



Estimativa de Incerteza de Medição

PN - LAPOC – 5460 Revisão: 01

20/FEVEREIRO/2014

COORDENAÇÃO DO LABORATÓRIO DE POÇOS DE CALDAS

◆ VÁLIDO SOMENTE NA WEB – IMPRESSÃO NÃO OFICIAL ◆

SUMÁRIO

- 1 - OBJETIVO
- 2 - CAMPO DE APLICAÇÃO
- 3 - REFERÊNCIAS
- 4 - DEFINIÇÕES
- 5 - DOCUMENTOS COMPLEMENTARES
- 6 - ROTINAS
- 7 - QUADRO DE EDIÇÃO
- 8 - ANEXOS

1 - OBJETIVO

Estabelecer o procedimento para o cálculo de incerteza de medição dos ensaios realizados no laboratório.

2 - CAMPO DE APLICAÇÃO

Setor de Química Analítica, Setor de Radiometria e Setor de Radônio do LAPOC.

3 – REFERÊNCIAS

- 3.1 - Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012.
- 3.2 - S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012)
- 3.2 - Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva (1993). (Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008))
- 3.3 - J. Kragten, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, Analyst, 119, 2161-2166 (1994).
- 3.4 - Norma ABNT NBR 5891, Regras de arredondamento na Numeração Decimal, 1977.

4 – DEFINIÇÕES

4.1 - Medição: Processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza.

4.2 - Mensurando: Grandeza que se pretende medir.

4.3 - Grandeza: Propriedade dum fenômeno dum corpo ou duma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma dum número e duma referência.

4.4 - Valor de uma grandeza (valor): Conjunto, formado por um número e por uma referência, que constitui a expressão quantitativa duma grandeza.

4.5 - Incerteza de medição: Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas. NOTA 1: O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio-padrão denominado incerteza padrão (ou um de seus múltiplos) ou a metade da amplitude dum intervalo tendo uma probabilidade de abrangência determinada

NOTA 2: A incerteza de medição geralmente engloba muitas componentes. Algumas delas podem ser estimadas por uma avaliação do Tipo A da incerteza de medição, a partir da distribuição estatística dos valores provenientes de séries de medições e podem ser caracterizadas por desvios-padrão. As outras componentes, as quais podem ser estimadas por uma avaliação do Tipo B da incerteza de medição, podem também ser caracterizadas por desvios-padrão estimados a partir de funções de densidade de probabilidade baseadas na experiência ou em outras informações.

4.6 - Avaliação do Tipo A da incerteza de medição: Avaliação duma componente da incerteza de medição por uma análise estatística dos valores medidos, obtidos sob condições definidas de medição.

4.7 - Avaliação do Tipo B da incerteza de medição: Avaliação de uma componente da incerteza de medição determinada por meios diferentes daquele adotado para uma avaliação do Tipo A da incerteza de medição.

4.8 - Incerteza-padrão - $u(x_i)$: Incerteza de medição expressa na forma de um desvio-padrão.

4.9 - Incerteza-padrão combinada - $u_c(y)$: Incerteza-padrão obtida ao se utilizarem incertezas-padrão individuais associadas às grandezas de entrada num modelo de medição.

4.10 - Incerteza de medição expandida - U : Produto de uma incerteza-padrão combinada por um fator maior do que o número um. O termo “fator” nesta definição se refere ao fator de abrangência.

4.11 - Fator de abrangência - k : Número maior do que um pelo qual uma incerteza-padrão combinada é multiplicada para se obter uma incerteza de medição expandida.

4.12 - Graus de Liberdade: Corresponde ao número de termos menos o número de restrições de uma amostra de termos.

4.13 - Graus de Liberdade Efetivos - (ν_{eff}): Corresponde à combinação dos graus de liberdade de todas as incertezas padrão de uma determinada medição ou ensaio.

4.14 - Correção - (C): Valor adicionado algebricamente ao resultado não corrigido de uma medição para compensar um erro sistemático. A correção é igual ao erro sistemático com sinal trocado. Uma vez que o erro sistemático não pode ser perfeitamente conhecido, a compensação não pode ser completa.

