SUMÁRIO

1 OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O presente documento estabelece critérios e orientações aos avaliadores da Rede Metrológica RS quanto à avaliação da incerteza de medição em laboratórios reconhecidos ou postulantes ao reconhecimento de competência pela Rede Metrológica RS segundo a NBR ISO/IEC 17025.

Este documento não deve ser entendido como um substituto ao Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM), que é considerado o método internacional de referência para a expressão da incerteza de medição. O presente documento visa a fornecer orientações complementares e a dirimir eventuais dúvidas dos avaliadores de laboratórios da Rede Metrológica RS, quando da realização de avaliações.

2 REFERÊNCIAS

- A2LA. G108 - *Guidelines for Estimating Uncertainty for Microbiological Counting Methods*.
- ABNT/INMETRO. Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM).
- EURACHEM/CITAC. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*.
- EURACHEM/CITAC. *Measurement uncertainty arising from sampling*. EURACHEM, CITAC, EUROLAB, Nordtest, UK RSC AMC.
- European Co-operation for Acreditation (EA). EA-4/02 – *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration*.
- European Co-operation for Acreditation (EA). EA-4/16 – *EA Guidelines on the Expression of the Uncertainty in Quantitative Testing*.
- INMETRO. Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia (VIM)
- INMETRO. DOQ-CGCRE-008 - Orientação sobre a validação de métodos de ensaios químicos.

- INMETRO. DOQ-CGCRE-017 - Orientação para realização de calibração de medidores analógicos de pressão.
- INMETRO. NIT-DICLA-021 – Expressão da Incerteza de Medição.
- IPAC. OGC005 - Guia para a Estimativa de Incertezas em Ensaios Microbiológicos.
- IPAC. OGC007 - Guia para a Quantificação de Incerteza em Ensaios Químicos.
- ISO. ISO 5725 - *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*.
- NORDTEST. *Uncertainty from Sampling: A Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation*.
- UKAS. M3003 - *The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurement*.
- RM 02 – PROCEDIMENTO PARA RECONHECIMENTO DE COMPETÊNCIA DE LABORATÓRIOS
- RM 53 – ORIENTAÇÕES SOBRE DECLARAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO EM METROLOGIA DIMENSIONAL
- RM 55 – ORIENTAÇÕES SOBRE DECLARAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NA ÁREA DE TORQUE

3 DEFINIÇÕES

As definições constantes no GUM e no VIM se aplicam, em especial:

- Incerteza de medição: parâmetro, associado ao resultado da medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentadamente atribuídos a um mensurando.

4 METODOLOGIA

4.1 O que é incerteza?

A definição formal do GUM para “incerteza de medição” traz vários pontos a destacar. Primeiramente, ressalta-se que a incerteza está relacionada a um valor de medição, que é o resultado da medição, e não ao valor verdadeiro do mensurando, o qual na prática não é conhecido. O resultado da medição é apenas a melhor estimativa de tal valor verdadeiro e, na ausência de efeitos sistemáticos, geralmente é obtido pela média aritmética de N medições repetidas do mesmo mensurando.

O segundo ponto a destacar é que a incerteza caracteriza uma faixa de dispersão ou intervalo, e não um valor pontual. Nesse sentido, a incerteza não deve ser confundida com “erro”, pois esse último é um valor pontual e não uma faixa e usualmente pode ser corrigido, quando aplicado um fator de correção adequado. Já a incerteza é a dúvida remanescente associada ao resultado da medição. Ela mede o grau de desconhecimento sobre aquilo que está sendo medido.

Por fim, cabe ressaltar que a incerteza corresponde a uma faixa de valores que podem ser atribuídos fundamentadamente ao mensurando, isto é, de uma forma fundamentada e realista, não devendo ser entendida como uma “faixa de segurança”. Ou seja, a incerteza não deve, por um lado, ser subestimada e, por outro, tampouco deve ser sobreestimada.

<u>Exemplo 01:</u> suponha que o diâmetro de uma peça medida por um laboratório através de uma média de observações repetidas seja de 10,32 mm, com incerteza de 0,03 mm (digamos que esse valor de incerteza tenha sido calculado pelo laboratório), para uma probabilidade de abrangência de 95,45%. Ou seja, o diâmetro da peça será (10,32 ± 0,03) mm. Em outras palavras, isso quer dizer que, com 95,45% de probabilidade, o intervalo de incerteza que vai desde 10,29 mm até 10,35 mm compreenderá o valor do diâmetro da peça e que a melhor estimativa para esse diâmetro é de 10,32 mm.

4.2 Importância e impacto da incerteza

Como um resultado de medição nada mais é do que meramente uma estimativa do valor verdadeiro do mensurando, a incerteza torna-se necessária para expressar o grau de dúvida associado ao resultado da medição. Dessa forma, a incerteza é fundamental em diversas situações, tais como:

a) na calibração de equipamentos, instrumentos e padrões, para verificar se os mesmos encontram-se dentro das tolerâncias definidas;

b) na área de ensaios, para verificar se o resultado do ensaio pode ser aprovado ou não;

c) na área legal, para verificar conformidade de resultados de medições com limites de tolerâncias legais;

d) no controle de riscos associados à tomada de decisão de aprovar ou rejeitar uma amostra.

Adicionalmente, a incerteza de medição pode ser um diferencial competitivo, pois o cliente tende a buscar aquele laboratório que tenha melhor qualidade na sua medida e, portanto, a menor incerteza. Assim, a incerteza se constitui como um parâmetro fundamental que indica a qualidade da medição.

A incerteza possibilita a comparabilidade das medições e é particularmente útil ao cliente na tomada de decisões. Quando há um limite de tolerância máximo ou mínimo para o mensurando, seja ele estabelecido por uma legislação ou de alguma outra forma, a incerteza torna-se imprescindível para a interpretação correta do resultado da medição.

Exemplo 02: uma legislação estabelece que o teor máximo de contaminantes em uma amostra de pescado é de 0,200 mg/g. Se o resultado de uma medição for próximo a esse limite, por exemplo, 0,197 mg/g, surge uma dúvida: o nível de contaminantes na amostra, de fato, atende à legislação, ou ele está acima do permitido, uma vez que o resultado é apenas uma estimativa e esse apresenta uma incerteza? A Figura 1 ilustra tal situação.

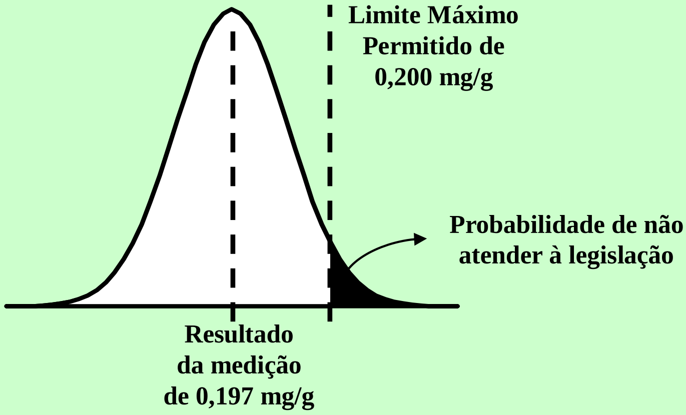


Figura 1. Impacto da incerteza na decisão de aprovar ou rejeitar uma amostra

Levando em consideração a incerteza, o usuário dessa medição pode avaliar qual a probabilidade do valor de contaminantes no pescado estar acima do limite máximo permitido pela legislação. Por exemplo, se a incerteza expandida da medição for de U = 0,004 mg/g, para uma probabilidade de abrangência de 95,45% de uma distribuição normal, com fator de abrangência k = 2, a probabilidade do nível de contaminantes não atender à legislação será conforme segue:

Primeiro transforma-se a variável para o escore-Z:

$$Z = \frac{X - x_i}{u_c(y)} = \frac{0{,}200 - 0{,}197}{0{,}004/2} = 1{,}5 \qquad (1)$$

Onde X é o limite superior da legislação, x_i é o resultado da medição e $u_c(y)$ é o valor da incerteza padrão combinada da medição, equivalente a uma medida de dispersão de um desvio padrão, obtida por U / k.

