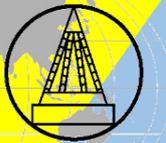

Eurachem 

CITAC 
Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry

Guia EURACHEM / CITAC

**Definindo e Utilizando
a Incerteza alvo em
Medições Químicas**

ForMEQ
International Forum on
Metrology and Examology in Chemistry

STMU 2020



A focus for analytical chemistry in Europe



Guia Eurachem/CITAC

Definindo e Utilizando a Incerteza alvo em

Medições Químicas

Primeira edição

Agradecimentos

Este documento foi produzido pelo Grupo de Trabalho Eurachem/CITAC “Incerteza e Rastreabilidade da Medição” com a composição mostrada abaixo. Os autores são gratos aos outros indivíduos e organizações que contribuíram com comentários, conselhos e assistência.

A produção do Guia foi, em parte, apoiada pela “Fundação para a Ciência e Tecnologia”, PT.

Editores

Ricardo Bettencourt da Silva
Alex Williams

Centro de Química Estrutural da Universidade de Lisboa, PT
“Chair” do Grupo de Trabalho, Reino Unido

Composição do Grupo de Trabalho

Alex Williams, “Chair” (Ed.)	Reino Unido
Stephen L R Ellison “Secretário”	LGC, Teddington, Reino Unido
Ricardo Bettencourt da Silva (Ed.)	CQE-FCUL, Universidade de Lisboa, Portugal
Andrzej Brzyski	Eurachem Poland, Polónia
Ivo Leito	University of Tartu, Estonia
Ovsiy Levbarg	Ukrmetrteststandart, Ukraine
Bertil Magnusson	SP Technical Research Institute of Sweden, Suécia
Olivier Pellegrino	Instituto Português da Qualidade, Portugal
Máire Walsh	Eurachem Ireland, Irlanda
Wolfhard Wegscheider	Montanuniversität, Leoben, Austria

Membros da CITAC

Alan Squirrel	ILAC
Ilya Kuselman	National Physical Laboratory of Israel, Israel

Membros da Eurolab

Manfred Golze	BAM, Alemanha
---------------	---------------

Citação recomendada

Esta publicação deve ser citada* como: “F. R. Lourenço, G. Mello (Eds), Guia Eurachem/CITAC Definindo e Utilizando a Incerteza alvo em Medições Químicas (Versão em Português), ForMEQ, 2020. Disponível a partir de www.eurachem.org.”. *Sujeito aos requisitos do periódico

Definindo e Utilizando a Incerteza alvo em Medições Químicas

Edição Inglesa

Primeira edição 2015

ISBN 978-989-98723-7-0 (Electronic version – PDF)

ISBN 978-989-98723-6-3 (Printed version)

Copyright © 2015

Os direitos autorais são propriedade dos autores desde documento. Todas as questões relacionadas com a reprodução em qualquer meio, incluindo tradução, devem ser direcionados ao secretariado da Eurachem.

Edição Português

Primeira edição 2020

ISBN 978-65-00-12011-0

Conteúdo

Conteúdo	i
Notas da tradução	iv
Prefácio	1
1 Introdução	2
2 Escopo Âmbito	2
3 Terminologia	3
4 Selecionando componentes para definir a incerteza alvo de medição	4
5 Usando informação existente para estimar a incerteza alvo	5
5.1 Legislação ou especificação de produto	5
5.1.1 Definição de incerteza alvo	5
5.1.2 Definição de intervalo de conformidade	5
5.1.3 Definição das características de desempenho da medição	6
5.1.4 Risco de decisão definido	10
5.2 Critério de proficiência ou concordância	11
5.2.1 Ensaios de proficiência	11
5.2.2 Reprodutibilidade de medição	11
5.3 Estudos de custo/benefício	12
5.4 Magnitude das tendências estudadas	12
5.5 Informações de um escopollâmbito diferente	14
6 Variação da incerteza alvo com o valor da grandeza	15
7 Comparação da incerteza estimada com a incerteza alvo	16
8 Otimização da incerteza de medição	17
9 Usando a incerteza alvo para guiar a validação	18
10 Exemplos	19
10.1 Definição de intervalo de conformidade	19
10.2 Definição das características de desempenho da medição	19
10.3 Definição do risco de decisão	19
10.4 Ensaios de proficiência	20
10.5 Reprodutibilidade da medição	20
10.6 Magnitude das tendências estudadas	20
10.7 Informações de um escopo âmbito diferente	20
10.8 Variação da incerteza alvo com o valor da grandeza	21
Referências	23

Equipe de tradução:

Editores

Felipe Rebello Lourenço Universidade de São Paulo, BR
Gerson Eduardo de Mello Exactus Metrologia e Qualidade, BR

Tradutores

Airton Juliano Damaceno SPR Consultoria Metrológica, BR
Alice Mosca AIM, PT
Bruno Ozi Tork, Brasil - BR
Carla Palma Instituto Hidrográfico, PT §
Carlos Borges Instituto Hidrográfico, PT
Cecilia Cristina Marques dos Santos Instituto Adolfo Lutz, BR
Cristina Oliveira Universidade de Lisboa PT
Elcio Cruz de Oliveira Petrobrás e PUC-Rio, BR
Estelio Menezes Rola Junior Petrobrás, BR
Fernando Raposo Portugal
Filipe Correa Guizellini SPR Consultoria Metrológica, BR
Florbela Dias IPQ, PT
Horácio Gundana Laboratório de Quelimane, MOZ
Igor Renato Bertoni Olivares Universidade de São Paulo, BR
Irene Goldstein Straus Consultoria, Brasil, BR
Jean Felipe Cardoso CAF Química, BR
João Hélder Laboratório de Quelimane, MOZ
Jorge Eduardo de Soza Sarkis IPEN, BR
José Luis Godoy Consul-LAB Consultoria, BR
José Ricardo Turquetii IFSP, Brazil
Lucas Junqueira de Carvalho Inmetro, BR
Luciana Separovic Universidade de São Paulo, BR
Marcio Ribeirao Machado AUNA Metrologia, BR
Maria Ascensão Trancoso LNEG, PT §
Mariana Cardoso de Oliveira Inmetro, BR
Nathalia Oezau Gomes IQSC/USP, BR
Ossamu Hojo Unesp, BR
Otávio Heringer Instituto Tommasi, BR
Paula Teixeira IST-UL, PT
Paulo Afonso Lopes da Silva Consultores Organizacionais, BR

Ricardo Bettencourt da Silva	Universidade de Lisboa, PT
Roberta Leite	Bluexperts, BR
Rodrigo Caciano de Sena	Inmetro, BR
Sandra Catarina	Laboratório Nacional de Energia e Geologia, PT §
Simone Miyashiro	Instituto Biológico, BR
Tony Rogério de Lima Dadamos	SPR Consultoria Metrológica, BR
Vanessa Morgado	Universidade de Lisboa, PT

§ - Representante do Grupo GT5 – Metrologia em Química e Eurachem Portugal, da Comissão Setorial RELACRE



International Forum on
Metrology and Examining in Chemistry

Tradução realizada pelo

ForMEQ – Fórum Internacional para Metrologia e
Examinologia em Química (formeq.org)

Notas da tradução:

Esta tradução segue a sintaxe do Português dito do Brasil por forma a manter a consistência do texto. No entanto, as frases foram construídas de forma a tornar o texto fácil de entender por alguém familiarizado com o Português dito de Portugal usado pela comunidade lusófina excepto o Brasil. Sempre que são mencionados termos diferentes no Brasil e nos restantes países lusófonos, os dois termos são indicados no texto usando o separador “|” (e.g. o|la mensurand|mensuranda). Este critério evita sobrecarregar o texto com notas explicativas que dificultam o acompanhamento da mensagem que se pretende transmitir.

No caso de diferenças entre traduções, a versão em inglesa deste guia será a considerada.

Prefácio

O grupo de trabalho Eurachem/CITAC “Incerteza e rastreabilidade da medição” preparou este documento para completar uma sequência de orientações que visa promover a produção de resultados de medição rastreáveis a uma referência adequada e, apresentados com uma incerteza suficientemente baixa e confiável para o uso pretendido da medição. Estes recursos são essenciais para uma interpretação adequada do resultado de medição o que é discutido no guia Eurachem/CITAC “Utilização de informação da incerteza na avaliação de conformidade” (Ver Tradução ForMEQ).

Este documento discute como especificar uma incerteza máxima admissível, definida na terceira edição do Vocabulário Internacional de Metrologia como “incerteza alvo”, para verificar se a qualidade da medição quantificada pela incerteza de medição é adequada ao uso pretendido.

Este guia é aplicável às áreas analíticas nas quais a incerteza alvo não está especificada por um regulador ou cliente, ou se uma diferença mínima do parâmetro estudado no mesmo ou em diferentes itens deva ser detectado em trabalho de P&D ou I&D. Este guia discute como estabelecer a incerteza alvo no desenvolvimento de processos e em pesquisa ou investigação fundamental ou aplicada que utiliza informação sobre a menor diferença ou tendência de um sistema que deva ser distinguida de modo confiável.

Este guia também pode ser útil para as autoridades e partes interessadas que sintam a necessidade de definir ou melhorar critérios para a qualidade das medições. A especificação de valores alvo para as chamadas características de desempenho convencionais (precisão, veracidade, etc.) pode perder o controle de componentes importantes da incerteza incluídas em avaliações completas de incerteza.

