

Comparação do resultado de uma medição com o valor certificado

Janeiro de 2010

Autor: Thomas Linsinger
Comissão Europeia – Centro Comum de Investigação
Instituto de Materiais e Medições de Referência (IRMM)
Retieseweg 111, 2440 Geel, Bélgica
Email: thomas.linsinger@ec.europa.eu
www.erm-crm.org

É explicada a comparação, com o valor certificado, do resultado de uma medição efectuada a um material de referência certificado. O método compara a diferença entre o valor certificado e o valor medido com a incerteza associada – a incerteza combinada dos valores certificado e medido. São dadas orientações para a determinação das incertezas-padrão dos valores certificados e de incertezas-padrão de resultados de medições.

INTRODUÇÃO

Uma das aplicações mais frequentes dos materiais de referência certificados é a validação de procedimentos de medição. Para o efeito, são efectuadas medições em materiais de referência certificados e os resultados obtidos são comparados com os valores certificados. Essa comparação é frequentemente expressa em termos qualitativos, dizendo-se que existe “concordância”, “boa concordância” ou mesmo uma “concordância perfeita” entre os resultados das medições e os valores certificados. Todavia, existe um método estruturado e quantitativo que permite concluir pela ocorrência ou não de uma tendência (*bias*).

Esse método tem em conta o valor certificado, o resultado da medição e as incertezas respectivas. Essas incertezas são combinadas e a incerteza expandida é comparada com a diferença entre o valor certificado e o resultado da medição. A presente nota explica como podem ser estimadas incertezas e comparados resultados com valores certificados.

PRINCÍPIOS BÁSICOS

Depois da medição efectuada a um material de referência certificado, o valor absoluto da diferença entre o valor medido médio e o valor certificado pode ser determinado do seguinte modo:

$$\Delta_m = |c_m - c_{CRM}|$$

em que:

Δ_m valor absoluto da diferença entre o valor medido médio e o valor certificado;

c_m valor medido médio;

c_{CRM} valor certificado.

Cada medição é afectada de uma incerteza, u_m , conforme descrito no *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) da ISO [1] e no guia Eurachem/CITAC *Quantificação da Incerteza nas Medições Analíticas* [2]. O resultado de uma medição só pode, portanto, ser conhecido dentro dos limites dessa incerteza. Analogamente, ao valor certificado de um

material de referência certificado está sempre associada a incerteza u_{CRM} indicada no certificado. As incertezas são geralmente expressas sob a forma de desvios-padrão, mas só a variância (quadrado do desvio-padrão) é aditiva. A incerteza u_Δ de Δ_m é calculada do seguinte modo, a partir da incerteza do valor certificado e da incerteza do resultado da medição:

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

u_Δ incerteza combinada do resultado da medição e do valor certificado (= incerteza de Δ_m);

u_m incerteza do resultado da medição;

u_{CRM} incerteza do valor certificado.

A incerteza expandida, U_Δ , correspondente a um intervalo de confiança de aproximadamente 95 %, é obtida por multiplicação de u_Δ por um factor de expansão (k), geralmente igual a 2:

$$U_\Delta = 2 \cdot u_\Delta$$

U_Δ incerteza expandida da diferença entre o resultado da medição e o valor certificado.

Para avaliar o desempenho do método, compara-se Δ_m com U_Δ : se $\Delta_m \leq U_\Delta$, a diferença entre o resultado da medição e o valor certificado não será significativa.

DETERMINAÇÃO DE INCERTEZAS INDIVIDUAIS

Incerteza do valor certificado

As incertezas expandidas de cada valor certificado, U_{CRM} , são indicadas no certificado respectivo. Cada certificado ERM® contém igualmente uma nota-de-rodapé explicativa do modo como foi determinada a incerteza (ver as figuras 1 e 2). Na maioria dos casos, o factor de expansão é explicitamente indicado (ver o exemplo da figura 1). A incerteza-padrão do valor certificado, u_{CRM} , obtém-se dividindo pelo factor de expansão a incerteza expandida indicada.

Em alguns casos, a incerteza é o intervalo de confiança de 95 % da média das médias de laboratório (ver o exemplo da figura 2). Nesse caso, o factor t correspondente a um intervalo de confiança de 95 % com n-1 graus de liberdade (sendo “n” o número de laboratórios) é obtido de tabelas estatísticas. [Esse factor também pode ser determinado em MS Excel[®] por meio da função $tinv(0,05, n-1)$]. Obtém-se a incerteza-padrão do valor certificado, u_{CRM} , dividindo pelo factor t a incerteza expandida indicada.

