



## **Metrologia química e suas particularidades no cálculo da incerteza de medição**

## **Metrology in Chemistry and its particularities in the computation of uncertainty measurements**

**MACHADO, V.N.<sup>1, 3</sup>, SETTI, J.A.P.<sup>2</sup>, SOVIERZOSKI, M.A.<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR / Programa de Pós Graduação em Engenharia Biomédica - PPGEB

E-mail: vmachado@utfpr.edu.br; setti@utfpr.edu.br; miguelaso@utfpr.edu.br

**Resumo:** A metrologia química apresenta particularidades comparada com a metrologia física, sendo muitas vezes mais difícil obter a rastreabilidade a padrões de referências, bem como o cálculo das incertezas de medição. Muitas vezes na química chega-se às incertezas de medição de uma forma automatizada, utilizando-se de diferentes métodos de cálculo de incertezas. Isso pode conduzir a resultados errôneos em determinadas situações, pelo desconhecimento ou não aplicação de todas as recomendações do guia ISO GUM. Este trabalho aborda algumas particularidades da metrologia química, com o objetivo de contribuir principalmente no cálculo de incertezas.

**Palavras-chave:** metrologia química, cálculo de incerteza de medição, métodos de cálculo de incerteza de medição, metrologia analítica.

**Abstract:** Particularities appear when comparing metrology within chemistry or physics, many times leading to difficulties when tracing reference patterns, as well as computation of the uncertainties of measurement. Automated measurement of uncertainties is commonly executed within chemistry, using several distinct methods of computation. This may lead to erroneous conclusions on certain cases, may it be for lack of knowledge or enforcement of all recommendations expressed within the guide ISO GUM. In this article several particularities of metrology concerning chemistry are shown, with the intention of contributing with the computation of uncertainties.

**Keywords:** metrology in chemistry, uncertainty measurements, methods of calculation within measurement uncertainties, analytical metrology.

## 1. INTRODUÇÃO

Tentando ser simplista para termos uma análise clara, podemos dividir a metrologia em duas grandes demandas: a metrologia física e a metrologia química, que alguns preferem denominar de metrologia analítica.

Na metrologia física temos objetos mais facilmente comparáveis a padrões, assim podemos mais facilmente estabelecer cadeias de rastreabilidade, determinar incertezas e evoluir em procedimentos sofisticados que tentam minimizar os efeitos das fontes interferentes externas ao processo de medição.

Na metrologia química a rastreabilidade não é tão evidente devido complexidade inerente. Esta complexidade é causada pela enorme quantidade de substâncias, reagentes, baixas concentrações da substância mensurada, problemas de amostragem, métodos imprecisos, poucos materiais de referência e muitos outros fatores. Este panorama leva a afirmações tais como: de que entre 5 a 30% dos resultados de medições químicas são insatisfatórios [1]; das decisões médicas, 70% são baseadas em resultados de análises clínicas, porém existem materiais de referência para somente 10% dos aproximadamente 700 testes realizados rotineiramente. [2]

Como consequência os químicos estão sob pressão, na parte que lhes cabe, para demonstrar a qualidade dos seus resultados incluindo uma medição da confiança dos resultados, ou seja, a incerteza dos resultados. [3]

Para se ter medições adequadas sugere-se algumas iniciativas: educação metrológica; uso de procedimentos de medição reconhecidos; determinação e informação das incertezas; indicação da rastreabilidade dos resultados; participação em programas interlaboratoriais; e acreditação do sistema de controle da qualidade. [1]. Dentro desta linha, este estudo aborda a

educação em metrologia química, a determinação das incertezas e a rastreabilidade dos resultados.