O grupo de trabalho Eurachem/CITAC acredita que este documento preenche uma lacuna na lista atual de guias para medições em química e pode contribuir para garantir que as medições desempenham o seu papel na gestão de interesses sócio-econômicos e no desenvolvimento tecnológico e científico da sociedade.

1 Introdução

Todas as medições são realizadas com um objetivo que varia desde a avaliação da conformidade de um produto com uma especificação, à caracterização de um novo material. O cumprimento adequado deste objetivo depende da adequabilidade da incerteza de medição [1-4] para o uso pretendido. Por exemplo, a avaliação da conformidade de uma liga de ouro com uma especificação para o teor em ouro deve ser realizada com uma incerteza pequena tendo em conta o preço deste componente. A medição de glicose em sangue deve ser afetada por uma incerteza suficientemente pequena para permitir a detecção confiável de desvios em relação aos valores de glicose de uma população de indivíduos saudáveis. A caracterização de um meteorito deve ser realizada com uma incerteza pequena o suficiente para distinguir a sua composição da de outros minerais. Portanto, ao especificar os requisitos de medição, além de especificar as características de desempenho como recuperação, repetibilidade e tendência de erro de

justeza de medição, é também necessário especificar um valor alvo para a incerteza [5].

De acordo com a última edição do Vocabulário Internacional de Metrologia [1], o “limite superior” da incerteza “escolhida de acordo com o uso pretendido dos resultados de medição” é designado por “incerteza alvo”.

A decisão da adequabilidade de um procedimento de medição para o uso pretendido depende não só da incerteza de medição, mas também de outra informação, tal como a faixa de gama analítica e a recuperação não corrigida em algumas áreas analítica, ou o custo e a duração da análise.

Em algumas áreas analíticas, a especificação e/ou a legislação define a incerteza alvo requerida para avaliação de conformidade [6, 7]. Porém, em muitas áreas, realizam-se medições importantes sem este parâmetro estar especificado. O fato de se apresentar a incerteza com os resultados de medição não garante a sua adequabilidade ao uso pretendido.

2 Escopo e Âmbito

Este documento fornece orientações aos analistas, reguladores e outros utilizadores finais da informação analítica para estabelecer a incerteza alvo da medição.

A seção 4 indica as informações ou dados disponíveis para ajudar a estabelecer a incerteza alvo.

A seção 5 aborda o uso dessas informações para definir o valor alvo.

A seção 6 aborda como especificar a incerteza alvo em uma faixa de valores quantitativos quando inicialmente apenas está definido para alguns valores quantitativos.

A incerteza estimada pode variar devido à variabilidade da estimativa dos componentes

de incerteza e a seção 7 aborda como a incerteza da estimativa da incerteza pode afetar a decisão sobre a adequabilidade da medição para o uso pretendido. A seção 8 aborda como pode ser reduzida a incerteza se a incerteza estimada se revelar maior do que a incerteza alvo e a seção 9 descreve como usar a incerteza alvo como guia na validação do procedimento de medição sugerindo valores alvo para as características de desempenho específicas.

A seção 10 apresenta exemplos de especificação da incerteza alvo utilizando os diferentes tipos de informação e algoritmos apresentados nas seções anteriores.

A seção 3 (Terminologia) discute aspectos relevantes da terminologia utilizada neste guia.

3 Terminologia

Este documento usa a terminologia apresentada na edição mais recente do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) [1].

O VIM (consulte a entrada 2.6* [1]) define a incerteza alvo de medição como “Incerteza de medição especificada como um limite superior e decidida com base no uso pretendido dos resultados de medição”.

As medições são realizadas frequentemente para verificar se o valor do mensurando|da mensuranda (ver item 2.3[1]) está acima ou

abaixo de um valor máximo ou mínimo da grandeza permitido. O termo “limite de especificação” ou simplesmente “limite” será usado para qualquer um desses casos.

Neste documento, o termo genérico “grandeza” é preferido em vez de alguns exemplos específicos, como concentração, fração mássica, taxa de estogamento, pH, etc.

A interpretação e aplicação dos conceitos do VIM para medições em química é discutida num guia da Eurachem [2].

* Nota da tradução: Gralha da versão original, em vez de “2.6” deve ser “2.34”.

4 Selecionando componentes para definir a incerteza alvo de medição

Onde houver um limite máximo e/ou mínimo definido para o mensurando||a mensuranda, geralmente em legislação ou especificação técnica, tal documento deve ser verificado para se obter orientação sobre a magnitude aceitável da incerteza (seção 5.1.1). Estas informações também podem estar disponíveis em diretrizes e relatórios sobre a avaliação de conformidade com a legislação ou especificação. A origem de tais referências e relação com a legislação e especificações técnicas referidas deve ser verificada.

A incerteza alvo pode ser inferida a partir do intervalo de conformidade, definido por um limite mínimo e máximo (seção 5.1.2), ou pelo valor da grandeza, acima ou abaixo de um limite único, além do qual deve ocorrer uma baixa probabilidade de decisão errada sobre a conformidade (seção 5.1.4).

Em algumas áreas analíticas, são definidos valores-alvos para as características de desempenho da medição, tais como limite de detecção, precisão e recuperação média do analito. Nestes casos, se tais características de desempenho refletirem os efeitos aleatórios e sistemáticos mais relevantes que afetam as medições, elas podem ser convertidas numa incerteza alvo (seção 5.1.3). Esta incerteza alvo é um requisito adicional às características de desempenho definidas que tem a vantagem de resumir num parâmetro os requisitos para todas as fontes de incerteza, incluindo algumas que geralmente permanecem não verificadas,

pois não aparecem nas características de desempenho convencionais.

Quando não são definidos valores alvos para as características de desempenho relevantes, a incerteza alvo pode ser determinada a partir do modo como o desempenho da medição é avaliado a partir dos resultados dos ensaios de proficiência (seção 5.2.1) se a avaliação do desempenho for estimada considerando o uso pretendido da medição. Os resultados de estudos colaborativos ou de outras comparações interlaboratoriais podem ser usados para definir a incerteza alvo (seção 5.2.2) caso se conclua que o consenso entre os resultados é adequado para os propósitos da análise. Em alguns casos, pode valer a pena determinar a incerteza alvo a partir de um estudo dos benefícios econômicos||econômicos do controle de produtos ou processos com um procedimento de medição mais caro e com menor incerteza (seção 5.3)

Se uma tendência na composição de um sistema necessita ser estudada ou diferenças nos itens analisados têm que ser distinguidas, a alteração mínima do valor da grandeza a ser discriminada pode ser usada para definir a incerteza alvo (seção 5.4).

Em alguns casos, a incerteza alvo pode ser determinada considerando uma incerteza alvo definida para um problema tecnicamente semelhante ou relacionados em termos de decisão analítica (seção 5.5).

5 Usando informação existente para estimar a incerteza alvo

Esta seção detalha como usar os diferentes tipos de referências ou dados, descritos na seção 4, para estabelecer a incerteza alvo. A sequência de tipos de dados apresentados progride da fonte ideal da incerteza alvo para aqueles menos prováveis de serem harmonizados.

5.1 Legislação ou especificação de produto

Idealmente, a incerteza alvo é explicitamente definida em documentos de referência (seção 5.1.1). Noutros casos, este valor está implícito nos valores alvo de outras características de desempenho (seção 5.1.3) ou em limites de especificação (seções 5.1.2 e 5.1.4).

5.1.1 Definição de incerteza alvo

O caso ideal é quando a legislação ou uma especificação define a incerteza alvo. Infelizmente, isso raramente é o caso atualmente. Os exemplos atuais incluem:

- O Regulamento da Comissão CE 333/2007 [6] que define a incerteza padrão alvo (chamada “incerteza padrão máxima de medição”) para a determinação de Pb, Cd, Hg, estanho inorgânico, 3-MCPD e benzo(a)pireno em alimentos. A incerteza alvo é estabelecida em função do limite de detecção e do limite máximo especificado Q^{\max} , designado “concentração de interesse” na referida Regulação.
- A Diretiva 2008/50/EC sobre a qualidade de ar ambiente e um ar mais limpo na Europa [7] define a incerteza relativa expandida alvo para medições de parâmetros relevantes. A incerteza alvo é diferente para medições “fixas” e medições “indicativas”. Medições fixas são realizadas em zonas onde o risco de os poluentes excederem os limites é alto. Medições indicativas são realizadas para permitir a avaliação da distribuição geográfica dos poluentes.

Normalmente, a incerteza alvo é estabelecida para resultados de medição próximos ao limite da especificação.

5.1.2 Definição de intervalo de conformidade

Em alguns setores analíticos, o limite de especificação é definido sem instruções acerca da qualidade requerida para as medições efetuadas para avaliar a conformidade de um dado produto com esse limite.

Se for definido um limite de especificação máximo ou mínimo, deve ser avaliada a qualidade das medições próximas desse limite.

Se for definido um intervalo de conformidade (i.e. um limite de especificação mínimo e máximo), deve ser avaliado o desempenho de medições dentro e perto desse intervalo.

A incerteza alvo usada na avaliação de conformidade com um único limite de especificação (mínimo ou máximo) deve ser definida tendo em conta os critérios discutidos nas próximas seções.