5 – DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

5.1 – PN-LAPOC-5450 - Validação de métodos de ensaio, na sua revisão vigente

5.2 – FT-LAPOC-5460-01, Maiores Incertezas a serem consideradas para cálculo das incertezas de ensaios, em sua edição vigente

6 – ROTINAS

6.1 - ESPECIFICAR O MENSURANDO

6.1.1 - Declarar claramente o que está sendo medido, incluindo a relação entre o mensurando e as grandezas de entrada (grandezas medidas, constantes, valores do padrão de calibração) das quais ele depende. Isso pode ser feito através de diagramas ou resumos.

6.1.2 - Estabelecer uma expressão quantitativa relacionando o valor do mensurando aos parâmetros dos quais ele depende (outros mensurandos, quantidades que não são medidas diretamente ou constantes).

6.1.3 - Exceto quando claramente indicado, a etapa de amostragem não é incluída nos ensaios realizados pelo LAPOC.

6.2 - IDENTIFICAR AS FONTES DE INCERTEZA

6.2.1 - Listar as possíveis fontes de incerteza, como por exemplo repetibilidade; fontes de incerteza relacionadas à pesagem (efeito de excentricidade, efeito de variação devido temperatura ambiente, variação de indicação em função do tempo, resolução limitada da balança e incerteza da calibração da balança) e incertezas relacionadas a medições de

volume (efeito de variação devido temperatura ambiente e incerteza da calibração da vidraria).

NOTA 1: Todos os parâmetros na expressão usada para cálculo do mensurando a partir de valores intermediários configuram-se como potenciais fontes de incerteza e devem ter uma incerteza associada.

NOTA 2: Outros parâmetros que não aparecem na expressa usada para cálculo do mensurando, mas que afetam os resultados da medida, também devem ser considerados.

6.2.2 - Com base na estratégia “validation based”, considerar incertezas associadas ao desempenho do método, tais como precisão ou tendência medida em relação a materiais de referência apropriados.

NOTA 3: A identificação das fontes de incerteza deve ser realizada com base na experiência de aplicação da metodologia e suas etapas críticas, no entanto, outra fonte de grande importância esta relacionada aos dados de desempenho do método (dados de validação), o qual é destacado por prover informações suficientes para uma boa estimativa da incerteza. Esta mesma ideologia também é adotada pelo ILAC (*International Laboratory Accreditation Cooperation*), o qual destaca que qualquer componente capaz de influenciar a incerteza (destacado pelas etapas críticas do método) precisam ser identificados, devendo também ser considerados os resultados de validação.

6.3 - ANÁLISE DAS FONTES DE INCERTEZA

6.3.1 - Essa etapa é importante tanto para ter uma cobertura abrangente quanto para evitar que uma fonte de incerteza seja levada em consideração mais de uma vez.

6.3.2 - Identificar os efeitos sobre um resultado, através de uma análise estruturada utilizando um diagrama de causa e efeito (diagrama de Ishikawa ou espinha de peixe), cuja construção é detalhada nas etapas a seguir:

- ✓ Os parâmetros do modelo matemático de medição obtidos conforme item 8.3.5 devem formar as ramificações principais do diagrama.
- ✓ Considerar cada etapa do método, acrescentando ramificações à partir dos efeitos principais.
- ✓ Para cada ramificação, acrescentar fatores contributivos até os efeitos se tornarem suficientemente desprezíveis. Podemos ver um modelo na figura 1.