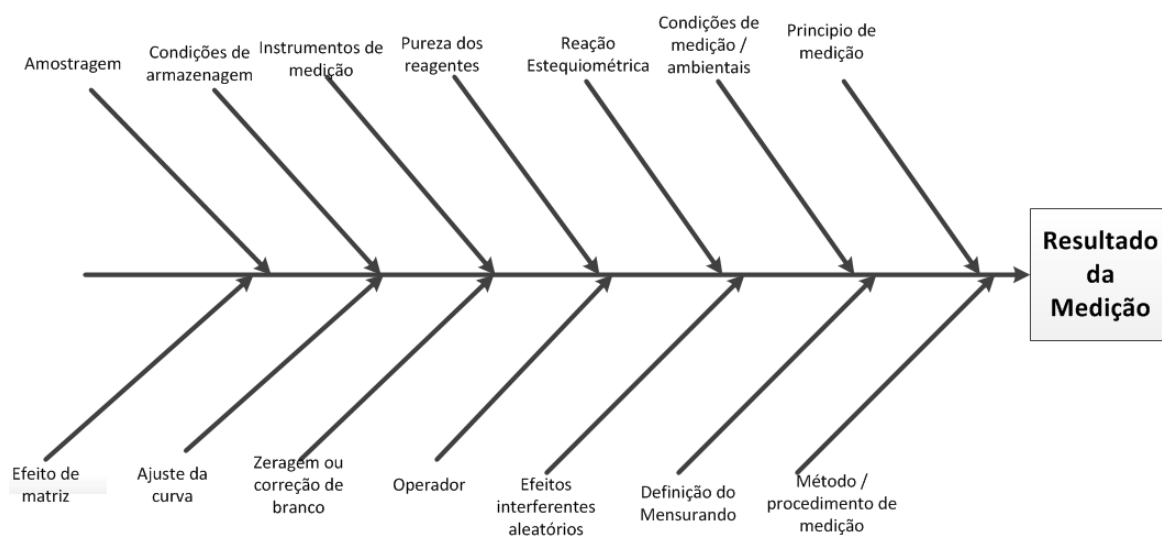
## 2. COMO DETERMINAR A INCERTEZA DE UMA MEDIÇÃO QUÍMICA

As medições químicas possuem algumas particularidades em relação às medições físicas, entre elas a amostragem e o tratamento das amostras desempenham um papel muito importante. Muitas vezes este é o caso da análise química de materiais naturais. Por isto tem-se que determinar quão adequadamente a amostra selecionada representa o material original sob análise. E também se os constituintes secundários da amostra (não analisados) influenciam na medição e quão adequadamente eles são tratados pelo método de medição, conhecido também como efeito matriz. [3]

### *2.1. Fatores que alteram os resultados das medições químicas*

A figura 1 lista alguns dos fatores que alteram o resultado de uma medição química e devem ser analisados como possíveis fontes de incertezas, caso as suas variações alterem significativamente o resultado. Dentre estes fatores podemos destacar os métodos e procedimentos de medição. Como na química utilizamos vários princípios de medição baseados na variação de diversas grandezas físicas, teremos diferentes fatores interferentes dependendo da grandeza física a ser mensurada.

Também se utiliza muito na química o termo “procedimento de medição primário” ou método de medição primário, que é definido como um procedimento / método de medição de referência, utilizado para obter um resultado de medição sem relação com um padrão de uma grandeza de mesma natureza. Diz-se assim estar cumprindo os requisitos de rastreabilidade desde que a medição tenha sido feita por um método de medição primário.



Estes efeitos não são necessariamente independentes

**Figura 1** – Fatores que influenciam significativamente o resultado de uma medição química.

## 2.2. Método ISO GUM

O guia ISO GUM, ou Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (ABNT/INMETRO, 2008) [4] cujo título em inglês é *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements – ISO GUM*, teve origem em 1977 com uma solicitação do CIPM (Comitê Internacional de Pesos e Medidas), a mais alta autoridade mundial em metrologia, para que o *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM) empreendesse um estudo e fizesse propostas para resolver a falta de consenso em relação à expressão da incerteza nas medições. O guia para expressão da incerteza de medição diz que, embora proporcione uma metodologia para avaliar incertezas, ele não pode substituir o raciocínio crítico, a honestidade intelectual e a habilidade profissional. A avaliação de incerteza não é uma tarefa de rotina nem uma tarefa puramente matemática; ela depende de conhecimento detalhado da natureza do mensurando e do processo de medição. A qualidade e a utilidade da incerteza indicada para o resultado de uma medição dependem, portanto, em suma, da compreensão, análise crítica e integridade de todos aqueles que contribuem para o estabelecimento de seu valor.[4] Neste sentido é que a aplicação “cega”, de supostos métodos de

cálculo de incertezas, pode levar a conclusões equivocadas.