Se for definido um intervalo de conformidade para o mensurando|| a mensuranda, como o teor de uma substância ativa num medicamento ou de um pesticida num produto agrofarmacêuticos, o analista pode inferir que a incerteza da medição deve ser suficientemente baixa para distinguir grandezas medidas dentro desse intervalo. Se o intervalo de conformidade for definido por um máximo Q^{\max} e um mínimo Q^{\min} , a incerteza expandida alvo, U^{tg} , deve ser, tipicamente, 8 vezes menor do que o intervalo de conformidade:

$$U^{tg} = \frac{Q^{\max} - Q^{\min}}{8} \quad (1)$$

O fator 8 é selecionado porque, teoricamente, permite a acomodação simultânea de quatro resultados de medição não sobrepostos relatados com incerteza expandida, considerada como a capacidade mínima de discriminação dentro desse intervalo. Um valor superior ou inferior a 8 origina uma avaliação de incerteza de medição que parece ser muito restritiva (subavaliada) ou muito flexível (sobreavaliada) para satisfazer o propósito analítico de um intervalo de conformidade.

5.1.3 Definição das características de desempenho da medição

Nalgumas legislações ou especificações técnicas, estão definidos os valores alvo para as características de desempenho de medições associadas a componentes de incerteza relevantes. O máximo limite de detecção e/ou de quantificação, a diferença máxima entre valores medidos duplicadas ou o máximo coeficiente de variação de resultados de medições duplicadas em diferentes condições de precisão, e a percentagem máxima de recuperação, são alguns exemplos.

Exemplo 1:

A AOAC publica as características de desempenho alvo de medições para uma extensa lista de analitos nos seus SMPR (“Standard Method Performance Requirements”) que são adequadas para a definição da incerteza alvo. Requisitos mais recentes incluem a incerteza alvo [8].

Ocasionalmente, as características de desempenho de medições são apresentadas usando uma terminologia diferente da apresentada no VIM [1] (Exemplo 2). Por esta razão, os analistas devem confirmar como é que os termos estão definidos nos documentos de referência antes de verificarem o desempenho das medições. Se estes documentos de referência não forem suficientemente claros acerca de detalhes relevantes, como as condições de precisão, deverão ser consultados outros documentos ou relatórios da aplicação destes documentos.

Exemplo 2:

A Diretiva 98/83/EC [9] para a qualidade da água potável define valores máximos para a “exactidão” mas esta não está definida de acordo com o VIM [1].

Se estiverem definidos valores alvo para as características de desempenho das medições que reflectem efeitos aleatórios e sistemáticos relevantes, estes podem ser usados para a definição da incerteza alvo. A incerteza alvo constitui um requisito adicional aos requisitos mandatórios estabelecidos em regulações ou especificações técnicas. A incerteza alvo

também permite avaliar se algum dos componentes de incerteza considerados insignificantes, pela regulação ou especificação técnica, o são de fato.

A Tabela 1 apresenta algumas características de desempenho de medição para as quais são ocasionalmente definidos valores alvos que podem ser usados para definir valores alvo de incerteza associada a efeitos aleatórios ou sistemáticos.

O limite de detecção alvo (LOD^{tg}) define o valor alvo para o desvio padrão de medições, s^{tg} , obtidas em condições estipuladas de precisão, entre o “valor zero” e o limite de quantificação (LOQ), onde a precisão é esperada ser aproximadamente constante. Neste intervalo, a precisão é expectavelmente aproximadamente constante. O valor alvo para o desvio padrão será $s^{tg} = LOD^{tg}/3$ ou $s^{tg} = LOD^{tg}/3,3$ dependendo da convenção usada para calcular LOD. O LOD pode ser estimado como 3 ou 3,3 vezes o desvio padrão de medições obtidas em condições de repetibilidade ou de precisão intermediária ou intermédia (desvio padrão da repetibilidade ou da precisão intermediária). A precisão alvo de medições perto do LOD aplica-se, pelo menos, até ao LOQ, dado que ambos os limites estão num intervalo estreito da grandeza medida.

O s^{tg} definido por um valor alvo de LOQ, LOQ^{tg} , ($s^{tg} = LOQ^{tg}/10$) é habitualmente aplicável entre LOD e $5LOQ$.

Se o LOD^{tg} e/ou LOQ^{tg} estiverem definidos para medições obtidas em condições de precisão intermediária, o desvio padrão resultante (s^{tg}) é adequado para quantificar efeitos aleatórios relevantes que afetam as medições. O desvio padrão obtido em condições de repetibilidade subestima os efeitos aleatórios observáveis em várias séries de medições.

Um documento publicado pela SANCO [14] propõe que quando o valor alvo para o desvio padrão estimado em condições de reprodutibilidade não está disponível, este pode ser tomado como 1,5 vezes maior do que o correspondente desvio padrão estimado em condições de repetibilidade. A seção 5.2.2 descreve o uso dos valores alvo do desvio padrão medido em condições de reprodutibilidade para estimar a incerteza alvo.

Para medições acima do LOQ, o coeficiente de variação alvo ou a amplitude alvo de medições duplicadas (Tabela 1) pode ser usada para estimar o desvio padrão alvo obtido em condições de precisão intermediária, s^{tg} . A incerteza padrão alvo de efeitos aleatórios relevantes, u_{ra}^{tg} , é estimada como s^{tg} (isto é, $u_{ra}^{tg} = s^{tg}$).

O erro médio admissível $|\bar{E}|^{tg}$, definido como a amplitude máxima entre a média de valores medidos replicados e o valor de referência obtido pela medição de um material de referência durante a validação de um procedimento analítico, pode ser usado para estimar a incerteza padrão alvo associada ao erro sistemático (bias) não corrigido, u_{sy}^{tg} ($u_{sy}^{tg} = |\bar{E}|^{tg}/l$), onde l depende da distribuição assumida para $|\bar{E}|^{tg}$. Esta fórmula é aplicável quando o erro sistemático é estimado usando um número elevado de medições de materiais de referência (Tabela 1).

A incerteza alvo combinada, u_c^{tg} , que reflete a combinação dos valores estimados dos componentes de incerteza aleatórios e sistemáticos (i.e. contribui para o erro sistemático, “bias”) é calculada usando a lei da propagação de incertezas:

$$u_c^{tg} = \sqrt{(u_{ra}^{tg})^2 + (u_{sy}^{tg})^2} \quad (5)$$

onde u_{ra}^{tg} pode ser estimada usando os valores alvo para o LOD, LOQ, coeficiente de variação ou amplitude de medições replicadas ou qualquer outro parâmetro que descreva o mesmo efeito. u_{sy}^{tg} pode ser estimada pelo erro médio admissível ou por outro parâmetro equivalente.

A comparação da incerteza alvo com a incerteza estimada do resultado da medição é discutida na seção 7.

Tabela 1: Características de desempenho da medição para as quais os valores-alvo definidos podem ser usados para a estimativa da incerteza alvo.

Característica de desempenho da Medição	Descrição
Limite de detecção (LOD)	<p>O limite de detecção (LOD) pode ser estimado em condições de repetibilidade ou de precisão intermediária. Para métodos instrumentais de análise que requerem calibração diária da instrumentação, o LOD estimado em condições de repetibilidade é aplicável apenas às análises diárias. O LOD estimado a partir da precisão de medições de diferentes calibrações pode ser aplicável a uma escala de tempo maior. Nestas concentrações, o desvio padrão relativo da medição é de 33 % ou 30 %, se o LOD for calculado multiplicando o desvio padrão da medição por 3 ou 3,3, respectivamente [10]. Como a precisão é constante numa faixa estreita de concentrações, o desvio padrão das medições no LOD pode ser usado para estimar a precisão entre o “valor zero” e o limite de quantificação (LOQ) (aproximadamente 3 ou 3,3 vezes maior que o LOD). Raramente a incerteza dos efeitos sistemáticos é importante para medições próximas do LOD (ou seja, entre o “zero” e duas vezes o LOD: [0; 2LOD]).</p> <p>O desvio padrão utilizado nos cálculos de LOD é $LOD/3$ ou $LOD/3,3$ dependendo da convenção usada para estimar o LOD.</p> <p>Portanto, se um LOD alvo, LOD^{tg}, for definido, o desvio padrão alvo para a precisão, s^{tg}, nas condições de precisão especificadas na estimativa de LOD é:</p> $s^{tg} = \frac{LOD^{tg}}{3} \text{ ou } s^{tg} = \frac{LOD^{tg}}{3,3} \quad (2)$ <p>dependendo de como o LOD é calculado.</p>