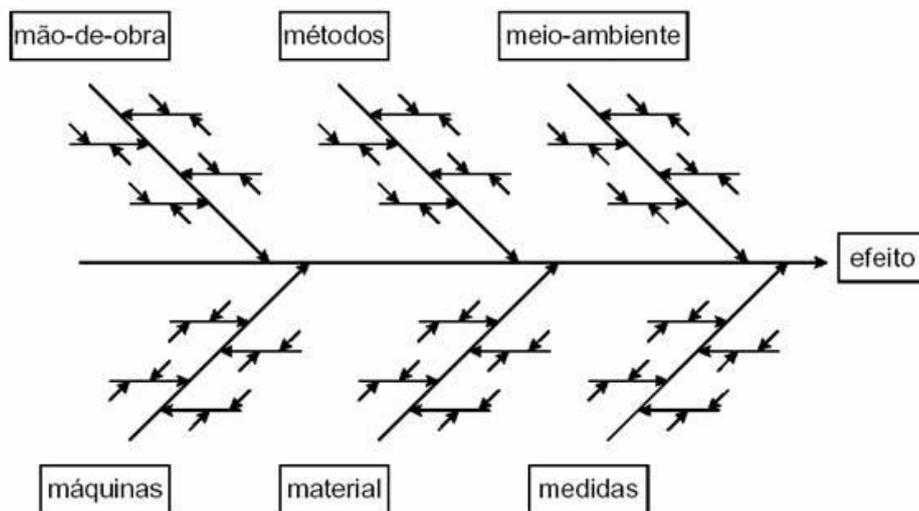


Figura 1: Diagrama de causa e efeito

6.3.4 - Resolver as duplicações e reorganizar para esclarecer contribuições e causas correlatas, levando em consideração os seguintes efeitos:

- ✓ Efeitos de cancelamento: remover ambos. (Exemplo: Uma tendência em uma balança não precisa ser considerada em uma análise por diferença de massas).
- ✓ Efeito semelhante, tempo equivalente: combinar em uma única entrada (Exemplo: a variação corrida-a-corrida presente em muitas entradas pode ser combinada em uma única variação corrida-a-corrida global).
- ✓ Diferentes instâncias: efeitos com nomes semelhantes, ou iguais, que representam contribuições diferentes: renomear. Neste as fontes devem ser claramente distinguidas.

6.3.5 - Representar os efeitos em um modelo matemático de medição, no qual cada efeito é associado a uma variável da equação.

6.4 - QUANTIFICAR A INCERTEZA ASSOCIADA ÀS FONTES IDENTIFICADAS

6.4.1 - Combinar duas abordagens para quantificar as fontes de incerteza:

- ✓ **Avaliação do Tipo B da incerteza de medição:** utilizando dados disponíveis nos certificados de calibração de equipamentos; materiais de referência certificados; atribuídas a dados de referência e ou constantes extraídos de manuais; especificações dos fabricantes dos instrumentos, equipamentos e materiais de referência; outras;
- ✓ **Avaliação do Tipo A da incerteza de medição:** utilizando dados de desempenho do método, oriundos de trabalho experimental realizado com esta finalidade, tais como os dados de validação ou dados de controle de qualidade dos ensaios (tais como aqueles oriundos da análise regular de um material estável).

6.4.2 - A utilização dos dados de validação deve incluir, usualmente:

- ✓ Estimativas de precisão através de desvio-padrão relativo, obtidos para vários níveis de respostas do método (tipicamente, alto, baixo e médio);
- ✓ Estimativas de linearidade em função do nível de resposta;
- ✓ Estimativas de tendência baseado em estudos com materiais de referência.

6.4.3 - Identificar quaisquer influências no mensurando que não tenham sido cobertas por estudos prévios e quantificá-las adequadamente.

6.4.4 - As incertezas associadas às fontes identificadas devem ser expressas sob a forma de um desvio padrão. Então, cada contribuição de incerteza deve ser analisada e dividida pelo divisor que corresponde à função distribuição de probabilidade associada àquela contribuição. As distribuições mais comuns e seus respectivos divisores são:

Tabela 1 – Relação entre distribuição de probabilidade e seus respectivos divisores

Distribuição	Divisor
Normal	1
Normal expandida (aprox. 95 %)	K (obtido do certificado; usualmente seu valor é 2)
Retangular	$\sqrt{3}$
Triangular	$\sqrt{6}$
Formato de U	$\sqrt{2}$

NOTA 4: Adota-se uma distribuição de probabilidade normal quando os valores medidos ou os valores esperados comportam-se próximos a uma curva normal. Na maioria dos casos, pode-se atribuir uma distribuição de probabilidade normal para a incerteza do padrão utilizado e para a incerteza padrão tipo A.

NOTA 5: Adota-se uma distribuição de probabilidade retangular quando os valores medidos ou os valores esperados têm a mesma probabilidade de ocorrer dentro de um determinado intervalo, ou quando não se dispõe de informações detalhadas para saber qual é o tipo de distribuição de probabilidade.

