

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

Maria Alice Goes
Junho, 2014

1 OBJETIVO

Este Guia discute a aplicação dos materiais de referência do CETEM na verificação da exatidão de um procedimento de medição, realizada por um laboratório.

2 INTRODUÇÃO

A exatidão de um procedimento de medição é verificada pela comparação do resultado obtido no material de referência certificado com o valor certificado. Os usuários não devem, necessariamente, esperar que o resultado sempre esteja dentro da incerteza do valor certificado reportado no certificado. Existem dois fatores contribuindo para a diferença entre o valor certificado e o resultado da medição: a incerteza do valor certificado e a incerteza do resultado da medição. O componente entre-laboratórios da precisão do procedimento de medição deve ser levado em conta quando da realização da comparação.

3 VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO

3.1. O usuário deve realizar determinações independentes no material de referência certificado.

3.2. Se necessário, os resultados de medição podem ser examinados quanto a possíveis *outliers*, utilizando os métodos descritos no ISO 5725-2 [1].

3.3. A diferença absoluta entre o valor medido médio \bar{X}_m e o valor certificado V_{CRM} é calculada do seguinte modo:

$$\Delta = \left| \bar{X}_m - V_{CRM} \right|$$

3.4. A incerteza da diferença absoluta u_Δ é calculada de acordo com

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

em que:

u_{CRM} é a incerteza padrão do valor certificado, que é obtida pela divisão da incerteza expandida do valor certificado pelo fator de abrangência k (ambos são explicitamente declarados no certificado dos MRCs do CETEM).

u_m é a incerteza padrão do resultado de medição. Na falta de uma estimativa de acordo com o ISO Guide to the expression of uncertainty in

measurement [1] e o EURACHEM/CITAC Guide CG 4 "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" [3], a abordagem recomendada pelo ISO Guide 33 [4] é a obtenção de um valor para a precisão esperada do procedimento de medição.

3.5. A incerteza expandida U_Δ com fator de abrangência 2, correspondente a um nível de confiança de aproximadamente 95%, é obtida por

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

3.5. Se $\Delta \leq U_\Delta$, a diferença entre o valor medido médio e o valor certificado não é significativa. Caso contrário, existe um problema com o procedimento de medição e/ou estimativa de u_m , o qual deve ser investigado.

4 DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO ESPERADA DO PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO

4.1. O desvio padrão σ_D associado ao procedimento de medição é atribuído a erros aleatórios inevitáveis inerentes a todo processo de medição, porque nem todos os fatores que influenciam no resultado de uma medição podem ser completamente controlados:

$$\sigma_D^2 = \sigma_{Lm}^2 + \frac{\sigma_w^2}{n}$$

em que:

σ_w é o desvio padrão interno-laboratório estimado por s_w quando medições em replicata são realizadas sob condição de repetitividade [5] (i.e. os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições operacionais e o mesmo local, durante um curto período de tempo).

n é o número de medições realizadas em replicata para verificação da exatidão do procedimento de medição.

σ_{Lm} é o desvio padrão entre-laboratórios associado a um ou a uma combinação de vários fatores, tais como operador, equipamento, laboratórios, tempo etc e, portanto, não pode ser determinado diretamente por um único laboratório. Em muitos casos, as aproximações, a seguir, (elencadas por ordem decrescente de utilidade) podem ser usadas para substituir σ_{Lm} :

- o desvio padrão obtido sob condição de precisão intermediária [5] (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 entre-laboratórios fornecido no certificado do MRC, ou por outras fontes, tais como métodos padronizados, assumindo-se que o desempenho do laboratório é equivalente ao desempenho dos participantes no estudo em questão.

4.2. Para muitos procedimentos de medição, σ_w é pequeno em comparação com σ_{Lm} . Conseqüentemente, para um grande número de medições em replicata ($n > 10$), σ_D pode ser igualado a σ_{Lm} .

EXEMPLO: Determinação do teor de alumina aproveitável em bauxita, utilizando o material de referência BXSP-1.

a) Informações do certificado (Figura 1)

- valor certificado = $40,0 \pm 0,3 \%$ (m/m)
- desvio padrão entre-laboratórios = $0,5 \%$ (m/m)



Figura 1 – Certificado do BXSP-1

b) Verificação da exatidão (Figura 2)

- foram realizadas duas medições, em replicata, por digestão cáustica (150 °C) / titimetria.
- u_m é desconhecida: obter um valor para a precisão esperada do procedimento de medição

REFERÊNCIAS

- ISO 5725-2:1994 - Accuracy (trueness and precision) measurement methods and results – Part 2: Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- BIPM JCGM – 100:2008 - Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- Ellison SLR, Roesslein M, Williams A. EURACHEM/CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd ed. EURACHEM, 2012.
- ISO Guide 33:2000 - Uses of certified reference materials.
- BIPM JCGM – 200:2012 — Basic and general concepts and associated terms.

σ_D , assumindo-se que o desempenho do laboratório é equivalente ao desempenho dos participantes do estudo de caracterização do BXSP-1.

- $s_w = 1,25 \cdot 10^{-1} \%$ (m/m), obtido em um experimento anterior.

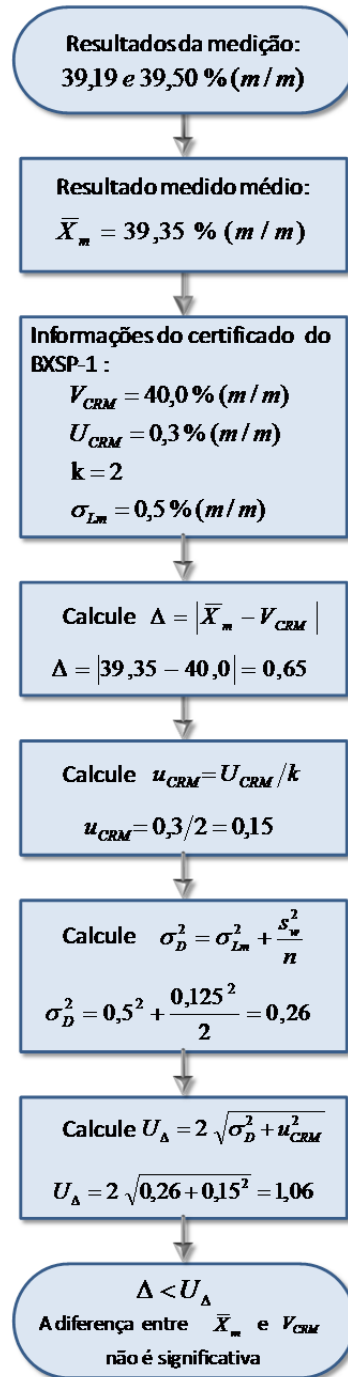


Figura 2 – Fluxograma ilustrando o exemplo