Limite de Quantificação (LOQ)	<p>O cálculo do limite de quantificação (LOQ) é semelhante ao realizado para estimar o LOD, em que o fator multiplicador do desvio padrão é 10 em vez de 3 ou 3,3. Nestas concentrações, os efeitos sistemáticos podem ser relevantes.</p> <p>O desvio padrão obtido nas mesmas condições de precisão utilizadas na estimativa do LOQ é $LOQ/10$. Normalmente, o desvio padrão estimado pode ser aplicado entre o LOD e duas a cinco vezes o LOQ.</p> <p>À semelhança da Eq. (2), se um LOQ alvo, LOQ^{tg}, for definido:</p> $s^{tg} = \frac{LOQ^{tg}}{10} \quad (3)$ <p>em que s^{tg} é a precisão alvo nas condições especificadas na definição do LOQ^{tg}.</p>
Amplitude das medições replicadas	<p>Sempre que uma amplitude alvo é definida para os resultados de medições duplicadas, o nível de confiança e as condições de precisão usadas devem ser verificados. Se o nível de confiança não for reportado, deve ser assumido um valor de 95 %. Como os limites de repetibilidade ou precisão intermediária, estimados para um nível de confiança de 95 %, são 2,8 vezes maiores do que o desvio padrão das medições nas mesmas condições de precisão, a amplitude alvo pode ser convertida em um desvio padrão alvo dividindo-o por 2,8.</p> <p>Se o valor da amplitude alvo for definido para um número de resultados replicados (n) superior a dois, ou seja $n > 2$, os fatores multiplicativos usados para estimar a amplitude crítica a partir da estimativa de precisão devem ser usados para calcular a precisão considerando a amplitude alvo definida [11].</p>
Coeficiente de variação	<p>Se um coeficiente de variação alvo for definido sem especificar as condições de precisão consideradas (normalmente repetibilidade ou precisão intermediária), assume-se a informação mais relevante, ou seja, que tal coeficiente de variação é oriundo de uma condição de precisão intermediária. Muitas referências às características de desempenho da medição não usam a terminologia das edições do VIM mais recentes ou mesmo anteriores, exigindo uma verificação cuidadosa do significado dos termos. Nas edições anteriores do VIM, o termo reprodutibilidade era usado para o conceito designado como precisão intermediária. De acordo com a última edição do VIM [1], reprodutibilidade refere-se à concordância de resultados, do mesmo mensurando da mesma mensuranda, obtidos de diferentes laboratórios, usando os mesmos ou diferentes procedimentos de medição.</p> <p>Alguns documentos definem requisitos de precisão como um valor alvo para o dobro do desvio padrão dos resultados estimados sob condições definidas [9].</p> <p>O desvio padrão da repetibilidade reflete apenas efeitos aleatórios sob condições ambientais e operacionais específicas (isto é, para uma combinação de analista/equipamento), e a precisão intermediária não refletirá efeitos sistemáticos relevantes em algumas medições, como o chamado tendência/erro de justeza de medição do laboratório ou do método [12].</p>

Erro Máximo Admissível

Algumas referências definem o erro sistemático máximo admissível que afetas as medições. Frequentemente, são definidos erros relativos máximos e mínimos admissíveis. Os erros relativos são geralmente expressos por meio de recuperações (ou seja, pela razão entre o valor estimado e esperado).

Em algumas áreas analíticas, valores admissíveis de recuperações únicas e médias são definidos para diferentes situações [13]. As recuperações admissíveis para ensaios únicos são definidas para verificar a qualidade das medições de um lote de amostras controladas através da análise de um único ensaio de recuperação. A recuperação média admissível é usada, durante a validação do procedimento de medição, para verificar se a tendência||o erro de justeza de medição é aceitável. Os intervalos de erro permitidos são mais amplos para ensaios de recuperação únicos do que para ensaios de recuperação médios.

Como o erro médio é uma estimativa da tendência||do erro de justeza de medição, ele pode ser usado para quantificar, de forma aproximada, a componente de incerteza da tendência||do erro de justeza de medição. Se forem definidos erros médios máximo (\bar{E}_{Max}) e mínimo (\bar{E}_{Min}) acima e abaixo de um valor nulo ou médio, a incerteza padrão da tendência||do erro de justeza de medição não corrigido pode ser calculado reduzindo o nível de confiança de metade da amplitude do erro $((\bar{E}_{Max} - \bar{E}_{Min})/2)$ através de divisão por um fator adequado dependendo da distribuição selecionada da amplitude. Se for considerada uma distribuição triangular ou retangular com nível de confiança de 100 %, os fatores $\sqrt{3}$ ou $\sqrt{6}$ † devem ser usados, respectivamente. A distribuição triangular é preferível sempre que se espera que o erro médio seja mais provável no meio de intervalo $[\bar{E}_{Min}; \bar{E}_{Max}]$. A Equação 4 fornece uma estimativa da incerteza padrão alvo da tendência||do erro de justeza de medição, u_{sy}^{tg} , em medições não corrigidas considerando o erro médio:

$$u_{sy}^{tg} = \frac{\bar{E}_{Max} - \bar{E}_{Min}}{2\sqrt{6}} \quad (4)$$

† Nota da tradução: Gralha da versão original, em vez de “ $\sqrt{3}$ ou $\sqrt{6}$ ” deve ser “ $\sqrt{6}$ ou $\sqrt{3}$ ”.

5.1.4 Risco de decisão definido

Tal como foi referido na Introdução, um motivo importante para definir uma incerteza alvo é o uso da incerteza na avaliação da conformidade, tal como descrito em detalhe na referência [15]. A chave para a avaliação da conformidade é o conceito de "Regras de decisão". Estas regras determinam a aceitação ou rejeição de um produto com base no valor da grandeza medida, na sua incerteza e no limite ou limites de especificação, tendo em conta o nível aceitável de probabilidade de tomar uma decisão errada. Com base nas regras de decisão é determinada uma "zona de aceitação" e uma "zona de rejeição" de modo que, se o valor da grandeza medida estiver na zona de aceitação o produto seja declarado conforme e se estiver na zona de rejeição seja declarado não conforme. Na prática, o efeito da aplicação da regra de decisão é o de aumentar ou diminuir o limite, Q , num valor ku definido como banda de guarda. O valor de k e o facto da banda de guarda ser adicionada ou subtraída de Q depende da regra de decisão escolhida. O valor alvo para a incerteza padrão u é então escolhido com base no que é considerado um valor aceitável para a banda de guarda.

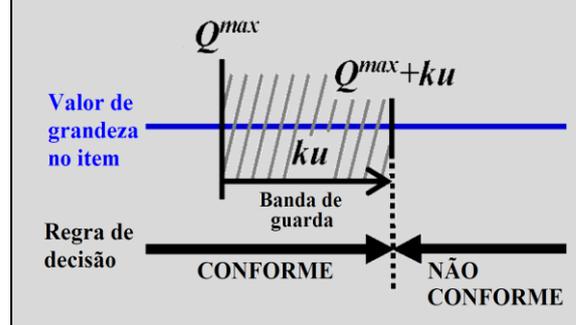
Por exemplo, ao avaliar a conformidade com um limite máximo, Q^{max} , onde a regra de decisão exige uma alta probabilidade de que o limite seja excedido antes de se declarar não conformidade, a banda de guarda é adicionada ao Q^{max} . Isso significa que um valor de medição tão grande quanto $(Q^{max} + ku)$ levará a uma declaração de conformidade [15] e um valor alvo para u deve ser escolhido para que seja considerado aceitável (Figura 1).

Se for definido um valor de grandeza, q^{max} , no item analisado maior que Q^{max} , acima do qual um item deve ser declarado corretamente como não conforme com uma probabilidade maior que P_1 , ele pode ser usado para definir a incerteza alvo.

Será discutido de seguida um cenário específico de controle do risco de aceitação de um item em que a decisão de conformidade é tomada a partir do valor medido numa amostra de laboratório sem considerar a representatividade do valor considerando o alvo da amostragem. Na maioria dos regulamentos, a decisão de conformidade é tomada a partir do resultado de uma medição numa amostra de laboratório coletada seguindo

um procedimento regulamentado e, portanto, não é questionada a incerteza da amostragem ou a representatividade da amostra. Se a medição visa inferir acerca da composição de uma população amostrada, a incerteza alvo deve incluir a incerteza de amostragem e pós-amostragem.

Figura 1: Critério de decisão de conformidade do valor de grandeza de um item com uma grandeza máxima, Q^{max} , em que uma "banda de guarda" garante que há uma baixa probabilidade de decidir incorretamente a não conformidade.



Por exemplo, quando as seguintes condições de decisão da conformidade do produto são aplicáveis (C1 a C4):

C1) Distribuição de medição: Os valores atribuíveis ao mensurando||à mensuranda Q , derivados do valor de grandeza medido q , têm aproximadamente uma distribuição normal.

C2) Um limite máximo, Q^{max} , é definido.

C3) Regra de decisão: o produto é considerado não conforme se houver, pelo menos, uma elevada probabilidade P_1 do valor de Q exceder Q^{max} , i.e., se o valor da grandeza medida, q , menos um múltiplo adequado da sua incerteza padrão, ku , estiver acima de Q^{max} (i.e., $(q - ku) > Q^{max}$). O fator multiplicativo, k , da incerteza padrão, u , será tipicamente o *t-Student* unilateral, t_1 , para o nível de confiança P_1 e graus de liberdade de u [15]. O valor ku é a banda de guarda para a avaliação de conformidade, e o valor máximo de u deve ser especificado para manter a dimensão da banda de guarda num nível aceitável.

C4) Risco de decisão: Uma forma de definir implicitamente um valor máximo de u , é estabelecer um limite para o valor máximo da

grandeza medida, q^{max} , que seja aceitável para que a amostra seja declarada conforme, ex., $q^{max} = Q^{max}(1 + x)$. Ao definir o valor de x , deve-se ter em mente que, para um valor de grandeza medido de $Q^{max}(1 + x)$, há uma probabilidade de 50 % de o valor de Q exceder este valor e uma probabilidade de $(1 - P_1)$ de exceder $Q^{max}(1 + 2x)$.