NOTA 6: Adota-se uma distribuição de probabilidade triangular quando os valores medidos ou os valores esperados têm uma probabilidade maior de ocorrer no centro do intervalo e linearmente decrescente para as extremidades, até atingir probabilidade "zero" nos limites inferior e superior respectivamente.

NOTA 7: Adota-se uma distribuição de probabilidade tipo U quando os valores medidos ou os valores esperados têm uma probabilidade maior de ocorrer nas extremidades, tendo uma pequena concentração no centro (próximo ao valor da média) e grande concentração nos limites inferior e superior respectivamente.

6.5 - QUANTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA DO TIPO A

6.5.1 - Utilizar dados de desempenho do método, oriundos de trabalho experimental realizado com esta finalidade, tais como os dados de validação.

6.5.2 - No **Anexo I** é apresentada uma abordagem sugerida para estimativa da precisão (repetibilidade) enquanto fonte de incerteza.

6.5.3 - No **Anexo II** é apresentada uma abordagem sugerida para estimativa da incerteza associada à concentração ou massa enquanto fonte de incerteza, quando obtida a partir de uma curva de calibração linear.

6.6 - QUANTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA DO TIPO B

6.6.1 - Este tipo de incerteza não é calculada, pois advém de certificados de calibração, especificações de equipamentos, dados ou especificações técnicas dos fabricantes, etc.

6.6.2 - Normalmente a incerteza reportada nos certificados é normal e expandida. Ela deve ser transformada em incerteza padrão, dividindo-se pelo fator de abrangência k declarado no certificado (frequentemente $k = 2$).

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

- U = incerteza expandida
- k = fator de abrangência
- $u(x_i)$ = incerteza-padrão

6.6.3 - Para medições com instrumentos que dispõem de indicadores analógicos, assume-se distribuição triangular, quando o processo de medição permitir que o valor a ser medido seja possível ajustar de tal modo que o ponteiro indicador se sobreponha com o traço do valor de divisão de escala. Nestes casos, devido ao erro de

posicionamento do ponteiro, considerar como valor para estimar a incerteza padrão, a metade da resolução adotada no dispositivo mostrador.

NOTA 9: Para instrumentos com indicadores analógicos podem ser assumidas como resolução do dispositivo mostrador 1/2, 1/4, 1/5 ou 1/10 do valor da menor divisão de escala.

6.6.4 - Quando existir flutuação das indicações no dispositivo mostrador, adotar o intervalo $(a_+ - a_-)/2$, ou seja, o intervalo correspondente a máxima diferença das indicações verificadas no dispositivo mostrador, dividido por dois. Indiferentemente do tipo de indicador (digital ou analógico), adotar o maior dos intervalos $(a_+ - a_-)/2$ considerando ou a resolução adotada ou a flutuação das indicações. Não as duas.

6.7 - CÁLCULO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA

6.7.1 - Para grandezas de entrada não correlacionadas, a incerteza-padrão combinada é dada por:

$$u_c(x_i) \equiv \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

- $u(x_i)$: incerteza-padrão
- $u_c(y)$: incerteza-padrão combinada
- c_i : coeficiente de sensibilidade
- $u_i(y)$: contribuição da incerteza-padrão

6.7.2 - O coeficiente de sensibilidade pode ser calculado como a derivada parcial do modelo matemático de medição (função f) em relação a x_i , avaliada na estimativa de entrada x_i :

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_1 = x_1, x_2, \dots, x_n = x_n} \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

- f : modelo matemático de medição
- x_i : estimativa de entrada

NOTA 10: Enquanto que $u(x_i)$ é sempre positiva, $u_i(y)$ podem ser positivo ou negativo, dependendo do sinal do coeficiente de sensibilidade c_i . O sinal de $u_i(y)$ deve ser levado em conta no caso de grandezas de entrada correlacionadas.

6.7.3 - Se duas variáveis x_i e x_j forem de algum modo correlacionadas, isto é, se forem mutuamente dependentes de uma ou de outra forma, sua covariância deve também ser levada em conta como uma contribuição à incerteza (equação 4).

NOTA 11: A habilidade para levar em conta o efeito de correlações depende do conhecimento do processo de medição e do julgamento das dependências mútuas das grandezas de entrada.