Na maioria das aplicações práticas pelo método ISO GUM considera-se que as grandezas de entrada são independentes, mesmo porque caso sejam consideradas dependentes, é muito difícil determinar-se os coeficientes de correlação entre as variáveis que demandariam diversos ensaios de difícil execução. No caso de variáveis de entrada independentes, a incerteza-padrão combinada é determinada pela equação (1):

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (1)$$

Para fazer a expansão da incerteza padrão combinada, o GUM recomenda o uso do coeficiente *t student*. Como se precisa de um único número de graus de liberdade para acessar a tabela *t student*, este será obtido pela equação de Welch-Satterthwaite, onde se obtêm os graus de liberdade efetivos, equação (2):

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (2)$$

Existem algumas simplificações válidas no método GUM quando as variáveis são somente multiplicadas e divididas (chamada de método da Combinação das Incertezas Relativas).

### 2.3. Método relativo ou Kragten

O método conhecido como método Kragten na verdade é o mesmo método proposto pelo ISO GUM, no qual as derivadas parciais são resolvidas de forma numérica. Espera-se que os valores resultantes da aplicação do método Kragten levem a valores iguais ou muito próximos aos do método ISO GUM. A figura 2 ilustra um exemplo do método Kragten, onde se observa a fácil aplicação.

Equação matemática que relaciona as grandezas	$\rho = (m_t - m_f)/V$
$\rho' = \frac{(m_t + u_{m_t}) - m_f}{V}$	$\Delta_{\rho 1} =  \rho - \rho' $
$\rho'' = \frac{m_t - (m_f + u_{m_f})}{V}$	$\Delta_{\rho 2} =  \rho - \rho'' $
$\rho''' = \frac{m_t - m_f}{(V + u_V)}$	$\Delta_{\rho 3} =  \rho - \rho''' $
$u_\rho = \sqrt{(\Delta_{\rho 1})^2 + (\Delta_{\rho 2})^2 + (\Delta_{\rho 3})^2}$	

**Figura 2** - Exemplo genérico de cálculo da incerteza pelo método Kragten, de acordo com a equação acima.

### 2.4. Método de Monte Carlo - MMC

Pode-se dizer que o MMC é realmente a única alternativa ao método de cálculo tradicional do GUM. Deve-se dizer que o MMC está previsto no GUM. Em determinadas situações, devido ao modelo não linear do caso em estudo, é possível notar que os métodos de Monte Carlo e GUM diferem muito, resultando em valores de incerteza completamente diferentes. Isso se deve ao erro provocado pelo truncamento da série de Taylor no primeiro termo (linearização do modelo) realizada pelo método GUM. No método de Monte Carlo, ao contrário do método ISO GUM onde as incertezas são sempre simétricas, pode-se obter incertezas de forma assimétrica.

## 3. CONCLUSÕES

Os denominados métodos alternativos ao ISO GUM (método Kragten e da combinação das incertezas relativas), são na verdade

simplificações do GUM, que devem ser aplicados com o conhecimento do todo, para não se incorrer em erros. O método Kragten apresenta a vantagem da praticidade de dispensar o cálculo das derivadas parciais. Os resultados obtidos pelos dois métodos (GUM e Kragten) são muito parecidos. No entanto o método Kragten só é válido quando temos operações de multiplicação, divisão, soma e subtração entre as variáveis.

O número de graus de liberdade efetivos resultante da fórmula de Welch-Satterthwaite pode levar a erros, portanto deve-se ter cuidado na sua aplicação, sem uma prévia análise crítica. Prefere-se em determinados casos utilizar um  $k=2$  para fazer a expansão da incerteza combinada para 95%.

Tem-se esperança que o CIPM possa homologar e distribuir gratuitamente um programa de software para cálculo das incertezas pelo MMC, isto com certeza contribuiria muito para a padronização, facilidade e disseminação do cálculo das incertezas.

## 4. REFERÊNCIAS

- [1] **Metrology in Chemistry. Current Activities and Future Requirements in Europe.** 1999. Disponível em <http://www.ut.ee/> - Consulta em 24/06/2013.
- [2] **17th Meeting of Secretary's Advisory Committee on Genetics, Health and Society** December 1, 2008. Willie E. May Director, NIST. Disponível em <http://oba.od.nih.gov/> - Consulta em 24/06/2013.
- [3] **EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement** Third Edition Editors S L R Ellison (LGC, UK) A Williams (UK)
- [4] **Guia para expressão de incerteza de medição. GUM 2008** – Avaliação de dados de medição. 1ª Edição Brasileira da 1ª Edição do BIPM de 2008.