Nesse caso, u^{tg} é estimado pela seguinte equação:

$$u^{tg} = \frac{q^{max} - Q^{max}}{t_1} \quad (6)$$

Se um limite mínimo, Q^{min} , for definido, a regra de decisão é equivalente a C3 para valores inferiores a Q^{min} (i.e., $(q + ku) < Q^{min}$) e um valor máximo de u é determinado implicitamente de forma semelhante, estimando u^{tg} pela Eq. (7):

$$u^{tg} = \frac{Q^{min} - q^{min}}{t_1} \quad (7)$$

onde q^{min} é o valor mínimo aceitável de grandeza medida para a amostra ser declarada conforme.

5.2 Critério de proficiência ou concordância

Se os documentos de referência do(s) limite(s) de especificação do mensurando da mensuranda não definirem os requisitos de qualidade da medição, essas informações podem ser deduzidas com base na avaliação das medições em ensaios de aptidão (5.2.1) ou a partir da dispersão de resultados de diferentes laboratórios quando esta é adequada para avaliar a concordância de tais resultados (5.2.2).

5.2.1 Ensaios de proficiência

Na maioria das áreas analíticas, o desempenho nos ensaios de proficiência é avaliado com base no cálculo do z-score, z , estimado a partir do quociente entre o erro de medição e um desvio padrão definido:

$$z = \frac{x_i - X_{Ref}}{\sigma} \quad (8)$$

onde x_i é o valor reportado pelo laboratório, X_{Ref} é o valor de referência e σ é o desvio padrão definido para esta avaliação. Quando σ é definido pelo promotor do ensaio de proficiência para avaliar se os métodos em estudo são adequados para o uso pretendido, este pode ser usado para definir a incerteza padrão alvo ($u_c^{tg} = \sigma$). Para a análise de componentes majoritários/maioritários de água de consumo humano, geralmente é usado um σ de 7,5 % a 10 % do X_{Ref} [16, 17]. Para monitorização de resíduos de pesticidas em gêneros/alimentos na Europa, σ é 25 % do valor de referência X_{Ref} [13].

5.2.2 Reprodutibilidade de medição

Sempre que a reprodutibilidade de medição, s_R , ou limite de reprodutibilidade, R (onde $R = 2,83s_R$) [11], estiver disponível num procedimento normalizado ou no relatório de uma comparação interlaboratorial para um método em particular aceito como adequado para a finalidade a que se destina, o s_R pode ser usado para definir a incerteza padrão alvo para um valor de grandeza específico.

Estes dados experimentais podem ser convertidos num valor de desempenho alvo se o s_R estimado for considerado adequado para a avaliação da concordância de resultados de vários laboratórios (ex., através do cálculo do limite de reprodutibilidade). Se o s_R for obtido a partir de um estudo colaborativo onde a concordância entre os valores de grandeza medidos são aceitáveis, o s_R poderá ser usado diretamente na definição da u_c^{tg} ($u_c^{tg} = s_R$). No entanto, se a s_R for estimada a partir de resultados de laboratórios para os quais se conclua que existe uma grave falta de concordância entre os resultados, essas informações interlaboratoriais não serão adequadas para definir a u_c^{tg} .

As condições sob as quais o estudo de reprodutibilidade foi realizado devem ser avaliadas de modo a determinar se fontes de incerteza adicionais devem ser consideradas para estimar a u_c^{tg} . Em alguns casos, a reprodutibilidade é estimada para as últimas etapas do processo de medição e deve ser realizada uma avaliação da incerteza das etapas pré-analíticas relevantes e/ou etapas analíticas iniciais.

Para medições racionais[‡] em que o erro atribuído ao princípio físico-químico do procedimento, δ , pode ser significativo, se s_R não for estimado a partir de uma diversidade adequada de procedimentos de medição[§], um erro alvo, δ^{tg} , deve ser considerado no cálculo de u^{tg} . Nesse caso, s_R e o erro, δ^{tg} devem ser combinados de acordo com a Eq. (9) [18]:

$$u^{tg} = \sqrt{s_R^2 + (\delta^{tg}/l)^2} \quad (9)$$

onde l é $\sqrt{3}$ ou $\sqrt{6}$ assumindo que δ^{tg} tem uma distribuição retangular ou triangular a nível de confiança de 100 %. Esta equação não é adequada para definir valores de desempenho-alvo se a dispersão observada dos resultados dos laboratórios for considerada demasiado elevada para o objetivo habitual das medições.

No setor alimentar, a equação de Horwitz [19] ou a equação de Horwitz modificada [20] é usada para definir a reprodutibilidade alvo, s_R^{tg} , para a análise de componentes vestigiais ou majoritários||maioritários, inorgânicos ou orgânicos. Portanto, essa relação também pode ser usada para definir a incerteza alvo. No entanto, como a equação de Horwitz é um modelo preditivo de reprodutibilidade, que tem em consideração a fração mássica do analito, a adequabilidade da incerteza alvo para a finalidade pretendida das medições deve ser verificada.

5.3 Estudos de custo/benefício

Fearn et al. [21] discutiram o uso de modelos de variação do custo da medição com incertezas, do impacto econômico||económico de decisões erradas das medições e da

distribuição de probabilidade da grandeza medida nos itens estudados, para seleccionar condições de medição capazes de minimizar o custo total do controle realizado. No entanto, essa abordagem é difícil nos casos em que o impacto econômico||económico da medição é difícil de quantificar ou modelar.

5.4 Magnitude das tendências estudadas

Muitas medições importantes são realizadas para determinar uma tendência, para distinguir itens com origens diferentes, ou quando não existe ou existe pouca informação sobre a composição do item analisado. O monitoramento da diminuição de um contaminante na água de um rio, o estudo da distribuição de um medicamento em diferentes órgãos de cobaias animais e a determinação da composição de um meteorito, são apenas alguns exemplos. Nestes casos, a qualidade da medição deve ser adequada para detectar tendências ou diferenças significativas dos itens a serem analisados. A incerteza padrão de medição deve ser, pelo menos, 4 vezes menor que as tendências ou as diferenças que devem ser detectadas||detetadas (consulte o próximo parágrafo para dedução deste fator) (Exemplo 3).

O múltiplo de 4 é utilizado para verificar a compatibilidade de resultados de medições a um nível de confiança de 99 % [1]. Geralmente, estas avaliações são realizadas para um nível de confiança de 99 % para garantir um erro tipo I (probabilidade de rejeição de uma equivalência verdadeira) de apenas 1 %.

Por outro lado, a determinação de ouro extraível em água-régia de uma amostra de minério, usando o procedimento A, estima uma grandeza empírica que depende das proporções relativas da porção||toma analítica, da mistura ácida, e das condições de temperatura definidas no procedimento A. O procedimento A define a grandeza medida.

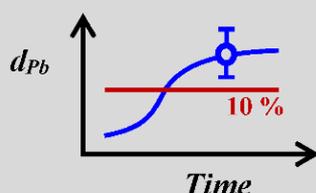
[§] De acordo com o VIM [1], a reprodutibilidade da medição refere-se à concordância de resultados de diferentes laboratórios que usam o mesmo ou diferentes procedimentos de medição para determinar o mesmo mensurando||a mesma mensuranda.

[‡] As medições racionais são medições do mensurando||da mensuranda (mensurando||mensuranda racional) definidas independentemente do procedimento de medição usado. Por outro lado, medições empíricas ou definidas operacionalmente são medições de mensurandos||mensurandas (mensurandos espíricos||mensurandas empíricas) definidas considerando um procedimento de medição específico.

A determinação do ouro total numa amostra de minério é um exemplo de uma medição racional visto que diferentes procedimentos podem ser usados para medir a mesma grandeza. Diferentes procedimentos de preparação das amostras podem ser realizados antes da etapa de quantificação.

Exemplo 3:

Se for necessário a detecção de mais de 10 % de diminuição de chumbo (d_{pb}) em um solo contaminado, o procedimento de medição deve ser desenvolvido para garantir o cálculo da taxa de diminuição com uma incerteza padrão não superior a 2,4 % (Exemplo: 2,4 % = 10 %/4,2).



Para dois resultados de medição [$(x_A \pm k_A \cdot u_A)$ e $(x_B \pm k_B \cdot u_B)$], onde x_i , k_i e u_i são o valor da grandeza medida, o fator de abrangência|cobertura e a incerteza padrão de medição i ($i = A$ ou B)], a incerteza padrão, u_d , da diferença ($x_A - x_B$) é:

$$u_d = \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (10)$$

Para que a diferença seja significativa com um nível de confiança de 99 %:

$$\rho_{AB} = |x_A - x_B| > t_d \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2} \quad (11)$$

onde ρ_{AB} é a amplitude de valores e t_d é o valor crítico de t de Student para um nível de confiança de 99 % e os graus de liberdade associados a u_d .