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_i(y) \cdot u_j(y) \cdot r_{ij}} \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

- u_c : incerteza combinada
- $u_i(y)$: contribuição da incerteza-padrão da variável x_i
- $u_j(y)$: contribuição da incerteza-padrão da variável correlacionada x_j
- r_{ij} : coeficiente de correlação, assumido idealmente como sendo igual a 1

6.8 - MÉTODO DE KRAGTEN PARA CÁLCULO DE INCERTEZA

6.8.1 - O método de Kragten pode ser usado para simplificar os cálculos descritos no item 8.7. Este método exige que apenas o modelo matemático de medição, bem como os valores numéricos dos parâmetros e suas incertezas, sejam conhecidos.

NOTA 12: Este método considera que não há variáveis correlacionadas no modelo matemático de medição.

6.8.2 - Antes da aplicação do método de Kragten, as incertezas de uma fonte única podem ser combinadas entre si através das equações de propagação de incerteza:

- ✓ Quando as incertezas estão relacionadas entre si a partir de um modelo envolvendo soma ou subtração do tipo $y = (p+q=...)$, a seguinte equação deve ser utilizada:

$$u_c(y(p, q..)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2} \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

- $u_c(y)$: incerteza-padrão combinada a partir de modelo envolvendo soma ou subtração
 - $u(p)$: incerteza
 - U : incerteza expandida
- ✓ Quando as incertezas estão relacionadas entre si a partir de um modelo envolvendo produto ou quociente, do tipo $y = p/(q \times r)$, a seguinte equação deve ser utilizada

$$u_c(y(p, q..)) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2} \quad (\text{equação 6})$$

6.8.3 - A planilha básica é montada como no exemplo a seguir, assumindo que o resultado y é função de 4 parâmetros p , q , r e s .

6.8.4 - Inserir os valores de p , q , etc, e a fórmula de cálculo de y na coluna A da planilha. Copiar a coluna A e a fórmula de cálculo para as colunas subsequentes, informando os valores das incertezas-padrão $u(p)$, $u(q)$, etc. na linha 1 (figura 1).

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$
9					
10					
11					

Figura 1. Método de Kragten para cálculo de incertezas (8.8.3).

6.8.5 - Adicionar $u(p)$ ao valor de (p) na célula B3; $u(q)$ ao valor de q na célula C4 e assim sucessivamente nas células diagonais da planilha. A célula B8 será recalculada com os valores desta adição, em cada uma das colunas (figura 2).

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p',,..)$	$y=f(..q',,..)$	$y=f(..r',,..)$	$y=f(..s',,..)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10					
11					

Figura 2. Método de Kragten para cálculo de incertezas (8.8.4).

6.8.6 - Na linha 9, inserir valores da coluna 8 menos A8, obtendo-se o valor de $u(y,p)$, $u(y,q)$ e assim sucessivamente, conforme figura 3.

	A	B	C	D	E
1		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)
2					
3	p	p+u(p)	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r
6	s	s	s	s	s+u(s)
7					
8	y=f(p,q,..)	y=f(p',...)	y=f(..q',..)	y=f(..r',..)	y=f(..s',..)
9		u(y,p)	u(y,q)	u(y,r)	u(y,s)
10	u(y)	u(y,p) ²	u(y,q) ²	u(y,r) ²	u(y,s) ²
11					

Figura 3. Método de Kragten para cálculo de incertezas (8.8.5 e 8.8.6).

6.8.7 - Para obter a incerteza-padrão combinada de y ou $u_c(y)$, a raiz da soma dos quadrados das diferenças individuais $u(y,p)$, $u(y,q)$, etc. deve ser calculada (figura 3).

6.8.8 - O conteúdo das células B10, C10, etc. denota a contribuição de cada incerteza $u(y,x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$ que, dividida pela soma das mesmas, expressa contribuição percentual de cada fonte.

6.9 - INCERTEZA EXPANDIDA DA MEDIÇÃO

6.9.1 - A Incerteza expandida da medição é obtida pela multiplicação da incerteza padrão $u(y)$ da estimativa de saída y por um fator de abrangência k:

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (\text{equação 7})$$

Onde:

- $u_c(y)$: incerteza-padrão combinada
- k: fator de abrangência
- U: incerteza expandida

6.10 - DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ABRANGÊNCIA

6.10.1 - Obter uma incerteza padrão associada à estimativa de saída.