E em seguida, calcula-se a probabilidade da variável assumir um valor padronizado maior do que o de escore-Z calculado:

$$P(X > z) = 1 - P(X \leq z) = 1 - P(X \leq 1{,}5) = 1 - 0{,}933 = 0{,}067 \qquad (2)$$

Ou seja, há uma chance de aproximadamente 7% do pescado não atender ao limite máximo permitido de contaminantes. Este tipo de informação possibilita ao usuário dessa medição avaliar e definir um risco aceitável na sua tomada de decisão. Assim, se ele decidir considerar a amostra como aprovada, saberá que estará incorrendo em um risco de 7% de ter tomado uma decisão errada, ou seja, aprovar uma amostra quando na verdade deveria reprová-la.

Esse conceito de avaliação de risco se estende a várias situações e só pode ser conhecido caso a incerteza também a seja. Dessa forma, se a incerteza não tiver sido expressada de uma maneira adequada, a interpretação do resultado também será prejudicada, podendo acarretar em desperdícios e retrabalhos para o usuário da medição.

A incerteza de medição também é uma ferramenta de valiosa utilidade para o laboratório, no sentido de possibilitar a identificação dos fatores que mais influenciam no resultado do ensaio/calibração e, dessa forma, implementar controles adequados para a garantia da qualidade e melhoria contínua.

Tendo em vista o exposto, a cuidadosa avaliação da incerteza de medição por parte do avaliador da Rede Metrológica RS torna-se um fator fundamental na avaliação da competência técnica de laboratórios de calibração e ensaio.

4.3 Breve revisão sobre o método de expressão de incerteza de medição

O objetivo desse tópico é realizar, de uma maneira sucinta, uma revisão sobre o método de expressão da incerteza[1] descrito pelo GUM, que é a referência internacional na área. Maiores detalhes podem ser consultados no referido documento e nas demais publicações indicadas nas referências. Os passos do método podem ser resumidos no fluxograma da Figura 2.

[1] O termo “expressão da incerteza”, conforme utilizado pelo GUM, foi empregado neste documento no seu sentido mais amplo, o qual compreende desde o estudo das componentes de incerteza e a sua estimativa, até a sua apresentação. Optou-se por não utilizar o termo “avaliação da incerteza” porque esse poderia ser confundido com a atividade de avaliação realizada pelo avaliador da Rede Metrológica RS.

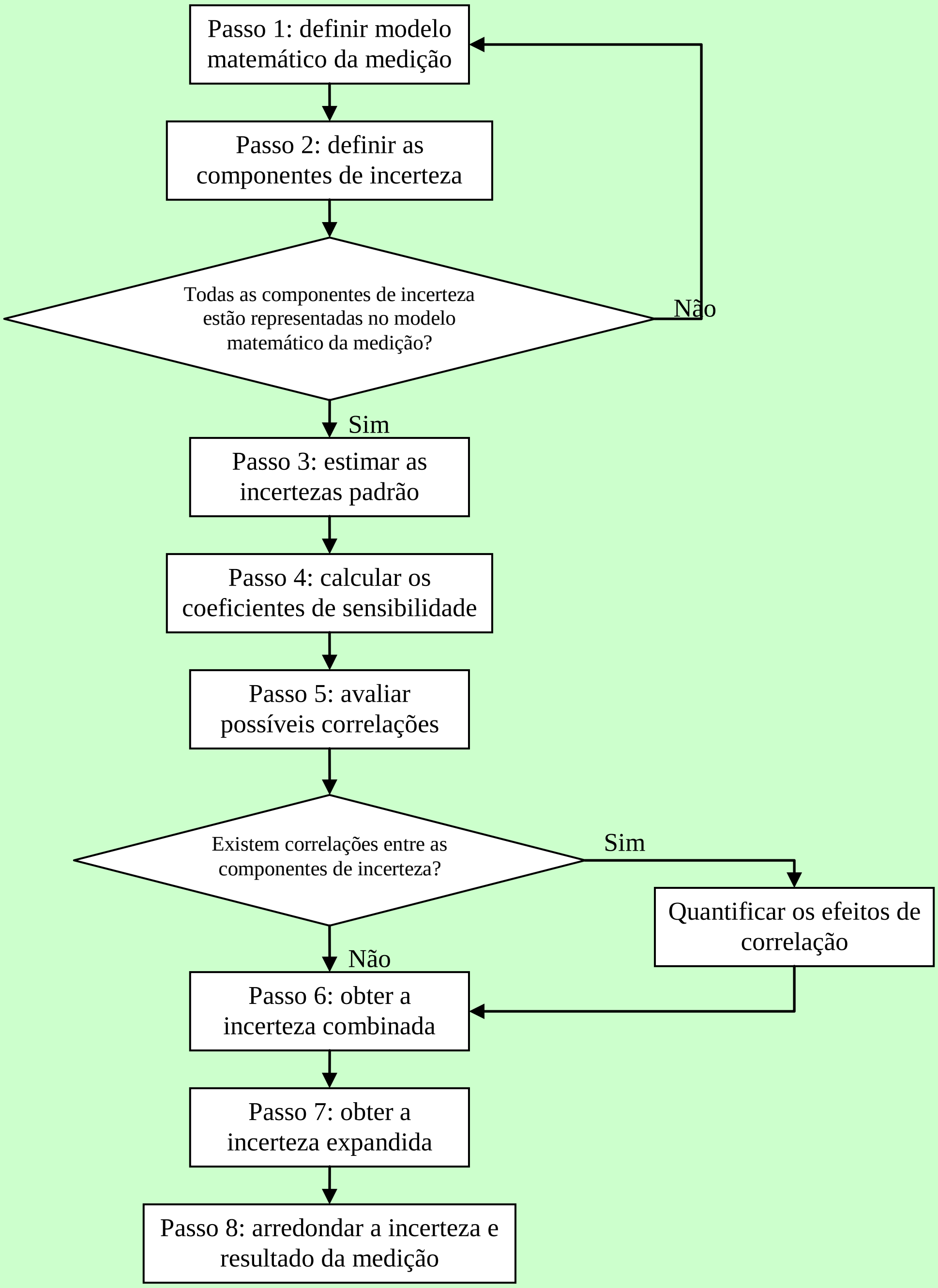


Figura 2. Fluxograma dos passos para a expressão da incerteza de medição

Ao final, convém apresentar todos os cálculos realizados por meio de uma “planilha de incerteza”. Convém que tal planilha apresente, no mínimo, a descrição das componentes de incerteza, o valor das incertezas padrão, os coeficientes de sensibilidade, as contribuições para incerteza, a incerteza combinada, o valor do fator de abrangência *k* e a incerteza expandida.

Um modelo, baseado no documento do Inmetro NIT-DICLA-021, é apresentado na Tabela 1. Tal modelo é apenas orientativo, não sendo mandatório.

Tabela 1. Modelo de planilha de incerteza

Grandeza Xi	Estimativa x_1	Distribuição de probabilidade[2]	Incerteza Padrão $u(x_1)$	Coeficiente de sensibilidade c_1	Contribuição para a incerteza padrão $u_1(y)$	Graus de Liberdade[3]
X_1	x_1		$u(x_1)$	c_1	$u_1(y)$	V_1
X_2	x_2		$u(x_2)$	c_2	$u_2(y)$	V_2
- -	- -					- -
X_N	x_N		$u(x_N)$	c_N	$u_N(y)$	V_N
Y	y	$k=$			$u(y)$	V_{eff}

A seguir, estão detalhados os passos descritos no fluxograma da Figura 2.