Se x_A e x_B são estimados com um elevado número de graus de liberdade, k_d^{**} é aproximadamente 3. Supondo que u_A e u_B sejam iguais ($u_A = u_B = u$), já que x_A e x_B são semelhantes, os resultados das medições não são metrologicamente compatíveis e, portanto, podem representar valores de grandeza diferentes, se a seguinte condição for válida:

$$\rho_{AB} > 3\sqrt{2}u \quad (12)$$

Portanto, a incerteza padrão alvo, u^{lg} , necessária para distinguir uma amplitude mínima, ρ^{min} , entre x_A e x_B , é $(\rho^{min}/3\sqrt{2})$; ou seja, u deve ser pelo menos $(3\sqrt{2} = 4,2)$ vezes menor que ρ^{min} para distinguir essa amplitude mínima.

Caso u_d esteja associado a um baixo número de graus de liberdade, k_d^{**} deve ser ajustado em conformidade.

Se alguns efeitos sistemáticos que afetam a determinação de x_A e x_B são conhecidos como os mesmos, eles não devem ser incluídos na estimativa de u_d . Por exemplo, se a determinação do teor de chumbo em um solo antes e depois de um tratamento for realizada no mesmo laboratório e usando a mesma calibração, alguns efeitos sistemáticos que afetam x_A e x_B individualmente não afetam ρ_{AB} . Nesse caso, em vez de se combinar u_A e u_B usando a Eq. (10), é preferível avaliar a função ρ_{AB} com todas as suas variáveis compartilhadas e independentes (Exemplo 4). Métodos numéricos para combinar componentes de incerteza, como os métodos de Kragten e Monte Carlo [4], são particularmente úteis nessas situações complexas.

Exemplo 4:

Se a mesma curva de calibração for usada para medir espectrofotometricamente a Demanda|Carência Química de Oxigênio (DQO|CQO) de uma água residual antes e após um tratamento específico, e as duas soluções de amostra forem diluídas para serem medidas em uma faixa de concentração semelhante, o erro sistemático associado à curva de calibração será cancelado na estimativa de tendência do valor de DQO|CQO.

** Nota da tradução: Gralha da versão original, em vez de " k_d " deve ser " t_d ".

5.5 Informações de um escopolâmbito diferente

Em muitas medições analíticas não estão disponíveis os valores alvo das características de desempenho da medição, e não são promovidos testes de proficiência ou outras comparações laboratoriais com regularidade. Nestes casos, a incerteza alvo pode ser definida considerando valores alvo das características de desempenho de medições com objetivos semelhantes ou relacionados.

Os limites de especificação e as incertezas alvo de medição são definidos tendo em conta a utilização da grandeza medida, que pode variar desde a gestão da saúde individual ou pública, até à gestão de interesses financeiros. Se for identificada similaridade entre aplicações, a incerteza alvo estabelecida para uma combinação "analito/matriz/objetivo de medição" pode ser usada para definir a incerteza alvo de outros problemas analíticos. Esta extrapolação é mais fácil quanto mais similares forem os problemas analíticos.

Quando se observa uma nítida diferença nos requisitos de controle|controlo de duas grandezas, esta informação pode ser usada para justificar uma determinada proporção entre as respetivas incertezas alvo de medição (Exemplos 5 e 6).

Exemplo 5:

A incerteza alvo associada à quantificação de ouro em ligas de ouro puro, deve ser menor do que a definida para a análise de ouro em produtos de mineração.

Exemplo 6:

A incerteza alvo de medições de chumbo em água para consumo humano deve ser menor do que a associada a medições de chumbo em águas residuais.

Esta extrapolação é menos óbvia, mas também possível, se forem estudados parâmetros diferentes (Exemplo 7).

Exemplo 7:

A incerteza alvo de medições de contaminantes em aerossóis atmosféricos, tal como chumbo total, deve ser menor do que a incerteza alvo da medição de sulfato na fração solúvel em água dos aerossóis, utilizada para identificar a sua origem antropogênica|antropogénica ou natural [22].

A incerteza alvo também pode ser transferida dentro do mesmo setor analítico. Geralmente estes valores variam dos componentes principais para os menos relevantes em termos de composição. Em alguns casos, as incertezas alvo de medição de parâmetros orgânicos são superiores às dos parâmetros inorgânicos devido a limitações analíticas.

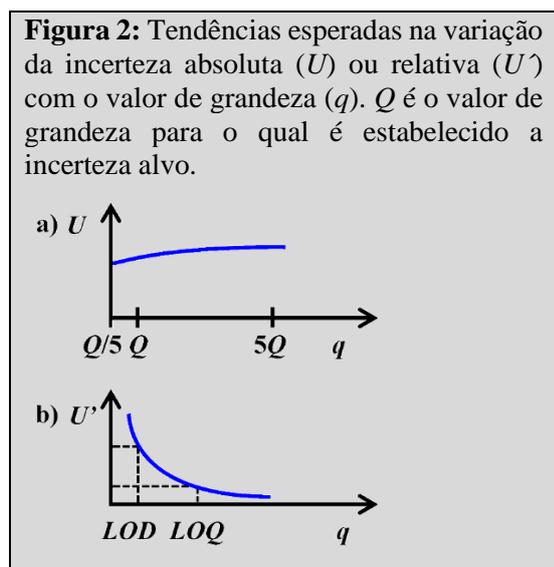
Qualquer uso da incerteza alvo de outro âmbito analítico deve ser claramente justificado. Deve-se evitar a extrapolação consecutiva da incerteza alvo, entre vários problemas analíticos, porque a sua harmonização tende a tornar-se mais difícil.

Nalguns casos a definição da incerteza alvo deve ter em conta a necessidade de garantir a sua aceitação, por um indivíduo ou comunidade, e a exequibilidade da incerteza alvo considerando o estado da arte dos procedimentos de medição. Os indivíduos sem formação analítica ou metrológica no campo específico de medição tendem a solicitar uma incerteza irrealisticamente baixa. Nestes casos, o analista deve elucidar por que razão a incerteza alvo proposta é adequada.

6 Variação da incerteza alvo com o valor da grandeza

Se a incerteza alvo é, ou pode ser, definida apenas para alguns valores da grandeza e o desempenho da medição deve ser verificado num intervalo de valores da grandeza, a variação esperada da incerteza com o valor da grandeza pode ser usada, juntamente com a u^{tg} estabelecida para alguns valores da grandeza, para definir u^{tg} em todo o intervalo.

A incerteza, U , tende a aumentar ligeiramente com o valor de grandeza, sendo aproximadamente constante em intervalos estreitos da grandeza. Para simplificação, em muitos casos, pode-se assumir que a incerteza é constante entre cinco vezes menos ($Q/5$) a cinco vezes mais ($5Q$) um valor de grandeza Q (ou seja, de $Q/5$ a $5Q$) (Figura 2a).

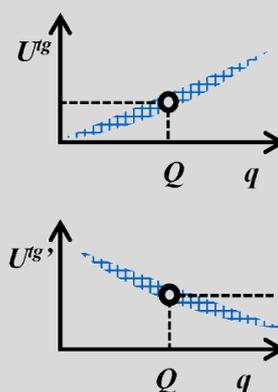


A incerteza relativa, U' , diminui à medida que o valor da grandeza aumenta, sendo esta redução pronunciada desde o LOD até cerca de $2LOQ$. Acima de $2LOQ$, a incerteza relativa tende a ser aproximadamente constante (Figura 2b).

Estas tendências frequentes [22-23] sugerem que uma incerteza relativa alvo estabelecida para um valor de grandeza é exequível acima desse nível e que uma incerteza alvo é aplicável até cinco vezes abaixo desse nível (Exemplo 8). Em muitos casos, a incerteza alvo pode até ser aplicada mais abaixo, uma vez que a incerteza tende a diminuir com a diminuição do valor de grandeza.

Exemplo 8:

Se a incerteza alvo é definida para o valor de grandeza Q , a mesma incerteza alvo pode ser usada abaixo de Q e a respectiva incerteza relativa alvo pode ser usada acima de Q :



onde representa a tendência esperada de U ou U' com o valor da grandeza.

Uma vez que a incerteza alvo é particularmente importante no limite de especificação, qualquer extrapolação para este valor crítico deve envolver uma avaliação da adequabilidade da incerteza alvo.

7 Comparação da incerteza estimada com a incerteza alvo

Em princípio, a incerteza deve ser menor que o valor alvo, mas se a incerteza alvo não for definida em um regulamento ou especificação, uma tolerância adicional de 20 % a 30 % pode ser considerada para considerar a variabilidade da estimativa da incerteza. O GUM [3] discute que os analistas devem estar cientes da variabilidade da estimativa da incerteza, ilustrando-o com a variabilidade da estimativa

do desvio padrão de uma população considerando a um pequeno número de valores (parágrafo E.4.3 em [3]).

A tolerância de 20 % a 30 % é definida considerando os graus de liberdade usuais de incertezas padrão de medições em química e modelos de sua variabilidade.

8 Otimização da incerteza de medição

Quando a comparação com a incerteza alvo provar que a medição não é adequada para o uso pretendido, a incerteza de medição deve ser reduzida. A incerteza de medição pode ser reduzida se os componentes relevantes da incerteza puderem ser minimizados. A chamada abordagem “bottom-up” [12] de avaliação da incerteza produz modelos mais adequados para essa otimização, onde podem ser estabelecidas relações diretas entre

melhorias nas etapas ou efeitos analíticos e a redução da incerteza global. Sempre que essas informações não estiverem disponíveis e/ou alterações no procedimento de medição ou nos materiais de referência utilizados não reduzam a incerteza em um nível adequado, se o componente de precisão for significativo, o analista poderá reduzir a incerteza através da reportação da média das medições replicadas das amostras.