6.10.2 - Estimar os graus de liberdade efetivos ν_{eff} da contribuição da incerteza a partir da fórmula de Welch-Satterhwaite

$$\nu_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4}{\nu_i}} \quad (\text{equação 8})$$

Onde:

- ν_{eff} : número de graus de liberdade efetivo,
- U_c : incerteza padrão combinada,
- u_i : contribuição de cada incerteza padrão,
- ν_i : número de graus de liberdade atribuído a cada incerteza padrão

6.10.3 - Para uma incerteza padrão obtida de uma avaliação do Tipo A, os graus de liberdade são dados por $\nu_i = n-1$

6.10.4 - Para uma incerteza padrão obtida de uma avaliação do Tipo B, os graus de liberdade são dados por $\nu_i \rightarrow \infty$ ou por valor informado no certificado de calibração.

6.10.5 - Após encontrar o número de graus de liberdade efetivo, determine o valor de k através da tabela 2.

6.10.6 - Caso o valor encontrado para ν_{eff} não seja um número inteiro, encontre o valor por interpolação ou arredonde até o próximo inteiro inferior. (exemplo: se $\nu_{\text{eff}} = 11,3$, aproxime para $\nu_{\text{eff}} = 11$ e, portanto $k = 2,25$).

Tabela 2 - Relação entre o número de graus de liberdade efetivo e o fator de abrangência (k), com 95,45% de confiança

ν_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37

ν_{eff}	9	10	11	12	13	14	15	16
k	2,32	2,28	2,25	2,23	2,21	2,20	2,18	2,17

ν_{eff}	17	18	19	20	25	30	35	40
k	2,16	2,15	2,14	2,13	2,11	2,09	2,07	2,06

ν_{eff}	45	50	100	∞
k	2,06	2,05	2,025	2,000

6.10.7 - O valor de k deve ser recalculado caso variáveis correlacionadas tenham sido consideradas a partir da aplicação da equação 4.

6.11 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

6.11.1 - A determinação de incertezas deve ser realizada através de uma tabela ou planilha.

6.11.2 - Para cada variável, devem ser especificadas pelo menos:

- ✓ a estimativa da fonte de incerteza x_i ;
- ✓ a distribuição de probabilidade associada;
- ✓ o respectivo divisor;
- ✓ a incerteza-padrão associada $u(x_i)$;
- ✓ o coeficiente de sensibilidade c_i ;

- ✓ a contribuição de incerteza $u_i(y)$;
- ✓ os graus de liberdade ν_i .

6.11.3 - Um exemplo formal deste arranjo é apresentado na tabela 3, sendo aplicável ao caso de grandezas de entrada não correlacionadas calculadas conforme item 8.7

Tabela 3: Tabela para análise de incerteza de medição.

Variável	Descrição da fonte de incerteza	Estimativa da fonte de incerteza (\pm)	Distrib. de Probabil.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (\pm)	Graus de liberdade (ν_i)
X_1		x_1			$u(x_1)$	c_1	$u_1(y)$	ν_1
X_2		x_2			$u(x_2)$	c_2	$u_2(y)$	ν_2
X_3		x_3			$u(x_3)$	c_3	$u_3(y)$	ν_3
...	
X_n		x_n			$u(x_n)$	c_n	$u_n(y)$	ν_n
$U_c(y)$	Incerteza combinada	$U_c(y)$	t-student	k =				
U	Incerteza expandida	U						U_{eff}

6.11.4 - A contribuição $u_i(y)$ de cada incerteza-padrão deve ser comparada a partir da elaboração de um gráfico de barras ou do cálculo de percentual de contribuição.

6.12 - Declaração da incerteza de medição nos certificados de calibração

6.12.1 - Nos certificados de ensaio, o resultado completo da medição, consistindo da estimativa y do mensurando e da incerteza expandida associada deve ser fornecido na forma $(y \pm U)$.

