *Student* bilateral para um nível de confiança igual a 95 % e um número de graus de liberdade igual ao menor número de graus de liberdade associado às componentes de incerteza.

Na maioria das aplicações, é razoável utilizar, por defeito, um fator de expansão igual a 2 para um nível de confiança de aproximadamente 95 % ou um fator de expansão igual a 3 para um nível de confiança de aproximadamente 99 % (opção menos frequentemente utilizada).

Em alternativa, pode ainda estimar-se o número de graus de liberdade efetivos da incerteza-padrão combinada como descrito no GUM.

#### 4.3 VARIAÇÃO DA INCERTEZA OU PRECISÃO COM O VALOR DA MENSURANDA

Quando o âmbito do método de ensaio se estende por um intervalo largo de valores da mensuranda (muitas vezes uma concentração), pode ser recomendável estudar a variação da incerteza de medição ao longo de todo o intervalo de valores abrangido pelo âmbito do método de ensaio. Todavia, o Laboratório poderá adotar a maior estimativa de incerteza expandida para a totalidade do intervalo de aplicação do método de ensaio e, nesta opção, dispensar estudar, de forma detalhada, a variação da incerteza com o valor da grandeza medida. Convém referir que a opção de usar a maior estimativa de incerteza deve ser adotada com alguma prudência, já que, para alguns intervalos de valores da mensuranda, a incerteza poderá ficar excessivamente majorada.

Existem várias relações funcionais entre a incerteza e a mensuranda, cuja seleção se deve basear em dados objetivos sobre o desempenho do método de ensaio ao longo do intervalo de medição, nomeadamente:

$$u(y) = b \cdot y \quad \text{Reta passando pela origem;}$$

$$u(y) = b \cdot y + a \quad \text{Reta com ordenada na origem positiva;}$$

$$u(y) = c \cdot y^d \quad \text{Relação exponencial.}$$

Onde:

$a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  - coeficientes empíricos derivados do estudo de três ou mais itens de ensaio com valores de mensuranda,  $y$ , diferentes.

Expressões semelhantes às anteriores também podem ser usadas para relacionar a precisão/fidelidade, quantificada pelo desvio-padrão da repetibilidade, precisão/fidelidade intermédia ou reprodutibilidade, em função da mensuranda.

Uma destas relações ajusta-se de forma satisfatória aos dados experimentais, senão poder-se-á optar por um método numérico de ajuste alternativo.

## 5 EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Nos relatórios de ensaio, os resultados reportados com incerteza devem ser expressos da seguinte forma, incluindo a declaração indicada ou equivalente:

$$\text{“Resultado} = y \pm U\text{” (*)}$$

(\*) A incerteza expandida  $U$  reportada é igual à multiplicação da incerteza-padrão combinada por um fator de expansão  $k$  igual a 2, o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança aproximadamente igual a 95 %.”

**Exemplo de Aplicação 5:** Concentração em cádmio total:  $(30,2 \pm 5,4) \mu\text{g/L}$  \*

\* - A incerteza expandida apresentada é igual incerteza-padrão combinada multiplicada por um fator de expansão  $k$  igual a 2, o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança aproximadamente igual a 95 %.

Recomenda-se que, no relatório de ensaio, junto da declaração acima referida, seja indicada a abordagem utilizada para cálculo da incerteza expandida.

Quando o relatório de ensaio indicar dados de amostragem e dados analíticos e apenas seja estimada a incerteza referente à etapa analítica, deverá ser indicado que o cálculo de incerteza não inclui a etapa da amostragem.

Recomenda-se que a incerteza de medição seja apresentada, no máximo, com dois algarismos significativos. A melhor estimativa do resultado,  $y$ , deve ser expressa com um número de casas decimais igual ao usado na apresentação da incerteza.

O laboratório deve arredondar a melhor estimativa do resultado,  $y$ , e a incerteza expandida,  $U$ , de acordo com as regras usuais de arredondamento. No entanto, o laboratório pode optar por arredondar a incerteza sempre por excesso, com dois algarismos significativos, no máximo.

Caso o laboratório reporte o resultado sem incerteza, só pode reportar um algarismo incerto.

## 6 VERIFICAÇÃO DO VALOR DA INCERTEZA

Deverá ser evidenciado que a incerteza é adequada ao fim em vista e compatível com os critérios usados no controlo da qualidade do ensaio.

A avaliação da adequação da incerteza ao fim em vista envolve a sua comparação com o valor máximo admissível de incerteza, designado no VIM 2012 como incerteza-alvo, que é definida pelo cliente, pelo regulador, pela legislação aplicável, por requisitos normativos, entre outros.

A avaliação da compatibilidade entre a incerteza e o controlo da qualidade do ensaio tem como objetivo avaliar se o controlo da qualidade é mais permissivo que a incerteza estimada da medição e avaliar se a incerteza reflete o grau de dispersão real dos resultados e respetivo controlo da qualidade implementado no laboratório.

## 6.1 COMPARAÇÃO ENTRE A INCERTEZA DE PRECISÃO/FIDELIDADE DO MÉTODO DE ENSAIO E AS CARACTERÍSTICAS DO CONTROLO DA QUALIDADE

É considerada satisfatória uma incerteza quando esta é maior ou igual que a precisão/fidelidade da medição e que todos os valores que definem os critérios de aceitação e/ou controlo da qualidade implementados no método de ensaio respetivo, quando convertidos em incertezas-padrão e comparados ao mesmo nível de confiança ou pelo menos que não seja significativamente diferente (demonstrado através de um estudo de significância).