9 Usando a incerteza alvo para guiar a validação

A incerteza alvo definida pode ser usada para guiar a validação do procedimento de medição, sugerindo valores alvo para as diversas características de desempenho determinadas antes da avaliação da incerteza como repetibilidade, precisão intermediária, limite de quantificação ou recuperação média. Os algoritmos utilizados para converter esses dados de desempenho num componente de incerteza devem ser usados nesta avaliação (Tabela 1).

Normalmente, a validação interna ou verificação de um procedimento envolve a avaliação da repetibilidade, precisão intermediária, veracidade|justeza, linearidade, limite de quantificação e incerteza.

O desvio padrão de repetibilidade não deve ser maior do que 1/5 a 1/3 da incerteza padrão alvo para permitir a contribuição esperada dos outros componentes de incerteza.

O desvio padrão de precisão intermediária, um componente de incerteza importante na maioria das medições em química, não deve ser maior do que 1/3 a metade [24] da incerteza padrão alvo.

A incerteza alvo pode orientar a definição do limite de quantificação se este limite for estimado em condições de precisão intermediária. Uma vez que o coeficiente de variação ao LOQ é de 10 % [25], o valor de grandeza onde essa precisão é esperada deve corresponder ao LOQ. Supondo que a precisão intermediária ao quadrado constitui metade do quadrado da incerteza padrão, a incerteza padrão relativa esperada ao LOQ é de 14 % ($0,14 = \sqrt{(0,1)^2 + (0,1)^2}$). Assim, os modelos preditivos da incerteza próxima ao LOQ podem ser usados para definir o valor alvo para o limite (Exemplo 9).

Os testes de veracidade|justeza de medição envolvem a determinação de erro de medição (ou seja, valor da grandeza medido menos um valor de grandeza de referência). Ao contrário da veracidade|justeza, o erro é uma propriedade quantitativa. O erro observado durante a avaliação da linearidade de medição ou durante a análise de um material de referência não deve ser maior do que a metade da incerteza padrão alvo. Os critérios para os erros observados parecem ser menos rigorosos do que para a precisão, mas refletem como esse componente contribui para a incerteza (Tabela 1).

Exemplo 9:

Para a determinação da demanda|carência química de oxigênio em águas residuais para verificar o cumprimento da Diretiva 91/271/CEE, é definida uma incerteza padrão relativa alvo de 10 % [23] para o limite de 125 mg L⁻¹ [26]. Portanto, a 125 mg L⁻¹ a incerteza padrão alvo é de 12,5 mg L⁻¹. Uma vez que a incerteza deve ser aproximadamente constante entre 25 mg L⁻¹ e 625 mg L⁻¹ (ou seja, cinco vezes menos e mais que 125 mg L⁻¹), a u' é de 14 % a 89 mg L⁻¹ ($0,14 = 12,5/89$). Assim, o valor máximo para o limite de quantificação seria de 89 mg L⁻¹.

Os critérios apresentados para as diversas características de desempenho devem ser apenas indicativos uma vez que a menor magnitude de um efeito pode permitir uma avaliação mais flexível de outros.

10 Exemplos

As seções seguintes apresentam exemplos da definição da incerteza alvo de medição em cenários descritos anteriormente.

10.1 Definição de intervalo de conformidade

Na União Europeia, a qualidade de água balnear corrente ou estática, doce ou salgada, está regulamentada pela Diretiva 76/160/CEE [27] usada nos programas nacionais de monitoramento. Esta legislação estabelece limites para parâmetros microbiológicos e físico-químicos, e alguns poluentes. O pH da água balnear deve estar entre 6-9, mas existem disposições que permitem exceder esses limites em determinadas situações. Portanto, a determinação do pH na água balnear deve ser capaz de distinguir valores de pH dentro deste intervalo. De acordo com a metodologia proposta na seção 5.1.2, a incerteza expandida deve ser menor ou igual a $[(9-6)/8] = 0,38$ unidades de pH ($U^{tg} = 0,38$). Este desempenho é facilmente alcançável por determinações potenciométricas com um eletrodo de vidro combinado.

10.2 Definição das características de desempenho da medição

Na União Europeia, o monitoramento da qualidade da água potável deve basear-se em medições realizadas por procedimentos que cumprem requisitos apresentados na Diretiva do Conselho 98/83/CE [9]. Esta diretiva estabelece valores máximos para o "Limite de detecção", "Exactidão" e "Precisão" definidos de forma diferente da última edição do VIM [1]. Esses valores máximos definidos para as características de desempenho são múltiplos do "valor paramétrico", ou seja, do limite máximo do parâmetro na água.

Na Diretiva 98/83/CE, a "exactidão" é definida como a diferença entre o valor médio estimado a partir de um grande número de medições repetidas e o valor convencionalizado como verdadeiro que não sendo conhecido requer alguma interpretação. A precisão φ é "o dobro do desvio padrão relativo" das medições realizadas "dentro e entre o lote". Usando terminologia VIM [1], a "exactidão" está

relacionada com o erro de medição τ (ou seja, valor da grandeza medido menos um valor de grandeza de referência) e a "precisão" é o dobro do desvio padrão de repetibilidade ou precisão intermediária.

Para Cd em água potável, o valor paramétrico (ou seja, o limite superior) é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, e τ e φ são $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($\tau = \varphi = 10 \% \cdot 5 \mu\text{g L}^{-1}$).

De acordo com Eq.(5):

$$\begin{aligned} u_c^{tg} &= \sqrt{(u_{ra}^{tg})^2 + (u_{sy}^{tg})^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{\tau}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2} = \quad (13) \\ &= 0.32 \mu\text{g L}^{-1} \end{aligned}$$

Se, por exemplo, a incerteza padrão de medição, u , for $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$, a medida não atende a esse requisito, que se soma ao requisito de desempenho obrigatório estabelecido pela Diretiva. De fato, se u é maior do que u_c^{tg} , pelo menos um dos requisitos de desempenho da legislação não foi alcançado. No entanto, se os resultados quantitativos do Cd forem tomados como a média de duas duplicatas realizadas por dois analistas, a $u_{(média)}$ torna-se menor do que u_c^{tg} ($u_{(média)} = 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$) (ver seção 8). A reportação de médias de valores de medições duplicadas de dois analistas torna adequada a precisão do valor final considerando o critério de desempenho especificado na Diretiva. Neste caso, pode-se decidir que o não cumprimento do teor de cádmio na água potável, de acordo com a Diretiva 98/83/CE, deve basear-se na média de medições duplicadas realizadas por dois analistas.

10.3 Risco de decisão definido

Sabe-se que boas práticas de fabricação de ligas de ouro/prata/cobre para artefactos de ouro, produzem materiais com um desvio da composição alvo não superiores a 5% [28] devido à incerteza da pureza conhecida e pesagem de metais puros. Desta forma, desvios no teor de ouro dessas ligas superiores a 5% só são esperados se forem seguida más práticas de fabricação ou em situações de fraude. Os

artefactos podem ser marcados para 19,2 quilates (i.e. 800 ‰ ouro) se o conteúdo de ouro estiver acima desse limite, sendo realizada avaliação de conformidade sem considerar a incerteza. Somente se o teor de ouro medido for acima de 800 ‰, é compatível com marcação para 19,2 quilates. Para se conseguir uma probabilidade de pelo menos 99 % de decidir que um produto com um teor de ouro pelo menos 5 ‰ acima de 800 ‰ (ou seja, 805 ‰) é considerado conforme, a determinação deve ser realizada com uma incerteza padrão não superior a 2,1 ‰ [$u^{1g} = 5/t_1 = 5/2,33 = 2,1\%$] (seção 5.1.4), onde $t_1 = 2,33$ é o valor crítico de t de Student unicaudal para um alto número de graus de liberdade e um nível de confiança de 99 %.

10.4 Ensaio de proficiência

A adulteração de óleo vegetal com óleo mineral foi detectada em produtos comercializados na Europa. Esta situação desencadeou a organização de um teste de proficiência para a determinação do teor de óleo mineral em óleo de girassol [29], pelo Instituto de Materiais e Medições de Referência (IRMM) da Comissão Europeia, a fim de avaliar a qualidade das medições realizadas na Europa. O promotor deste teste de proficiência avaliou a proficiência laboratorial através do cálculo de um z-score determinado utilizando a mediana dos resultados dos participantes e um desvio padrão de referência de 25 % da mediana. Este desvio padrão de referência foi definido em um workshop internacional e, portanto, espera-se que reflita a posição de um número representativo de especialistas.

Para estas medições, a incerteza padrão relativa alvo, u^{1g} é de 25 %.

10.5 Reprodutibilidade da medição

O uso de pentaclorofenol (PCP) para a preservação do couro foi proibido ou restringido em vários países europeus devido à sua alta toxicidade e persistência. A norma ISO 17070 [30] descreve um procedimento para a medição do PCP em couro. Esta norma disponibiliza valores da reprodutibilidade da medição para várias frações de massa, estimadas a partir de um ensaio colaborativo. Por exemplo, a 5 mg kg^{-1} , o desvio padrão de reprodutibilidade reportado é $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$.