6.12.2 - Acrescentar uma nota explicativa referente ao critério adotado para o valor do fator de abrangência k :

- ✓ **assumindo-se $k = 2$:** “A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência $k = 2$, que para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de 95%.”
- ✓ **assumindo-se k a partir da estimativa dos graus de liberdade efetivos ν_{eff} da contribuição da incerteza empregando-se a fórmula de Welch-Satterhwaite:** “A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza-padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência $k = XX$, o qual para uma distribuição-t com $\nu_{eff} = YY$ graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.”

6.12.3 - Supõe-se que o valor apresentado como resultado de uma medição já contemple todas as correções ou fatores de correção devido a efeitos sistemáticos provenientes de certificados de calibração, temperatura ambiente ou de outras grandezas de influência externa.

NOTA 13: Caso se opte pela não correção da tendência (T_d) ou erro sistemático informado no certificado de calibração ou relatório de ensaio, então deve-se considerar a incerteza máxima (U_{max}) que é obtida como a soma em módulo do maior valor de tendência (ou correção), com o maior valor de incerteza expandida (U_{95}) considerando todos os pontos calibrados.

$$U_{max} = |Tend\ência| + |U_{95\ max}| \quad (\text{equação 9})$$

NOTA 14: A incerteza obtida do certificado de calibração do instrumento ou equipamento usado em uma nova calibração ou ensaio é considerada como uma das componentes de um novo balanço, que envolverá novas fontes de incerteza presentes no processo de medição deste ensaio.

6.12.4 - O valor numérico da incerteza de medição deve ser fornecido com no máximo dois algarismos significativos.

6.12.5 - O valor numérico do resultado da medição, na declaração final, deve ser arredondado para o último algarismo significativo do valor da incerteza expandida, atribuída ao resultado da medição. Entretanto, se o arredondamento diminui o valor numérico da incerteza de medição em mais de 5%, recomenda-se que o arredondamento seja feito para cima.

6.12.6 - O arredondamento é realizado de acordo com a tabela 4.

Tabela 4 - Regras de arredondamento de valores conforme Norma ABNT NBR 5891.

Condições	Procedimentos	Exemplos
Se o algarismo a direita do último dígito que se pretende representar for < 5	último dígito a ser representado fica inalterado.	53,24 passa a 53,2
Se o algarismo a direita do último dígito que se pretende representar for > 5	Adiciona-se uma unidade ao último dígito representado	42,87 passa a 42,9 25,08 passa a 25,1
Se o algarismo a direita do último dígito que se pretende representar for = 5	Adiciona-se uma unidade ao último dígito representado e desprezam-se os demais dígitos à direita se este for originalmente ímpar.	2,3500 passa a 2,4 76,150 passa a 76,2
	Apenas são desprezados os demais dígitos à direita se este dígito for originalmente par ou zero.	4,650 passa a 4,6 27,050 passa a 27,0

7 – QUADRO DE EDIÇÃO

REVISÃO	PÁGINA	DATA	ELABORAÇÃO	OBSERVAÇÕES
-	Todas	17/10/2013	Rodrigo L. Bonifácio	
1	7	20/02/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Revisada equação 2
1	8	20/02/2014	Rodrigo L. Bonifácio	NOTA 8: As maiores incertezas das balanças, vidrarias e micropipetas poderão estar publicadas no FT-LAPOC-5460-01 para cada um dos setores, visando facilitar o cálculo de incerteza.
1	3	20/02/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Inserido documento FT-LAPOC-5460-01

8 – ANEXOS

ANEXO I. ESTIMATIVAS DE PRECISÃO

I.1. Selecionar 3 amostras referentes aos níveis baixo, médio e alto da faixa de trabalho do ensaio.

I.2. Cada um dos executantes autorizados do ensaio deverá realizar pelo menos 5 determinações independentes (em dias diferentes) destas amostras

I.3. Calcular a estimativa do desvio-padrão amostral para cada um dos conjuntos de dados nos diferentes níveis, a partir da equação 10:

$$s = \frac{\bar{R}}{d_2} \quad (\text{equação 10})$$

Onde:

- s: estimativa do desvio-padrão amostral,
- \bar{R} : amplitude do subgrupo
- d_2 : fator estatístico relacionado ao tamanho do subgrupo amostral, conforme tabela 5.