Passo 1: Estabelecer o Modelo Matemático da Medição

O GUM está baseado na "lei da propagação de incertezas". A expressão da incerteza de medição inicia pelo estabelecimento de um modelo matemático para a medição. Na maioria dos casos, o mensurando Y não é medido diretamente, mas é determinado a partir de N outras grandezas de entrada $X_1, X_2,..., X_N$ através de uma relação funcional f:

$$Y = f(X_1, X_2,..., X_N) \tag{3}$$

Tais grandezas de entrada são as variáveis do modelo matemático da medição.

Exemplo 03: se desejamos medir a tensão de ruptura, σ, de um corpo de prova em um ensaio de tração, temos uma relação funcional que depende da força F aplicada para romper o corpo de prova e a área A de sua seção transversal:

$$\sigma = f(F, A) = F / A \tag{4}$$

Em determinadas situações, o modelo matemático da medição pode ser tão simples quanto a expressão $Y = X_1 - X_2$. Isso é o caso, por exemplo, de uma medição direta, obtida por meio de uma comparação de duas grandezas.

Exemplo 04: em calibrações, o mensurando geralmente é o erro de indicação, definido pelo VIM como a indicação de um instrumento de medição menos um valor verdadeiro (convencional) da grandeza de entrada correspondente. Logo, o modelo matemático para o erro de indicação será:

$$EI = VI - VVC \tag{5}$$

Onde EI é o erro de indicação, VI é o valor indicado pelo instrumento e VVC é o valor verdadeiro convencional. Em alguns casos, pode ser difícil explicitar o modelo matemático da medição. Veja a seção 4.4 deste documento para maiores orientações quanto ao estabelecimento do modelo matemático da medição.

Passo 2: Definir as Componentes de Incertezas

A seguir, deve-se realizar uma análise crítica a fim de identificar todas as componentes de incerteza. Tais componentes podem estar atreladas a condições ambientais, operador, equipamentos e padrões utilizados, método de medição, amostragem e outros fatores.

Uma vez definidas as componentes de incerteza, deve-se verificar se todas elas estão devidamente representadas como grandezas de entrada no modelo matemático da medição. Em caso negativo, deve-se complementar o modelo matemático pela introdução de tais grandezas. Maiores detalhes sobre modelos matemáticos de medição constam no item 4.4.

Para auxiliar na definição das componentes de incerteza, o laboratório pode fazer uso do diagrama de causa e efeito, porém sua utilização não deve ser entendida como obrigatória. Os itens 4.5.2 e 4.5.3 deste documento apresentam uma relação de componentes de incerteza comum em diversos tipos de calibrações e ensaios.

Passo 3: Estimar as Incertezas Padrão

As incertezas associadas às variáveis do modelo matemático da medição são avaliadas de acordo com os métodos de avaliação chamados pelo GUM de “Tipo A” e “Tipo B”. A avaliação do Tipo A da incerteza é o método que emprega uma análise estatística de uma série de observações repetidas no momento do ensaio/calibração. A incerteza padrão do Tipo A pode ser expressa pelo desvio padrão experimental da média, obtido conforme item 4.5.4 deste documento.

A avaliação do Tipo B é o método que emprega outros meios que não a análise estatística de uma série de observações repetidas no momento do ensaio/calibração. Nesse caso, a avaliação da incerteza é baseada em outros conhecimentos, tais como:

a) dados históricos de desempenho do método de medição;

b) incertezas herdadas da calibração dos equipamentos e padrões;

c) especificações dos equipamentos e padrões;

d) faixa de condições ambientais, entre outros.

Com os métodos de avaliação do Tipo A e do Tipo B, estima-se a incerteza padrão de cada grandeza de entrada do modelo matemático da medição. A incerteza padrão, $u(x_i)$, é uma medida de dispersão equivalente a um desvio padrão. As incertezas padrão são dependentes do tipo de componente de incerteza e da distribuição de probabilidade a ela associada. A Figura 3 exemplifica o caso de uma variável descrita por uma distribuição de probabilidade retangular, com largura ± *a*. Para transformar essa componente de incerteza (±*a*) em uma incerteza padrão, deve-se dividir *a* por $\sqrt{3}$. O fator que é empregado para converter a componente de incerteza em uma incerteza padrão (no exemplo, o fator $\sqrt{3}$) é chamado de divisor.

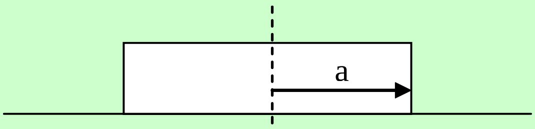
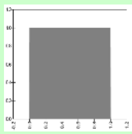
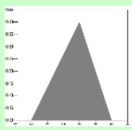
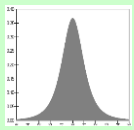
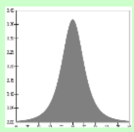


Figura 3. Variável aleatória com distribuição retangular

Por exemplo, imagine que o erro máximo admissível de um equipamento seja de ±0,50 %. Então, a incerteza padrão $u(x_i)$ correspondente, admitindo uma distribuição de probabilidade retangular, será de:

$$u(x_i) = \frac{0{,}50}{\sqrt{3}} = 0{,}29\% \tag{6}$$

A distribuição de probabilidade para cada variável depende do tipo de informação que se tem disponível a respeito da respectiva componente de incerteza. A Figura 4 fornece orientações quanto à atribuição de distribuições de probabilidade, assim como o seu divisor apropriado.

Tipo de Componente de Incerteza	**Distribuição de Probabilidade**	**Divisor**
Quando se conhecem apenas os valores máximos e mínimos de variação (±*a*): por exemplo, o erro máximo admissível para um determinado equipamento ou o efeito causado pela resolução finita do equipamento utilizado	Retangular 	$\sqrt{3}$
Quando se conhecem os valores máximos e mínimos de variação (±*a*) e o valor mais provável: por exemplo, o erro de posicionamento de um instrumento em uma marca de escala	Triangular 	$\sqrt{6}$
Desvio padrão da média de um conjunto de *N* medições repetidas	t-Student 	$\sqrt{N}$
Desvio padrão de dados históricos de repetitividade e/ou reprodutibilidade, na situação em que o resultado do ensaio/calibração é obtido por meio de uma única medição e não por uma média	t-Student 	1
Incerteza herdada da calibração de equipamentos e padrões	Normal ou t-Student, conforme	Valor de k informado no

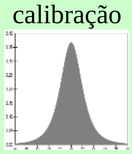
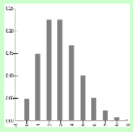
	certificado de calibração 	certificado de calibração
Desvio padrão de um processo de contagem de elementos discretos, com média *m* e desvio padrão $\sqrt{m}$	Poisson 	1

Figura 4. Distribuições de probabilidade e seus divisores apropriados para o tipo de componente de incerteza

Passo 4: Calcular os Coeficientes de Sensibilidade

Os coeficientes de sensibilidade, c_i, servem como fatores de conversão de unidades de medida, convertendo a incerteza padrão de cada variável, $u(x_i)$, para a mesma unidade de medida de Y. O produto entre a incerteza padrão, $u(x_i)$, e seu respectivo coeficiente de sensibilidade, c_i, dá origem a chamada contribuição de incerteza, $u_i(y)$, que corresponde a uma medida de dispersão equivalente a um desvio padrão, com a mesma unidade de medida do mensurando.

