

Interpretação de resultados de medição em materiais de referência certificados do CETEM

Maria Alice Goes
Fevereiro, 2023

1. OBJETIVO

Apresentar, de forma resumida, o procedimento para avaliar a tendência da medição em um laboratório, recomendado na ABNT ISO Guia 33 [1], e exemplifica sua aplicação em um material de referência certificado do CETEM.

2. INTRODUÇÃO

A verificação da tendência pode ser realizada como parte da garantia da qualidade dos resultados de medição, para a validação do método, ou para ambos. É essencial que a referência contra a qual a tendência é verificada seja confiável e rastreável metrologicamente [1].

3. VERIFICAÇÃO DA TENDÊNCIA

3.1. O material de referência certificado (MRC) a ser usado para a avaliação da tendência é adequado se se o tipo de material e as propriedades de interesse forem relevantes para o uso pretendido.

3.2. As repetições de medições independentes devem ser realizadas usando o mesmo MRC e tendo como alvo o mesmo mensurando.

3.3. Os resultados das medições, após descarte de valores tecnicamente inválidos, podem ser examinados quanto a possíveis valores outliers, utilizando os métodos descritos na ABNT ISO 5725-2 [2].

3.4. A diferença observada entre o valor médio obtido pela medição do MRC, \bar{X}_m , e o valor da propriedade do MRC, V_{MRC} , é determinada por

$$\Delta = |\bar{X}_m - V_{MRC}|$$

3.5. A incerteza-padrão associada à diferença absoluta, u_Δ , é calculada do seguinte modo

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{MRC}^2}$$

em que:

u_m é a incerteza-padrão associada ao valor obtido pela medição do MRC

u_{MRC} é a incerteza-padrão associada ao valor de propriedade do MRC, obtida pela divisão da incerteza expandida pelo fator de abrangência k (ambos são explicitamente declarados nos certificados dos MRC do CETEM).

3.6. A incerteza expandida associada à diferença absoluta, U_Δ , com fator de abrangência 2, correspondente a um nível de confiança de aproximadamente 95%, é obtida por

$$U_\Delta = 2 \times u_\Delta$$

3.7. Se $\Delta \leq U_\Delta$, então os valores medidos e os valores de propriedade são consistentes entre si dentro de suas respectivas incertezas. Como o valor de propriedade do MRC é rastreável metrologicamente a alguma referência declarada, idealmente o SI, o resultado obtido para o MRC sob esta condição confirma a rastreabilidade metrológica dos resultados obtidos do procedimento de medição [1].

4. INCERTEZA-PADRÃO ASSOCIADA AO VALOR DA MEDIÇÃO

4.1. O Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008 [3] fornece as regras gerais para avaliar e expressar a incerteza de medição. As aplicações desses princípios em medições químicas são abordadas no EURACHEM / CITAC Guide CG 4 "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" [4].

4.2. Na prática, a incerteza da medição pode ter como origem fontes tais como definição incompleta do mensurando, amostragem, efeitos e interferências da matriz, condições ambientais, incertezas de massas e equipamentos volumétricos, valores de referência, aproximações e premissas incorporadas no método e procedimento de medição e variação aleatória. Ao estimar a incerteza geral, pode ser necessário identificar cada fonte de incerteza e tratá-la separadamente para obter a contribuição dessa fonte [4].

4.3. Na falta de estimativa da incerteza geral, pode ser utilizada uma das aproximações elencadas a seguir, por ordem decrescente de utilidade [5]:

- o desvio-padrão em condições de precisão intermediária (i.e. o mesmo local e ao longo de um período extenso de tempo, mas podendo incluir outras condições que envolvam mudanças, tais como novas calibrações, padrões, operadores e sistemas de medição) determinado, por exemplo, a partir de gráfico de controle;
- o desvio-padrão em condições de reproduzibilidade (i.e. combinação de vários fatores, tais como

operador, equipamento, laboratórios, tempo etc) obtido de outras fontes, por exemplo, os certificados de MRC ou relatórios de comparações interlaboratoriais, assumindo-se que o desempenho do laboratório é equivalente ao desempenho dos participantes no estudo em questão;

- o desvio-padrão das medições, o qual, normalmente, subestima a incerteza real.