Tabela 5 - Fator estatístico d_2 relacionado ao tamanho do subgrupo amostral

n	2	3	4	5	6	7	8	9
d2	1,128	1,693	2,059	2,326	2,534	2,704	2,847	2,970

n	10	11	12	13	14	15	20	25
d2	3,078	3,173	3,258	3,336	3,407	3,472	3,735	3,931

I.4. Realizar o teste-F de Snedecor (dois conjuntos de dados) ou teste de Levene (mais de dois conjuntos de dados) com 5% de significância para avaliação de homogeneidade das variâncias entre os técnicos, nos 3 níveis.

I.5. Caso as variâncias sejam homogêneas, o desvio-padrão amostral pode ser calculado utilizando todos os dados disponíveis (para mais de 15 dados, pode ser usada a equação 11) para cada um dos níveis.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{equação 11})$$

Onde:

- s = desvio-padrão amostral
- n = número de observações,
- x_i = valor obtido em cada observação,
- \bar{x} : média das observações obtidas

I.6. Caso as variâncias sejam heterogêneas, apenas o conjunto de dados do técnico com maior variância deverá ser considerado para o nível considerado.

I.7. Calcular o desvio-padrão relativo a partir da equação 12 para cada um dos níveis.

$$DPR = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{equação 12})$$

Onde:

- DPR: desvio-padrão relativo
- s: desvio-padrão amostral
- \bar{x} : média das observações obtidas

I.8. O valor obtido será considerado como a melhor estimativa de precisão para o nível de resposta considerado.

I.9. Para fins de utilização como componente da incerteza, considerar divisor 1 (distribuição normal) e coeficiente de sensibilidade igual 1.

ANEXO II. ESTIMATIVAS DE LINEARIDADE

II.1. Uma vez que as metodologias podem calcular os resultados por uma curva de analítica, foram utilizadas as considerações do guia EURACHEM/CITAC para este cálculo.

II.2. Segundo este guia, é possível destacar diferentes fontes de incerteza para a curva de calibração:

- ✓ Variações aleatórias em y: afeta tanto as respostas de referência quanto as respostas medidas (fonte 1);
- ✓ Efeitos aleatórios: Resultando em erro nos valores de referência para x (fonte 2);
- ✓ Valores de x e y: Podem estar sujeitos a um deslocamento constante desconhecido, oriundos, por exemplo, quando da obtenção dos valores de x por diluição serial de uma solução concentrada com uma incerteza associada (fonte 3);
- ✓ Assunção da linearidade: linearidade assumida pode não ser válida (fonte 4);
- ✓ Outras fontes: É considerada toda e qualquer característica capaz de influenciar nos resultados (fonte 5).

II.3. Ainda segundo o guia, as fontes 2, 3, 4 são pouco significativas; a fonte 5 já pode ser abrangida através do cálculo pela calibração linear dos mínimos quadrados da fonte mais significativa (fonte 1 – variações aleatórias em y). Desta maneira o cálculo de incerteza pode ser realizado considerando a fonte 1, utilizando as equações 13 a 16 discriminadas abaixo.

- ✓ Equação 10: Equação para curva de calibração linear segundo guia EURACHEM/CITAC

$$A_j = c_j \cdot B_1 + B_0 \quad (\text{equação 13})$$

- ✓ Equação 11. Equação para cálculo de incerteza das variações aleatórias em y segundo guia EURACHEM/CITAC

$$\text{incerteza} = \frac{s}{B_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (\text{equação 14})$$

- ✓ Equação 12 Equação para cálculo do desvio padrão residual (S) segundo guia EURACHEM/CITAC

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} \quad (\text{equação 15})$$

- ✓ Equação 13. Equação para cálculo do desvio padrão residual (S_{xx}) segundo guia EURACHEM/CITAC

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{C})^2 \quad (\text{equação 16})$$

Onde:

- p: Número de medições para determinar a concentração dos analitos;
- n: Número de medições para calibração;
- C_0 : Resultado de concentração da amostra analisada;
- \bar{C} : Valor médio dos diferentes padrões de calibração;
- A_j : A j-ésima medição do j-ésimo padrão de calibração
- C_j : Concentração do j-ésimo padrão de calibração
- B_1 : Coeficiente angular
- B_0 : Coeficiente linear