Os coeficientes de sensibilidade são calculados através das derivadas parciais de Y em relação a cada variável X. Abaixo estão apresentadas duas regras de aplicação das derivadas para cálculo dos coeficientes de sensibilidade em situações corriqueiras de laboratório:

Regra 1: se o modelo matemático da medição for uma pura soma de N variáveis, os coeficientes de sensibilidade serão todos iguais a um. Caso haja subtração, o sinal do coeficiente será negativo.

<u>Exemplo 05:</u> um laboratório deseja realizar uma pesagem de uma amostra contida em um recipiente. Para tanto, realiza a pesagem do recipiente vazio e, após colocada a amostra, realiza nova pesagem, correspondendo à massa total do recipiente com a amostra. A massa de amostra, M_a, será igual à massa total, M_t, menos a massa do recipiente vazio M_r (ou seja, $M_a = M_t - M_r$). Os coeficientes de sensibilidade c_{Mt} e c_{Mr} para as variáveis massa total e massa do recipiente vazio serão, respectivamente:

$c_{Mt} = 1$

$c_{Mr} = -1$

Regra 2: se o modelo matemático da medição for apenas um produto de N variáveis, os coeficientes de sensibilidade serão iguais a (y / x_i), ou seja, eles serão iguais ao resultado da medição dividido pelo valor correspondente da variável que se quer calcular o coeficiente. Note que aqui não é utilizado o valor de incerteza da variável, mas sim, a melhor estimativa do valor da variável em si. Lembre-se que, para variáveis que estão dividindo em uma equação, pode-se também expressá-las na forma de produto. Isto é, se desejarmos passar $1 / X^2$ para o numerador, teremos então $1 \, . \, X^{-2}$.

Exemplo 06: considerando o exemplo 03, do ensaio de tensão de ruptura, se o valor de força aplicada para romper o corpo de prova for de 2500 N e a área for de 50 mm^2, os coeficientes de sensibilidade para a força, c_F, e para a área, c_A, serão:

$c_F = (F / A) / F = 1 / A = 1 / 50 = 0{,}02 \text{ mm}^{-2}$

$c_A = (F \, . \, A^{-1}) / A = - F \, . \, A^{-2} = - F / A^2 = - 2500 / 50^2 = - 1 \text{ N/mm}^4$

Observação: o sinal negativo no segundo coeficiente é devido ao expoente negativo da variável área, quando essa está sendo derivada, na sua multiplicação com a força.

As derivadas também podem ser estimadas por simulação numérica. O resultado, neste caso, será aproximado. O método da simulação de Kragten, descrito na Eurachem (2000), pode ser consultado.

Passo 5: Avaliar e Quantificar as Possíveis Correlações

A correlação existe quando duas grandezas de entrada, X_i e X_j, apresentam uma relação de dependência entre elas ou com uma terceira grandeza de entrada comum a ambas. Tal relação pode estar presente quando, por exemplo, as duas grandezas de entrada são medidas com um mesmo equipamento. Nesse caso, pode-se dizer que a correlação será forte.

O coeficiente de correlação, $r(x_i,x_j)$, mede o grau de correlação linear entre duas variáveis. Ele pode variar desde – 1 até 1. No caso de duas grandezas de entrada medidas com um mesmo equipamento, pode-se dizer, para efeitos práticos, que $r(x_i,x_j) = 1$.

Efeitos de correlação podem reduzir a incerteza combinada quando, por exemplo, um instrumento é utilizado como um comparador entre um padrão e um em calibração. Tal caso consiste em uma correlação negativa. Em outras situações, os erros das medições de variáveis correlacionadas serão combinados em uma mesma direção e isso acarretará um aumento da incerteza combinada. Esse caso consiste em uma correlação positiva. O efeito da correlação será negativo se $r(x_i,x_j) < 0$ e será positivo se $r(x_i,x_j) > 0$.

Quando duas variáveis x_i e x_j são medidas simultaneamente em um processo de n medições repetidas, o coeficiente de correlação $r(x_i,x_j)$ é obtido da seguinte forma:

$$r(x_i, x_j) = \frac{s(x_i, x_j)}{s(x_i) \cdot s(x_j)} \quad (7)$$

Onde $s(x_i)$ é o desvio padrão associado a x_i, $s(x_j)$ é o desvio padrão associado a x_j e $s(x_i,x_j)$ é a covariância associada a x_i e x_j, obtidos através dos dados das n medições repetidas de x_i e x_j.

A relação de dependência entre duas variáveis também pode ser avaliada matematicamente por meio da avaliação das componentes de incerteza que são comuns entre ambas as variáveis. Isto pode ser feito através do cálculo da covariância. Por exemplo, suponha que duas variáveis X_1 e X_2 dependam de um conjunto de variáveis não-correlacionadas $Q_1, Q_2, ..., Q_N$. Assim:

$$X_1 = f(Q_1, Q_2, ..., Q_N) \qquad e \qquad X_2 = g(Q_1, Q_2, ..., Q_N) \tag{8}$$

Se $u^2(q_i)$ é o quadrado da incerteza associada à variável Q_i, então os quadrados das incertezas associadas à X_1 e com X_2 serão:

$$u^2(x_1) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial f}{\partial q_i} \right]^2 u^2(q_i) \tag{9}$$

$$u^2(x_2) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial g}{\partial q_i} \right]^2 u^2(q_i) \tag{10}$$

Então, a covariância associada com X_1 e X_2 será:

$$u(x_1, x_2) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} u^2(q_i) \tag{11}$$

Em razão de somente aqueles termos para os quais $\partial f / \partial q_i \neq 0$ e $\partial g / \partial q_i \neq 0$, para um dado i, contribuírem para o somatório da Equação 10, a covariância é zero se nenhuma variável é comum a ambos f e g.

<u>Exemplo 07:</u> um laboratório de análises químicas realiza uma diluição de amostra, pipetando 1 mL de amostra em um balão volumétrico de 10 mL e avolumando com água destilada. O modelo matemático para o fator de diluição, F, será:

$$F = V_f / V_i \tag{12}$$

Onde V_f é o volume final de diluição de 10 mL, medido com balão volumétrico, e V_i é o volume inicial pipetado de amostra a ser diluída, de 1 mL. A variação de temperatura, ΔT, irá causar uma expansão volumétrica, ΔV, tanto em V_i como em V_f, de acordo com:

$$\Delta V = V_0 . \gamma . \Delta T \tag{13}$$

Onde V_0 é o volume nominal não expandido e γ é o coeficiente de expansão volumétrica do líquido em diluição. Considere nesse exemplo, o γ da água, que vale $2{,}1 \times 10^{-4}$ ºC^{-1}. Considere também uma variação de temperatura no laboratório, ΔT, de ± 5 ºC. Com auxílio da Figura 4, podemos atribuir uma distribuição de probabilidade retangular para a variação de temperatura e, dessa forma, a incerteza padrão relacionada à variação de temperatura será:

$$u(\Delta T) = 5 / \sqrt{3} \ mL \tag{14}$$

Assim, V_i e V_f estarão correlacionadas devido ao efeito da variação da temperatura, ΔT, que ocorre em ambas as variáveis. A covariância entre V_i e V_f pode ser calculada com base na Equação 11:

$$u(V_i,V_f)=\frac{\partial V_i}{\partial \Delta T}\frac{\partial V_f}{\partial \Delta T}u^2(\Delta T)=V_i\cdot\gamma^2\cdot V_f\cdot u^2(\Delta T) \tag{15}$$

$$u(V_i,V_f)=1\cdot\left(2{,}1\cdot 10^{-4}\right)^2\cdot 10\cdot\left(5/\sqrt{3}\right)^2=0{,}000003675\,mL^2 \tag{16}$$

Passo 6: Obter a Incerteza Combinada

Uma vez obtidas todas as incertezas padrão e os coeficientes de sensibilidade, a lei de propagação de incertezas estabelece que as incertezas padrão relacionadas a cada variável do modelo matemático da medição devem ser propagadas para gerar uma incerteza combinada $u_c(y)$ tal que:

$$u_c(y)=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}c_i^2u^2(x_i)}=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}u_i^2(y)} \tag{17}$$

Tal incerteza representa uma faixa de dispersão equivalente a um desvio padrão, avaliado ao redor do resultado da medição.