Incerteza do valor medido

De acordo com a norma ISO/IEC 17025 [3], é necessário conhecer a incerteza de medição associada a cada medição. Na falta de tabelas (*budgets*) de incerteza completas, existem várias aproximações (elencadas a seguir por ordem decrescente de utilidade) que permitem estimar incertezas de medições:

- 1) O desvio-padrão em condições de reprodutibilidade intralaboratorial (precisão intermédia) determinado, por exemplo, a partir de mapas de controlo de qualidade pode servir de estimativa (grosseira) de u_m .
- 2) Uma vez provado que o desempenho do laboratório é equivalente ao desempenho dos participantes no estudo em questão, podem utilizar-se desvios-padrão em condições de reprodutibilidade de outras proveniências (por exemplo, os relatórios de certificação disponíveis em www.erm-crm.org ou uma comparação interlaboratorial).

- 3) O desvio-padrão das medições pode servir de estimativa muito grosseira, a qual normalmente subestima a incerteza real.

ERM[®] - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ballschmider No. (Congener name)	Mass fraction	
	Certified value ²⁾ [µg/kg]	Uncertainty ³⁾ [µg/kg]
28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	14.8	1.3
52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	12.9	0.9

¹⁾ As obtained by quantification using GC methods.
²⁾ Unweighted mean value of the means of 8 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System units (SI).
³⁾ Estimated expanded uncertainty U with a coverage factor $k = 2$, corresponding to a level of confidence of about 95% defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, 1995. Uncertainty contributions a

Figura 1: Certificado com incerteza expandida. A incerteza-padrão do valor certificado (u_{CRM}) é obtida dividindo a incerteza expandida pelo factor de expansão (neste caso 2, indicado a vermelho).

ERM[®] - CC580

ESTUARINE SEDIMENT		
Parameter	Mass fraction (based on dry mass)	
	Certified value ¹⁾	Uncertainty ²⁾
Total Hg	132 mg / kg	3 mg / kg
CH ₃ Hg ⁺	75 µg / kg	4 µg / kg

¹⁾ Unweighted mean value of the means of 11 to 13 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and / or with a different method of determination. Certified value is based on dry mass. The certified values are traceable to SI.
²⁾ The certified uncertainty is the half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in (1). k-factors were chosen according to the t-distribution depending of the number of accepted sets of results and were 2.179 for total Hg and 2.228 for CH₃Hg⁺.

Figura 2: Certificado com um intervalo de confiança. A incerteza-padrão do valor certificado (u_{CRM}) é obtida dividindo a incerteza expandida (neste caso 4, para o CH₃Hg⁺) pelo factor de expansão (no caso considerado 2,228, indicado a vermelho).

EXEMPLO ERM-BB445 (PCB EM BANHA DE PORCO)

PCB 52: valor certificado = $(12.9 \pm 0.9) \mu\text{g/kg}$. A nota-de-rodapé 2 do certificado indica que foi aplicado um factor de expansão $k = 2$. O valor de u_{CRM} é, portanto, $0.9/2 \mu\text{g/kg} = 0.45 \mu\text{g/kg}$.

A média das medições efectuadas no laboratório é de $(14.3 \pm 1.8) \mu\text{g/kg}$ (1 x desvio-padrão de 6 medições efectuadas num período de três semanas). Para comparar a média dos resultados com o valor certificado, divide-se o desvio-padrão pela raiz quadrada do número de medições. O valor estimado de u_m é, portanto, de $1.8/\sqrt{6} \mu\text{g/kg} = 0.74 \mu\text{g/kg}$.

$$\Delta_m = |c_m - c_{MRC}| = |14.3 - 12.9| \mu\text{g/kg} = 1.4 \mu\text{g/kg}$$

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = \sqrt{0.74^2 + 0.45^2} \mu\text{g/kg} = 0.87 \mu\text{g/kg}$$

A incerteza expandida, U_Δ , é $2 \cdot u_\Delta = 1.7 \mu\text{g/kg}$. Este valor é maior do que a diferença Δ_m entre o valor certificado e o valor medido. A diferença entre o valor medido médio e o valor certificado não é, portanto, significativa.

1 Organização Internacional de Normalização (1993), *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (“Guia para a expressão da Incerteza da Medição”), ISO, Genebra. ISBN 92-67-10188-9.

2 Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (editores) (2000), *guia EURACHEM/CITAC Quantifying uncertainty in analytical measurement*, segunda edição, EURACHEM, ISBN 0-948926-15-5. Disponível em <http://www.eurachem.com> (versão em língua portuguesa *Quantificação da Incerteza nas Medições Analíticas* disponível em http://www.eurachem.fc.ul.pt/Guia_Eurachem_P.pdf).

3 Organização Internacional de Normalização (1999), ISO/IEC 17025: *General Requirements for the competence of calibration and testing laboratories*, ISO, Genebra.