Assim, deverá ser comparada a incerteza expandida (ou incerteza-padrão combinada, com o mesmo nível de confiança) com o controlo da qualidade associado ao nível de confiança da incerteza. A compatibilidade entre a incerteza e os critérios de controlo da qualidade dos ensaios também pode ser testada através de um teste de Fisher tendo em conta os graus de liberdade dos parâmetros comparados.

No domínio do controlo da qualidade, a incerteza da medição poderá ser comparada, ao mesmo nível de confiança, com o cálculo da incerteza-padrão associada aos seguintes parâmetros: limites de controlo de cartas de controlo, limites de aceitação de cartas de aceitação, critérios de aceitação ou limites de controlo de replicados, de padrões de controlo, de amostras de controlo, de padrões de verificação de curvas de calibração, de recuperações, de brancos, de limite de quantificação, etc...

## 6.2 VERIFICAÇÃO COMPLEMENTAR DA INCERTEZA

Para além do anteriormente exposto, o Laboratório poderá ainda complementar a verificação das respetivas incertezas através, por exemplo, das seguintes opções:

### 6.2.1 UTILIZAÇÃO DE ERRO NORMALIZADO (CONTROLO EXTERNO DA QUALIDADE)

O cálculo do Erro Normalizado,  $E_n$ , pode ser usado para controlo/verificação da incerteza da medição reportada na sequência da participação do laboratório em ensaios interlaboratoriais ou da utilização de materiais de referência certificados.

O  $E_n$  é definido por:

$$E_n = \frac{(X_{lab} - X_{ref})}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (66)$$

em que:

$U_{ref}$  - incerteza expandida associada ao valor de referência ( $X_{ref}$ );

$U_{lab}$  - incerteza expandida associada ao valor estimado pelo Laboratório ( $X_{lab}$ ).

Considera-se a incerteza corretamente calculada, quando os Erros Normalizados se distribuem uniformemente entre -1,0 e 1,0 , i.e.,  $|E_n| \leq 1,0$  é uma indicação de que a incerteza expandida  $U_{lab}$  não está subestimada.

O Laboratório deverá estar atento às seguintes situações:

**Situação 1:** Incerteza sobrestimada se  $|E_n|$  forem sistematicamente muito menores que 1,0 e próximos de zero (0). Poderá ser utilizada uma outra abordagem de cálculo da incerteza para obtenção de incertezas menores e mais realistas. Esta situação não é problemática se a incerteza for menor que a incerteza alvo.

**Situação 2:** A incerteza estará subestimada se  $|E_n|$  forem sistematicamente maiores que 1,0. Neste caso, deverá proceder-se a uma revisão imediata do modelo de cálculo da incerteza para obtenção de incertezas mais realistas.

### 6.2.2 ANÁLISE DE DESVIO (CONTROLO EXTERNO DA QUALIDADE)

Esta avaliação é alternativa à descrita na alínea 6.2.1 e pode ser aplicada a resultados da análise de um MRC, amostra de teste de aptidão ou qualquer outro material com valor de referência conhecido com incerteza associada. Nestes casos, procede-se do seguinte modo para uma avaliação da adequabilidade da incerteza do método de ensaio:

- Calcular a diferença,  $d$ , entre o valor estimado pelo laboratório,  $X_{lab}$ , e o valor de referência,  $X_{ref}$ , do material analisado.
- Calcular a incerteza-padrão associada a essa diferença,  $u(d)$ , pela equação seguinte:

$$u(d) = \sqrt{(u_{X_{ref}})^2 + (u_{X_{lab}})^2} \quad (67)$$

- Calcular a incerteza expandida  $U(d)$  da diferença para um nível de confiança de 95 % ou 99 %.
- Comparar o valor absoluto da diferença  $d$  com o valor da incerteza expandida  $U(d)$ . Se o valor absoluto da diferença  $|d|$  for maior ou igual à incerteza expandida  $U(d)$ , então a incerteza de medição ( $u_{X_{lab}}$ ) poderá não estar corretamente calculada, podendo estar subestimada. Neste caso, deve ser revisto o cálculo da incerteza no sentido identificar fontes de incerteza omitidas ou subestimadas e possivelmente identificar outras fontes de incerteza. A incerteza do material de referência certificado deverá idealmente ser menor ou igual a 1/5 da incerteza da medição do laboratório.

### **6.2.3 UTILIZAÇÃO DE UM MÉTODO DE ENSAIO DE REFERÊNCIA**

Quando a avaliação da qualidade do cálculo da incerteza envolve a comparação do resultado estimado pelo método de ensaio com o resultado estimado por um método de referência, pode procede-se à comparação dos dois resultados seguindo as alíneas 6.2.1 ou 6.2.2. Neste caso, o valor de referência é estimado pelo método de referência cuja incerteza terá de ser conhecida.

### **6.2.4 COMPARAÇÃO DE VÁRIAS ABORDAGENS DE CÁLCULO DA INCERTEZA**

Por comparação de várias metodologias/abordagens de cálculo de incertezas, poderão ser tiradas algumas conclusões quanto à adequabilidade do cálculo da incerteza.

Poderão ainda ser consideradas outras abordagens para avaliação da incerteza do método de ensaio, desde que tecnicamente válidas.