Quando existirem correlações entre as componentes de incerteza o efeito de tais correlações devem ser incorporados à incerteza combinada. A Equação 17 é então reescrita:

$$u_c(y)=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}c_i^2u^2(x_i)+2\sum_{i=1}^{N-j}\sum_{j=i+1}^{N}c_i\,c_j\,u(x_i)u(x_j)r(x_i,x_j)} \tag{18}$$

Outra forma, alternativa à Equação 18, é através das covariâncias:

$$u_c(y)=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}c_i^2u^2(x_i)+2\sum_{i=1}^{N-j}\sum_{j=i+1}^{N}c_i\,c_j\,u(x_i,x_j)} \tag{19}$$

Exemplo 08: um metrologista deseja medir, através de um cronômetro, o tempo que uma amostra leva para atingir determinado estado previamente definido. Ele repete seu experimento cinco vezes e o resultado final é a média aritmética das cinco repetições. Considere as seguintes componentes de incerteza: a) desvio padrão experimental da média das repetições; b) incerteza advinda do erro máximo admissível do cronômetro, especificado pelo seu fabricante; c) efeito da resolução finita do cronômetro utilizado. Tal exemplo é apenas ilustrativo, porém pode ser estendido para diversas áreas da metrologia. O modelo matemático da medição pode ser escrito como:

$$Y = X + \Delta_{esp} + \Delta_{res} \tag{20}$$

Onde Y é o tempo médio que a amostra leva para atingir o estado, X é a melhor estimativa do tempo, obtido pela média aritmética das cinco repetições, Δ_{esp} é a incerteza advinda do erro máximo admissível do cronômetro, especificado pelo seu fabricante, e Δ_{res} é o efeito causado pela resolução finita do cronômetro.

Se o valor das cinco medições são 3,02 s, 3,12 s, 3,02 s, 3,07 s e 3,12 s, logo a média será 3,07 s e o desvio padrão das observações repetidas será 0,05 s. Considere que o erro máximo admissível do cronômetro seja de ±0,02 s e que a resolução do cronômetro seja de 0,01 s.

O erro máximo admissível e o efeito da resolução finita do cronômetro são tipicamente componentes de incerteza com distribuição de probabilidade retangular, conforme indicado na Figura 4. Já o desvio padrão da média das repetições está associado a uma variável com distribuição t-Student. Assim sendo, as incertezas padrão obtidas com o auxílio da Figura 4 serão:

$$u(\Delta_{esp}) = 0{,}02/\sqrt{3} = 0{,}0115\,\mathrm{s} \tag{21}$$

$$u(\Delta_{res}) = (0{,}01/2)/\sqrt{3}) = 0{,}0029\,\mathrm{s} \tag{22}$$

$$u(X) = 0{,}05/\sqrt{5} = 0{,}0224\,\mathrm{s} \tag{23}$$

Para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade, aplicamos a regra 1 descrita anteriormente e sabemos, então, que todos eles serão iguais a um. Portanto, a incerteza combinada, considerando que não existem correlações entre as componentes de incerteza, é obtida por meio da Equação 17:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 u^2(x_i)} = \sqrt{u^2(X) + u^2(\Delta_{esp}) + u^2(\Delta_{res})} = 0{,}0253\,\mathrm{s} \tag{24}$$

Passo 7: Obter a Incerteza Expandida

Aplicando o Teorema do Limite Central, pode-se dizer que a distribuição de probabilidade de Y será aproximadamente normal, ou t-Student para um determinado grau de liberdade ν_{eff}. Tal aproximação melhora na medida em que:

a) há um número maior de contribuições de incerteza;

b) os valores das contribuições de incerteza são próximos um dos outros, isto é, não haja nenhuma contribuição de incerteza dominante sobre as demais;

c) as distribuições de probabilidade associadas às contribuições de incerteza se assemelhem da distribuição normal.

Assumindo-se uma distribuição de probabilidade normal para Y, o intervalo de ± 1 desvio padrão ao redor da melhor estimativa do mensurando corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 68%. Para aumentar tal probabilidade de abrangência, deve-se multiplicar a incerteza combinada pelo fator de abrangência *k*. O resultado é a chamada “incerteza expandida”, *U*, tal que:

$$U = k \cdot u_c(y) \tag{25}$$

Onde *k* é definido para uma determinada probabilidade de abrangência (geralmente 95,45%). Para uma distribuição normal e uma probabilidade de abrangência de 95,45%, $k = 2$.

Quando uma componente de incerteza do Tipo A é avaliada por um número reduzido de observações repetidas ($N < 30$), torna-se mais adequado atribuir uma distribuição de probabilidade t-Student para *Y* do que a Normal. Na distribuição t-Student, o valor de *k* será dependente, além da probabilidade de abrangência, do grau de liberdade efetivo. Dessa forma, o valor de *k* nem sempre será igual a dois.

Na estatística, em geral, o grau de liberdade é $N – 1$, ou seja, o número total de medições menos um. Em incerteza, como existem componentes de incerteza que não necessariamente são avaliadas por meio de uma análise estatística, torna-se necessário um conceito mais genérico para o grau de liberdade. Pode-se dizer que:

> *O grau de liberdade na incerteza quantifica a credibilidade sobre cada componente de incerteza. Assim, um alto grau de credibilidade implica em um alto grau de liberdade.*

Por exemplo, para uma variável com distribuição retangular, pode-se atribuir infinitos graus de liberdade, pois temos alta credibilidade na estimativa da sua incerteza padrão, já que a distribuição retangular é fechada dentro de um intervalo (tem-se 100% de certeza de que o valor da variável estará contido no intervalo ± *a*). O mesmo se aplica a distribuições triangulares.

O grau de liberdade associado ao mensurando *y*, chamado grau de liberdade efetivo, ν_{eff} , pode ser estimado por meio da fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{(c_i\, u(x_i))^4}{\nu_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \tag{26}$$

A Tabela 2 apresenta o valor de *k* em função do valor de ν_{eff} calculado, considerando uma probabilidade de abrangência de 95,45 %. Para outros valores de *k*, recomenda-se consultar o GUM.

