

# INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

*Paulo Henrique M. Kiyataka*

Atualmente, setores automobilístico, da saúde, alimentícios, embalagens, áreas de meio ambiente, entre outros, utilizam os resultados de análises gerados em laboratórios químicos para tomada de decisões. Sabendo os resultados de laboratórios podemos aceitar ou rejeitar matérias-primas, diferenciar a performance de fornecedores, verificar se os produtos estão de acordo com a legislação vigente e modificar o processo produtivo. Em função disso, o desenvolvimento de procedimentos analíticos adequados e confiáveis seguindo critérios internacionalmente aceitos e reconhecidos é objetivo de todo laboratório de análises químicas.

Os principais meios de avaliação da qualidade dos resultados obtidos por um determinado laboratório consistem em: uso de procedimentos validados, ensaios de controle, participação em ensaios de proficiência promovidos por instituições credenciadas e independentes e, por fim, a obtenção do credenciamento segundo a norma NBR ISO/IEC 17025. A norma exige a estimativa da incerteza associada nos resultados obtidos por laboratórios de calibração e de ensaios (Ulrich, 2006).

O conhecimento da incerteza de medição, em ensaios, é importante para os laboratórios, para os clientes e todas as instituições que fazem uso destes resultados com propósitos comparativos, pois o resultado de uma medição é apenas uma aproximação ou estimativa do valor do mensurando. Sendo assim, o relatório de ensaios deve incluir a declaração da estimativa da incerteza de medição.

O valor da incerteza, que é aceitável, deve ser decidido com base na adequação ao uso e a decisão deve ser efetuada em consulta com o cliente. Algumas vezes é possível aceitar uma grande incerteza, outras vezes, uma incerteza pequena é requerida (Barros, 2006).

Segundo o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM, a incerteza de medição está definida como “Parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando”.

A norma NBR ISO/IEC 17025:2005 na seção 5.4.6 apresenta os requisitos para a estimativa da incerteza de medição. A abordagem é apresentada na norma como segue:

- os laboratórios devem ter e devem aplicar procedimentos para a estimativa da incerteza de medição e todos os componentes de incerteza que sejam importantes para uma determinada situação devem ser considerados usando-se métodos de análise apropriados;

- caso a natureza do método de ensaio possa impedir o cálculo rigoroso, metrológica e estatisticamente válido da incerteza de medição, o laboratório deve garantir que a forma de relatar o resultado não dê uma impressão errada da incerteza;
- a estimativa razoável deve estar baseada no conhecimento do desempenho do método e no escopo da medição, e deve fazer uso, por exemplo, da experiência e dados de validação anteriores;
- os laboratórios que utilizam um método de ensaio normalizado, onde os valores das principais fontes de incerteza de medição estão indicados, e demonstrar que são capazes de realizar o ensaio conforme estabelecido na norma, pode utilizar a incerteza apresentada no método.

Na prática, a incerteza do resultado pode resultar de muitas fontes, incluindo exemplos tais como amostragem não representativa, homogeneidade da amostra, efeitos de matriz e de interferências, condições experimentais, pureza dos reagentes, incertezas de equipamentos de avaliação de massa e de volume, valores de referência, aproximações e convenções incorporadas no método de medição e no procedimento e no erro aleatório, isto é, as fontes de incertezas não estão limitadas apenas aos padrões e materiais de referência utilizados, métodos e equipamentos, condições ambientais, propriedades e condição do item ensaiado e ao operador.

Os componentes da incerteza são agrupados em duas categorias baseadas no método de avaliação: Tipo A, aquelas que são avaliadas por métodos estatísticos e Tipo B, quando se assume que cada grandeza de entrada tem uma distribuição e um intervalo de dispersão. Essas distribuições podem ser: uniforme, retangular, triangular, normal, etc..