Portanto, para resultados de medição na faixa de 1 a 25 mg kg^{-1} , a incerteza padrão alvo pode ser tomada como $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$.

10.6 Magnitude das tendências estudadas

A otimização de um esquema de tratamento de águas residuais por meio da alteração das condições em tratamentos piloto, é controlada pela redução percentual da demanda química de oxigênio (DQO||CQO) com o tratamento. Se reduções de 5 % da DQO||CQO são consideradas relevantes, a determinação da redução da DQO||CQO deve ser realizada com uma incerteza padrão não superior a 1,2 % (ou seja, $1,2 \% = 5 \%/4,2$) (ver seção 5.4). Na avaliação da incerteza das determinações da redução da DQO||CQO a considerar na comparação de diferentes esquemas de tratamento, deve considerar-se apenas os componentes da incerteza responsáveis pelos desvios das reduções comparadas de DQO||CQO. Por exemplo, se porções da mesma água residual forem tratadas em programas de tratamento concorrentes, a incerteza da determinação do valor da DQO||CQO de entrada devem ser excluídas destes cálculos. Do mesmo modo, se a mesma referência é usada em ambas as determinações da DQO||CQO, a incerteza associada a essa referência não afetará a razão.

10.7 Informações de um escopo||âmbito diferente

A Diretiva 2008/50/CE [7] sobre a qualidade de ar ambiente define limites máximos para vários contaminantes no ar e incertezas alvos para suas medições. As medições da qualidade do ar são divididas em "fixas" e "indicativas", em que os requisitos de qualidade para medições indicativas são menos rigorosos do que para as fixas.

Esta diretiva sugere complementar a quantificação de contaminantes com a determinação da origem antropogênica ou natural dos aerossóis. As frações de massa de alguns íons||iões na porção solúvel em água dos aerossóis são fundamentais para identificar suas origens. No entanto, não são definidos limites de especificação ou incertezas de medição alvo para esses parâmetros na Diretiva.

Uma vez que a fração de massa de um íon específico na porção solúvel em água do aerossol não está sendo comparada a quaisquer limites de especificação, os requisitos de qualidade para medições indicativas de contaminantes pareceriam ser uma referência adequada para as medições desses agentes de baixa toxicidade.

As medições indicativas dos vários parâmetros têm uma incerteza alvo expandida relativa variando entre 25 % a 50 %. Portanto, uma incerteza expandida alvo relativa de 40 % parece ser adequada para determinar a fração de massa solúvel em água de cloreto, nitrato e sulfato em aerossóis [22].

Se for considerada a variabilidade do processo de estimativa da incerteza, pode ser decidido que u' pode ser menor que 48 % ($u'^{\max} = 1,2 \cdot 40 = 48$ %).

10.8 Variação da incerteza alvo com o valor da grandeza

A identificação e quantificação de pentaclorofenol (PCP) em couro podem ser realizadas seguindo a norma ISO 17070 [30]. Neste documento, a repetibilidade e a reprodutibilidade, estimadas num estudo colaborativo, são descritas para três frações de massa de PCP. A Tabela 2 apresenta a reprodutibilidade observada nestas frações de massa⁶.

As medições descritas na Tabela 2 são consideradas adequadas para o uso pretendido e os respectivos dados de desempenho adequados para definir a incerteza alvo conforme descrito na seção 5.2.2.

Tabela 2: Desvio padrão, s_R , e desvio padrão relativo, s'_R , da reprodutibilidade das medições de fração de massa de PCP, w_{PCP} , em couro seguindo a norma ISO 17070 [30].

w_{PCP} (mg kg ⁻¹)	s_R (mg kg ⁻¹)	s'_R (%)
5,0	0,6	12,0
6,7	0,8	11,9
16,8	2,1	12,5

Uma vez que a incerteza relativa tende a diminuir com o valor da grandeza e a incerteza tende a ser constante num curto intervalo de grandeza, o seguinte modelo da variação da incerteza alvo pode ser utilizado (Tabela 3).

⁶ O exemplo 10.5 discute o uso de dados de reprodutibilidade observados num nível para definir a incerteza alvo.

Tabela 3: Modelo da variação da incerteza padrão alvo, u^{tg} , ou incerteza padrão alvo relativa, u^{tg} , com a fração de massa de PCP, w_{PCP} .

w_{PCP} (mg kg ⁻¹)	u^{tg} (mg kg ⁻¹)	u^{tg} (%)
1 – 5,0	0,6	-
5,0 – 16,8	-	12,5§
16,8 – (...)	-	12,5

§ - Valor máximo de s'_R (Tabela 2).

Uma vez que a estimativa da incerteza é variável, o máximo permitido de incerteza padrão estimada, u^{max} , é 1,2 vezes maior do que a incerteza alvo, u^{tg} . A Tabela 4 apresenta a u^{max} num largo intervalo de fração de massa.

Tabela 4: Modelo da variação do máximo permitido de incerteza padrão estimada, u^{max} , ou incerteza padrão relativa, u^{max} , com a fração de massa de PCP, w_{PCP} .

w_{PCP} (mg kg ⁻¹)	u^{max} (mg kg ⁻¹)	u^{max} (%)
1 – 5,0	0,72	-
5,0 – 16,8	-	15
16,8 – (...)	-	15

A incerteza alvo estimada utilizando o desvio padrão da reprodutibilidade em três frações de massa é mais exata do que o valor alvo estimado utilizando informação num nível (ver seção 10.5).

Referências

1. Joint Committee for Guides in Metrology, International vocabulary of metrology – basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition – 2008 edition with minor corrections, JCGM 200, BIPM, 2012 (www.bipm.org). (Tradução para Português: http://www1.ipq.pt/PT/Metrologia/Documents/VIM_IPQ_INMETRO_2012.pdf)
2. V. J. Barwick, E. Prichard (eds.), Eurachem Guide: Terminology in analytical measurement – Introduction to VIM 3, Eurachem, 2011, ISBN 978-0-948926-29-7, www.eurachem.org.
3. Joint Committee for Guides in Metrology, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JCGM 100, BIPM, 2008 (www.bipm.org).
4. S. L. R. Ellison, A. Williams (eds.), Eurachem/CITAC Guide CG4: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 3rd ed., Eurachem, 2012, www.eurachem.org.
5. M. L. J. Weitzel, W. M. Johnson, Using target uncertainty to determine fitness for purpose, *Accred. Qual. Assur.*, 2012, **17**, 491.
6. Commission Regulation (EC) 333/2007 of 28 March 2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs.
7. Directive 2008/50/EC of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.
8. AOAC, Guidelines for standard method performance requirements, AOAC Official Methods of Analysis, USA, 2012.
9. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
10. B. Magnusson, U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for purpose of analytical methods – A Laboratory guide to method validation and related topics, 2nd ed., Eurachem, 2014, ISBN 978-91-87461-59-0, <http://www.eurachem.org>.
11. ISO 5725-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values, ISO, Geneva, Switzerland, 1994.
12. Analytical Methods Committee, Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science, *Analyst*, 1995, **120**, 2303.
13. SANCO, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANCO/12571/2013, 2013.
14. SANCO, Technical material and preparations: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414, SANCO/3030/99 rev.4 11/07/00, 2000.
15. S. L. R. Ellison, A. Williams (eds.), Eurachem/CITAC Guide: Use of uncertainty information in compliance assessment, Eurachem, 2007, www.eurachem.org.
16. RELACRE, EAA – Ensaios de Aptidão de Águas - Programa de Execução, EAA 2012 ed.: 01, 2012/02/02.
17. LGC Standards, Aquacheck Proficiency Testing Scheme – Scheme Description, January 2015.
18. ISO 21748:2010, Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO, Geneva, Switzerland, 2010.
19. W. Horwitz, Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs, *Anal. Chem.*, 1982, **54**(1), 67A.
20. M. Tompson, Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, 2000, **125**, 385.

21. T. Fearn, S. A. Fisher, M. Thompson, S. L. R. Ellison, A decision theory approach to fitness for purpose in analytical measurement, *Analyst*, 2002, **127**, 818.
22. A. Arias, R. J. N. B. Silva, M. F. G. F. C. Camões, C. M. R. R. Oliveira, Evaluation of the performance of the determination of anions in the water soluble fraction of atmospheric aerosols, *Talanta*, 2013, **104**, 10.
23. A. M. E. V. Silva, R. J. N. B. Silva, M. F. G. F. C. Camões, Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **699**, 161.
24. H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, I. Mäkinen, Internal quality control - Handbook for chemical laboratories, Nordtest Report TR 569, Oslo, Norway, 2011.
25. A. G. Correia, R. J. N. B. Silva, F. Pedra, M. João Nunes, Assessment of the determination of heavy metals in organic soil improvers by ICP-OES, *Accred. Qual. Assur.*, 2014, **19**, 87.
26. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment.
27. Council Directive 76/160/EEC of 8 December 1975 concerning the quality of bathing water.
28. C. Corti, R. Holliday (Ed.), *Gold – Science and Application*, CRC Press – Taylor & Francis Group, NW, USA, 2010.
29. L. Karasek, T. Wenzl and F. Ulberth, Proficiency test on the determination of mineral oil in sunflower oil – Final Report, EUR 23811EN, 2009.
30. ISO 17070:2006, *Leather – Chemical tests – Determination of pentachlorophenol content*, ISO, Geneva, Switzerland, 2006.