Tabela 2. Valor de *k* em função do valor de ν_{eff} calculado, considerando probabilidade de abrangência de 95,45 %

ν_{eff}	*k*
1	13,97
2	4,53

3	3,31
4	2,87
5	2,65
6	2,52
7	2,43
8	2,37
9	2,32
10	2,28
15	2,18
20	2,13
25	2,11
30	2,09
35	2,07
40	2,06
50	2,05
100	2,03
∞	2,00

Exemplo 09: considere o resultado do exemplo 08. Para obter a incerteza expandida, primeiro deve-se calcular ν_{eff} de acordo com a Equação 26. Como o efeito da resolução finita e o erro máximo admissível do cronômetro são componentes de incerteza descritas por distribuição retangular, pode-se atribuir infinitos graus de liberdade para tais componentes. Assim, ν_{eff} será:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{(c_i u(x_i))^4}{\nu_i}} = \frac{0{,}0253^4}{\frac{0{,}0224^4}{5-1} + \frac{0{,}0115^4}{\infty} + \frac{0{,}0029^4}{\infty}} = 6{,}6 \quad (27)$$

O valor de ν_{eff} deve ser interpolado ou truncado para o valor mais baixo. Dessa forma, $\nu_{eff} = 6$. O valor de k, segundo a Tabela 2 será, então, 2,52. Dessa forma, a incerteza expandida pode obtida por meio da Equação 25, tal que:

$$U = k \cdot u_c(y) = 2{,}52 \cdot 0{,}0253 = 0{,}0637 \text{ s} \quad (28)$$

Observação: no caso de componentes de incerteza correlacionadas, a fórmula de Welch-Satterthwaite da Equação 26 não pode ser utilizada, pois pode gerar resultados incoerentes. Em tal situação, recomenda-se utilizar a fórmula Generalizada de Willink[2]. Se qualquer grupo de grandezas de entrada é estimada a partir de um conjunto de N medições repetidas, então ν_{eff} será:

$$\nu_{eff} = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} c_i^2 u^2(x_i)\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \frac{(c_i u(x_i))^4}{\nu_i}} \quad (29)$$

Isso será válido se $u_y^2 \geq \sum_{i=1}^{N} c_i^2 u^2(x_i)$

[2] WILLINK, R. *A generalization of the Welch–Satterthwaite formula for use with correlated uncertainty components*. Metrologia 44, 340-349. IOP: 2007.

A Equação 29 difere da 26 no simples fato de que na Equação 29 o numerador é calculado como se não houvesse correlações entre as componentes de incerteza.

Passo 8: Arredondar Incerteza e Resultado da Medição

A incerteza expandida deve ser arredondada para, no máximo, dois algarismos significativos (não confundir com casas decimais). Algarismos significativos são todos aqueles contados, da esquerda para a direita, a partir do primeiro algarismo diferente de zero. Exemplos:

- 45,30 possui quatro algarismos significativos e duas casas decimais;
- 0,0595 possui três algarismos significativos e quatro casas decimais;
- 0,0450 possui três algarismos significativos e quatro casas decimais.

O valor numérico do resultado da medição deve ser arredondado para o mesmo número de casas decimais do valor da incerteza expandida. Para o processo de arredondamento, as regras usuais de arredondamento de números devem ser utilizadas (para mais detalhes ver ISO 31-0:1992, anexo B). Entretanto, se o arredondamento diminui o valor numérico da incerteza de medição em mais de 5%, o arredondamento deve ser feito para cima.

<u>Exemplo 10:</u> a incerteza expandida no caso da medição do tempo descrita no exemplo 09, arredondada para dois algarismos significativos, será U = 0,064 s, pois o último algarismo da Equação 28 é maior que cinco, logo arredonda-se para cima. Contudo, se o laboratório desejar expressar a incerteza com um algarismo significativo e, dessa forma, utilizar o mesmo número de casas decimais que o cronômetro dispõe, o erro de arredondamento para baixo será:

$$Erro\ Arredondamento = \frac{0{,}0637 - 0{,}06}{0{,}0637} \cdot 100 = 5{,}8\% \qquad (30)$$

Como o erro de arredondamento nesse caso foi maior do que 5%, o arredondamento não pode ser feito para baixo e a incerteza expandida será, então, 0,07 s. O resultado final da medição pode ser apresentado como (3,07 ± 0,07) s.
É importante que tanto o resultado da medição, quanto a incerteza sejam adequadamente apresentados e indiquem a unidade de medida utilizada pelo laboratório. Quando expressa a incerteza expandida U, convém que o resultado Y seja apresentado da forma $Y = y \pm U$, fornecendo tanto a unidade de medida para y quanto para U.

Na apresentação da incerteza, o laboratório deve, ainda, indicar o valor de k, a probabilidade de abrangência utilizada para obter U, a distribuição de probabilidade e os graus de liberdade efetivos, quando se tratar de uma distribuição t-Student.

Vale lembrar que a apresentação, em relatório de ensaios, da incerteza de medição só é mandatória quando solicitada pelo cliente ou quando essa afetar a conformidade com um limite de especificação.

4.4 Modelos matemáticos da medição

A representação da medição através de um modelo matemático é o passo inicial e fundamental para a incerteza de medição. Tal modelo deve relacionar o mensurando Y com as N variáveis das quais ele depende. A relação deve ser expressa através de uma função.

Muitas vezes, o método de medição explicita um modelo matemático, como no exemplo de tensão de ruptura, apresentado na Equação 4. Em geral, na área de calibração, quando se tratar de uma comparação direta, o modelo matemático será uma pura soma e/ou subtração de N variáveis. Os documentos EA-4/02 e M3003 trazem uma série de exemplos de tais casos.

O primeiro passo é redigir o modelo matemático básico da medição e, em seguida, complementá-lo com as demais grandezas identificadas como componentes de incerteza.

Exemplo 11 (baseado no M3003): um resistor é calibrado frente a outro resistor padrão. A comparação é realizada pela conexão de ambos em série e permitindo a passagem de uma corrente constante entre eles. A tensão ao redor de cada um deles é medida. Como a mesma corrente passa entre ambos, a razão entre as tensões V_S e V_X será a mesma razão dos valores das duas resistências, onde V_S é a tensão no resistor padrão e V_X é a tensão no resistor em calibração.

O modelo matemático básico da medição será então:

$$\frac{R_S}{R_X} = \frac{V_S}{V_X} \tag{31}$$

Se a resistência padrão R_S é conhecida, então a resistência em calibração pode ser determinada se a Equação 31 for reescrita:

$$R_X = \frac{V_X}{V_S} R_S \tag{32}$$

O modelo matemático da medição, como expresso na Equação 32, não incorpora todas as variáveis que afetam a incerteza da medição. Há de se considerar, ainda, os seguintes fatores:

a) deriva do padrão ao longo do tempo δR_D;

b) efeito da variação da temperatura Δ_T em função do coeficiente de temperatura do resistor R_{TC}; tal coeficiente pode ser determinado experimentalmente pelo laboratório;

c) repetitividade das leituras das razões das tensões $s(V)$.

Assim, o modelo matemático da medição descrito na Equação 32 deve ser complementado, de tal forma que:

$$R_X = \frac{V_X}{V_S}\left(R_S + \delta R_D + R_{TC}\Delta_T + s(V)\right) \tag{33}$$

Esse processo de iniciar com um modelo matemático básico da medição, sob forma simplificada, e complementá-lo em seguida com todas as variáveis que afetam a incerteza é um fator fundamental para a adequada aplicação do método do GUM.

Em outras situações, particularmente em áreas específicas de ensaios, como na química, pode ser impraticável explicitar o modelo matemático da medição sob forma detalhada. Nessas situações, o laboratório pode determinar experimentalmente os fatores ou, pelo menos, considerar a expressão genérica para o mensurando *Y*:

$$Y = X + \Delta_{rep} + \Delta_{exat} + \Delta_{outros} \tag{34}$$

Onde *X* é o resultado da medição, Δ_{rep} é o efeito devido à repetitividade das medições, Δ_{exat} é o efeito devido à exatidão e Δ_{outros} são os efeitos causados por outros fatores eventualmente presentes na medida.

Tais fatores Δ são variáveis com esperança igual a zero, de forma a não alterar o valor do resultado da medição, porém com um valor de incerteza definido. As incertezas desses fatores podem ser obtidas experimentalmente, por exemplo, através de dados de validação do método, controle de qualidade ou projetos fatoriais.

4.5 Considerações sobre componentes de incerteza

4.5.1 Considerações gerais

As componentes de incerteza devem ser explicitadas, sob forma de variáveis, no modelo matemático da medição, conforme descrito anteriormente no item 4.4. Nesse sentido, cabe ao avaliador verificar se nenhuma componente de incerteza relevante é negligenciada pelo laboratório. Por outro lado, também deve-se estar atento para eventual dupla contagem de componentes de incerteza. O diagrama de causa e efeito pode ser utilizado pelo laboratório, pois ajuda a evitar essa dupla contagem de componentes de incerteza, ao mesmo tempo em que facilita o agrupamento de componentes cujo efeito combinado possa ser avaliado.