5. EXEMPLO: Verificação de tendência da medição do teor de alumina aproveitável, no MRC de bauxita BXGO-1

5.1. Informações do certificado (Figura 1)

$$V_{MRC} = 59,33 \% \text{ (m/m)}$$

$$U_{MRC} = 0,53 \% \text{ (m/m)}$$

$$k = 2$$

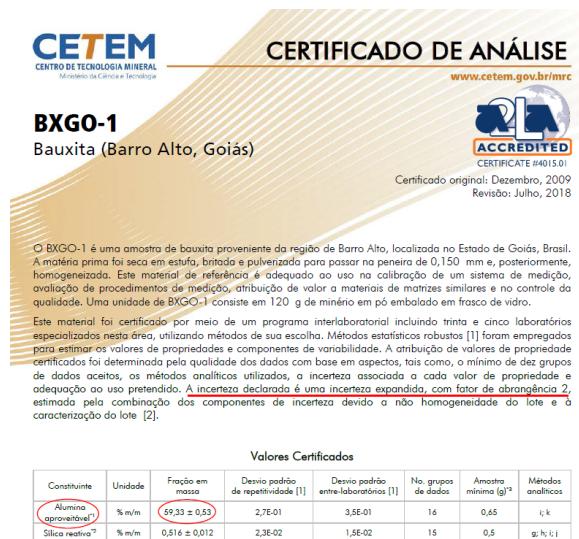


Figura 1 – Certificado do BXGO-1

5.2. Cálculo da incerteza-padrão associada ao valor de propriedade do MRC

$$u_{MRC} = \frac{0,53}{2} = 0,265 \% \text{ (m/m)}$$

REFERÊNCIAS

- [1] ABNT NBR ISO Guia 33:2019, Materiais de referência – Boas práticas no uso de materiais de referência.
- [2] ABNT ISO 5725-2:2018, Exatidão (veracidade e precisão) dos métodos e dos resultados de medição – Parte 2: Método básico para a determinação da repetibilidade e da reprodutibilidade de um método-padrão de medição.
- [3] GUM 2008, Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição, 1ª edição Brasileira da 1ª edição do BIPM de 2008: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012 ISBN: 978-85-86920-13-4.
- [4] Ellison S.L.R. & Williams A. eds, Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition (2012). ISBN 978-0-948926-30-3. Disponível em www.eurachem.org/index.php/publications/guides.
- [5] Linsinger T. ERM Application Note 1 (2010), Comparison of a measurement result with the certified value. Disponível em <https://crm.jrc.ec.europa.eu/e/132/User-support-Application-Notes>.

5.3. Resultados das medições do teor de alumina aproveitável, por digestão cáustica (143°C) + CDTA / titimetria, realizadas em condições de precisão intermediária, isto é, em seis dias diferentes

$$\text{Dia 1} = 60,10 \% \text{ (m/m); Dia 2} = 59,40 \% \text{ (m/m)}$$

$$\text{Dia 3} = 59,60 \% \text{ (m/m); Dia 4} = 59,44 \% \text{ (m/m)}$$

$$\text{Dia 5} = 59,80 \% \text{ (m/m); Dia 6} = 59,35 \% \text{ (m/m)}$$

5.4. Cálculo do valor médio e desvios-padrão obtidos pela medição do MRC

$$\bar{X} = 59,62 \% \text{ (m/m)}$$

$$DP = 0,289 \% \text{ (m/m)}$$

$$DP_{\bar{X}} = \frac{0,289}{\sqrt{6}} = 0,118 \% \text{ (m/m)}$$

5.5. Estimativa da incerteza-padrão associada ao valor obtido pela medição do MRC

$$u_m = DP_{\bar{X}} = 0,118 \% \text{ (m/m)}$$

5.6. Cálculo da diferença absoluta entre o valor médio obtido pela medição do MRC e o valor da propriedade do MRC

$$\Delta = |59,62 - 59,33| = 0,29 \% \text{ (m/m)}$$

5.7. Cálculo da incerteza associada à diferença absoluta

$$u_{\Delta} = \sqrt{0,118^2 + 0,265^2} = 0,29 \% \text{ (m/m)}$$

5.8. Cálculo da incerteza expandida associada à diferença absoluta

$$U_{\Delta} = 2 \times 0,29 = 0,58 \% \text{ (m/m)}$$

5.9. Como $\Delta \leq U_{\Delta}$, o valor médio obtido pela medição do MRC não é significativamente diferente do valor da propriedade certificado.