Com o objetivo de identificar e analisar as possíveis fontes de incerteza na medição das grandezas avaliadas, os procedimentos adotados, para cada etapa, devem ser detalhados e estruturados de forma a garantir a abrangência necessária para entendimento e conhecimento do processo de medição e evitar a duplicidade de fontes de incerteza. Normalmente, este objetivo é atingido utilizando-se o diagrama de causa-efeito, também conhecido como diagrama de Ishikawa ou espinha de peixe. O uso do diagrama facilita a resolução de problemas, associando os sintomas e suas causas, até a solução (Ulrich, 2006).

Uma vez identificadas as fontes de incerteza e consideradas as suas contribuições pode-se estimar a incerteza total, denominada incerteza padrão combinada ( $U_c$ ). Para avaliá-la, pode ser necessário considerar as várias fontes de incerteza e tratá-las separadamente para obter a correspondente contribuição de cada fonte. As contribuições individuais para a incerteza é referida como um componente da incerteza. Quando expressa como desvio padrão, um componente da incerteza é conhecido como incerteza padrão.

A fim de que as incertezas sejam combinadas deve-se calcular a incerteza padrão relativa de cada contribuição, que consiste na razão do valor obtido da incerteza padrão pelo valor da variável (Ávila, 2006).

A incerteza padrão combinada é a raiz quadrada positiva da soma das incertezas padrão relativas de todos os componentes que contribuem para a estimativa da incerteza de medição. Em química analítica, para a maioria dos fins, deve-se usar uma incerteza expandida,  $U$ . A incerteza expandida fornece um intervalo dentro do qual se encontra o valor do mensurando, com maior grau de confiança.  $U$  é obtido pela multiplicação da

incerteza padrão combinada,  $U_c$ , por um fator de expansão,  $k$ . A escolha do fator  $k$  é baseada no grau de confiança desejado. Para um grau de confiança de aproximadamente 95%,  $k$  é igual a 2. O fator de expansão  $k$  deve ser sempre explicitado, de modo que se possa sempre recuperar a incerteza padrão combinada, para sua posterior reutilização, no cálculo de incertezas padrão combinadas de outras medições que dela dependam.

A implementação do cálculo de incerteza fornece as parcelas de incerteza padrão relativa que mais contribuem na incerteza expandida, permitindo que o analista decida, em função dos objetivos da análise, se a introdução de etapas adicionais em seu procedimento padrão ou a troca de um equipamento poderá ser vantajosa ou não, e ainda contribui para o entendimento das etapas analíticas e para a obtenção de resultados corretos, por meio de ajustes e melhorias contínuas no processo de medição.

Nas análises de embalagens, por existir poucas normas com incertezas determinadas, desde 2005 a equipe do CETEA tem trabalhado nos cálculos de incerteza de medição, com o objetivo de atender a norma NBR ISO/ EC 17025 : 2005 e buscando o contínuo aprimoramento de suas atividades.

### Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO/IEC 17025:2005**: requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005. 31 p.

INMETRO. **VIM – Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: INMETRO, 2003. 75p.

CITAC/EURACHEM. **Guia para qualidade em química analítica**: uma assistência ao credenciamento. Traduzido por ANVISA/UNESCO. Brasília, 2002. 69p.

BARROS, C.B. **Introdução aos conceitos da incerteza de medição alinhados à norma NBR ISO/IEC 17025**. Disponível em: <[http:// www.cpti.com.br/ artigos3.htm](http://www.cpti.com.br/artigos3.htm)>. Acesso em: 10 mar. 2006.

ULRICH, J.C. **Estimativa da incerteza associada à determinação do teor de mercúrio em amostras de peixes por absorção atômica**. Disponível em: <[http://www.metrologia2003.org.br/ Anais\\_congresso/MA0343.pdf](http://www.metrologia2003.org.br/Anais_congresso/MA0343.pdf)>. Acesso em: 10 mar. 2006.

ÁVILA, A . K. **Comparação da estimativa de incerteza de medição na determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama por diluição gravimétrica e volumétrica**. Disponível em: <[http:// www.inmetro.gov.br/infotec/artigos/docs/55.pdf](http://www.inmetro.gov.br/infotec/artigos/docs/55.pdf) >. Acesso em: 10 mar. 2006.