Um exemplo de dupla contagem de componentes de incerteza é o caso em que o laboratório estima as componentes de repetitividade associadas a cada grandeza de entrada e, ao final, estima a componente de repetitividade do mensurando *Y*, através da repetição completa de medições. A componente de repetitividade do mensurando *Y* já incorpora a repetitividade associada a cada grandeza de entrada. Sendo assim, não seria necessário considerar em separado as componentes de repetitividade associadas a cada grandeza de entrada.
A seguir, são apresentadas algumas componentes de incerteza pertinentes nas áreas de calibração e de ensaio. Outras componentes de incerteza também poderão ser consideradas, dependendo de cada caso.

Os avaliadores devem observar os documentos pertinentes da Rede Metrológica RS quanto às componentes de incerteza em áreas específicas, como metrologia dimensional e torque, estabelecidas nos RM 53 e RM 55.

4.5.2 Componentes de incerteza na área de calibração

Usualmente, tem-se como componentes de incerteza na área de calibração, dependendo do tipo de medição, o seguinte:

a) desvio padrão da média de medições repetidas;

b) incerteza da calibração do padrão (incerteza herdada), dada em seu certificado de calibração;

c) deriva dos padrões, isto é, a variação do padrão no intervalo entre suas duas últimas calibrações; quando o histórico não está disponível, uma regra útil é considerar como deriva, pelo menos, a incerteza da calibração do padrão;

d) incerteza do fator de correção para erros sistemáticos do padrão; o fator de correção deve ser estimado por meio de uma análise de regressão dos erros sistemáticos do padrão;

e) erro máximo admissível para o padrão, quando uma correção para os erros sistemáticos não é aplicada; em tal caso, é possível eliminar as componentes de incerteza "b", "c" e "d" listadas anteriormente, quando essas estão incluídas na análise crítica do erro máximo admissível do laboratório; a correção para erros sistemáticos conhecidos é sempre uma situação preferível do que incluir a componente de erro máximo admissível na incerteza da medição.

f) efeito da resolução finita de leitura dos equipamentos;

g) efeito das condições ambientais, por exemplo temperatura ou umidade;

h) histerese: a indicação de alguns equipamentos pode variar quando as medições são realizadas no sentido ascendente ou descendente com relação à faixa de medição;

i) outros fatores, de acordo com o tipo de medição.

A Figura 5 traz uma relação de componentes de incerteza específicas que podem ser relevantes em diversas áreas de calibração. A relação a seguir foi elaborada baseada nos documentos citados nas referências. A Figura 5 deve ser entendida apenas como um guia orientativo.

Em última análise, caberá ao avaliador verificar se as componentes descritas a seguir serão pertinentes em cada caso e se haverá outras componentes relevantes a serem consideradas. Maiores detalhes podem ser consultados nas referências citadas.

Área de Calibração	Componentes de incerteza específicas
Eletricidade	a) incerteza herdada da calibração b) deriva do padrão c) condições ambientais d) incerteza de correções para erros sistemáticos e) efeitos das resoluções do padrão e do instrumento em calibração f) desvio padrão da média das medições

Massa	a) incerteza herdada da calibração da massa de referência b) deriva do padrão c) desvio padrão da média das medições d) efeito da resolução da balança e) condições ambientais f) empuxo do ar
Temperatura	a) incerteza herdada da calibração do termômetro de referência b) deriva do padrão c) efeitos das resoluções do padrão e do instrumento em calibração d) instabilidade e heterogeneidade do banho termostático e) correção da coluna emergente, quando da calibração de termômetros de imersão parcial f) tensão parasita da chave comutadora, quando da calibração de termopares g) temperatura da junção de referência, quando da calibração de termopares h) cabo de compensação, quando da calibração de termopares i) desvio padrão da média das medições
Dimensional	a) incerteza herdada da calibração do padrão b) deriva do padrão c) condições ambientais d) compressão elástica, relacionada à força de medição aplicada e) erro de cosseno f) erros geométricos (planeza e paralelismo) g) efeitos das resoluções do padrão e do instrumento em calibração h) desvio padrão da média das medições
Pressão	a) incerteza herdada da calibração do padrão b) deriva do padrão c) incerteza de correções para erros sistemáticos d) efeitos das resoluções do padrão e do instrumento em calibração e) desvio padrão da média das medições f) incerteza da diferença de altura entre o padrão e o instrumento em calibração
Torque	a) incerteza herdada da calibração do padrão b) deriva do padrão c) incerteza de correções para erros sistemáticos d) erro de posicionamento do ponteiro do instrumento em calibração e) efeito da resolução do padrão f) desvio padrão da média das medições

Figura 5. Componentes de incerteza específicas em áreas de calibração

4.5.3 Componentes de incerteza na área de ensaio

A Figura 6 traz uma relação de componentes de incerteza específicas que podem ser relevantes em diversas áreas de ensaio. Assim como na Figura 5, a Figura 6 deve ser entendida apenas como um guia orientativo. Caberá ao avaliador verificar se as componentes descritas na Figura 6 serão pertinentes em cada caso e se haverá outras componentes relevantes a serem consideradas. Maiores detalhes podem ser consultados nos documentos de referência citados.

Área de Ensaio	Componentes de incerteza específicas
Ensaios Químicos e Físico-Químicos	Ensaios titulométricos: a) incerteza do volume gasto na titulação da amostra b) incerteza do volume gasto na titulação do branco c) incerteza da massa molar d) incerteza da pureza do titulante e) incerteza das diluições f) repetitividade e reprodutibilidade intralaboratorial
	Ensaios gravimétricos: a) incerteza da massa inicial b) incerteza da massa final c) repetitividade
	Ensaios instrumentais (espectrofotometria, cromatografia, etc.): a) incerteza da curva de calibração b) repetitividade c) incerteza do volume ou massa tomada de amostra d) incerteza de diluição e) incerteza da recuperação f) incerteza dos padrões
Ensaios Microbiológicos e Ecotoxicológicos	Reprodutibilidade intralaboratorial
Ensaios Mecânicos	Ensaios de Tração/Compressão: a) incerteza na medição da força aplicada b) incerteza na medição das dimensões do corpo de prova c) condições ambientais d) repetitividade
	Ensaios de Dureza: a) incerteza do padrão utilizado na verificação interna indireta ou incerteza da calibração externa direta b) repetitividade c) efeito da resolução do durômetro d) condições ambientais
	Ensaios Impactos: a) incerteza da máquina de ensaio b) repetitividade c) efeito da resolução da máquina d) perdas por atrito e) condições ambientais

Figura 6. Componentes de incerteza específicas em áreas de ensaio

4.5.4 Considerações sobre a repetitividade

O GUM cita que a melhor estimativa do valor do mensurando, na ausência de efeitos sistemáticos, é obtida através da média aritmética de N observações repetidas do mesmo mesurando. O desvio padrão experimental da média é, neste caso, uma medida de incerteza associada ao valor da média, indicando a repetitividade da medição, sendo calculado por:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}} \tag{35}$$

Onde *s* é o desvio padrão experimental das observações repetidas da medição. Em alguns casos, as observações repetidas podem estar correlacionadas e, assim, a Equação 35 pode não ser o estimador mais adequado da repetitividade. Isso pode ocorrer, por exemplo, em medições na área de freqüência e uma alternativa à Equação 35 é utilizar a variância Allan[3].

Em diversas situações, sobretudo em ensaios, o resultado da medição é obtido por meio de uma única medição, pois a repetição pode não ser técnica ou economicamente viável. Dessa forma, não haverá como calcular o "desvio padrão da média de medições repetidas", pois a medição não é repetida. Essa importante componente de incerteza, contudo, indica os efeitos aleatórios de repetitividade da medição e necessita ser considerada de outra forma.

Nas situações em que uma única medida é utilizada para expressar o resultado da medição, o laboratório pode estimar a componente de repetitividade através de um estudo histórico, realizado previamente à medição. Por exemplo, a repetitividade pode ser estimada através de uma série de, no mínimo, sete medições realizadas em duplicatas, totalizando catorze resultados de ensaio/calibrações. Neste caso, o desvio padrão de repetitividade será igual à média das diferenças entre as duplicatas, dividido pelo coeficiente 1,128[4]:

$$s = \frac{\overline{D}}{1{,}128} \tag{36}$$

No caso de medidas únicas utilizadas para expressar o resultado da medição (isto é, o resultado é um valor individual e não uma média), o desvio padrão calculado pela Equação 36 não deve ser divido pelo divisor $\sqrt{N}$ apresentado na Equação 35.

Existem vários métodos para estimar a repetitividade. Recomenda-se consultar os documentos DOQ-CGCRE-008 e a ISO 5725 para maiores informações a respeito dos estudos de repetitividade. Outros documentos também podem ser utilizados como referências pelo laboratório, desde que sejam reconhecidos nacional ou internacionalmente.

Em certas áreas da metrologia, pode ser necessário um tratamento matemático prévio nos dados, por exemplo, através da aplicação de logaritmos. Esse é o caso na microbiologia, devido ao crescimento exponencial dos micro-organismos. Podem ser consultadas as referências do A2LA (2007) ou do IPAC (2006) em tal situação.

4.5.5 Considerações sobre a reprodutibilidade

A reprodutibilidade é conceituada como o grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição.

[3] ALLAN, D. W. (1987), IEEE Trans. Instrum. Meas. IM-36, 646-654.
[4] O coeficiente 1,128 é válido para medições realizadas em duplicatas e para um número total de dados ≥ 30. Para um número diferente de repetições ou para um número total de dados menor, recomenda-se consultar: AIAG. MSA – *Measurement Systems Analysis*. AIAG. Daymler Chrysler Corporation, Ford Motor Company and General Motors Corporation, 3.ed, 2002.

A reprodutibilidade interna refere-se à avaliação sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas definindo as condições a variar, tais como analistas, equipamentos ou tempos.

Existem vários métodos para determinar a reprodutibilidade interna, sendo dois dos principais deles através de (INMETRO, 2008):

a) cartas de controle de amplitude, que poderão ser aplicados através de replicatas de amostras/itens de calibração ou com padrões estáveis ao longo do tempo;

b) um estudo com *t* amostras/itens de calibração medidos *n* vezes cada um deles, tal que o desvio padrão de reprodutibilidade interna será obtido através de:

$$Si_{(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^{t} \sum_{k=1}^{n} \left(y_{jk} - \overline{y_j}\right)^2} \qquad (37)$$

Onde:

t – total de amostras ensaiadas (não confundir com o t de Student);
n – total de ensaios efetuados por amostra;
j – nº da amostra, $j = 1, t$
k – nº do ensaio da amostra j, $k = 1, n$
y_{jk} – valor do resultado k para a amostra j
$\overline{y_j}$ - representa a média aritmética dos resultados da amostra j.

Um método simplificado, porém menos eficaz para estimar a reprodutibilidade interna baseia-se na execução de n medições ($n \geq 15$), em condições pré-definidas, tal que a sua estimativa será:

$$Si_{(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n} (y_k - \overline{y})^2} \qquad (38)$$

$Si_{(j,k)}$ é o desvio padrão de reprodutibilidade interna relativo. Os símbolos relativos às condições intermediárias podem aparecer entre parêntesis (por exemplo, variação dos fatores “tempo” e “operadores”).

Recomenda-se consultar os documentos DOQ-CGCRE-008 ou a ISO 5725 para maiores informações a respeito dos estudos de reprodutibilidade. Assim como citado no item 4.5.4, pode ser necessário um tratamento matemático prévio nos dados, por exemplo, através da aplicação de logaritmos. Para tanto, podem ser consultadas as referências citadas no item em questão. Também vale lembrar que outras referências também podem ser utilizadas pelo laboratório, desde que sejam reconhecidos nacional ou internacionalmente.

4.5.6 Considerações sobre a incerteza de curvas de regressão

Alguns equipamentos em química analítica, tais como espectrofotômetros e cromatógrafos, produzem resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras de acordo com uma leitura de comprimento de onda ou intensidade de resposta. Para a quantificação dos resultados é, então, requerido que se conheça a dependência entre a resposta medida pelo equipamento e a concentração do analito.

Tal relação de dependência é determinada pela verificação interna do equipamento com padrões rastreáveis com concentrações definidas. A partir de tais resultados, calcula-se a equação de regressão, determinada pelo método dos mínimos quadrados. Para uma curva de regressão de primeiro grau, muitas vezes chamada na química de curva de calibração, temos que:

$$y = a + bx \qquad (39)$$

onde y é a resposta observada pelo equipamento, x é o valor de concentração do padrão de referência, a é o coeficiente linear da reta e b é o coeficiente angular da reta.

A partir da Equação 39, quantifica-se então a concentração prevista em uma determinada amostra ensaiada, x_{prev}, a partir de uma resposta observada pelo equipamento, y_{obs}, tal que:

$$x_{prev} = (y_{obs} - a)/b \qquad (40)$$

Existem várias formas par estimar a incerteza padrão da curva de regressão no ponto x_{prev}. A Equação 41, recomendada pela Eurachem (2000) é uma forma delas, porém atenta-se para o fato que a Equação 41 é apenas uma forma simplificada de estimar a incerteza, pois não considera os efeitos de correlação entre os coeficientes da reta a e b.

$$u(x_{prev}) = \sqrt{\frac{S^2}{b^2}\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{prev} - \bar{x})}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}\right)} \qquad (41)$$

Onde x_{prev} é o valor previsto pela curva obtido por uma leitura individual, n é o número de pontos na curva de regressão, S é o desvio padrão dos resíduos, calculado pelas diferenças quadráticas entre o valor calculado pela curva, y_{calc}, e o valor de referência obtido pela leitura do padrão, y_{real}:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{calc_i} - y_{real_i})^2}{n-2} \qquad (42)$$

A incerteza padrão da curva de regressão linear de primeiro grau, $u(x_{prev})$, será uma componente de incerteza com $n - 2$ graus de liberdade.

Uma forma mais adequada de estimar a incerteza padrão da curva de regressão no ponto x_{prev} é considerando a correlação entre os coeficiente a e b da reta, conforme recomendação do GUM. Neste caso, $u(x_{prev})$ é estimado por:

$$u(x_{prev}) = \sqrt{c_a^2 u^2(a) + c_b^2 u^2(b) + 2 c_a c_b u(a) u(b) r(a,b)} \qquad (43)$$

Onde c_a é o coeficiente de sensibilidade de a, $u(a)$ é a incerteza padrão de a, c_b é o coeficiente de sensibilidade de b, $u(b)$ é a incerteza padrão de b e $r(a, b)$ é o coeficiente de correlação entre a e b. O coeficiente de correlação $r(a, b)$ é estimado por:

$$r(a,b) = -\frac{\sum x_i}{\sqrt{n \sum x_i^2}} \qquad (44)$$

E as incertezas padrão de a e b são obtidas por:

$$u^2(a) = \frac{s^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \therefore \quad u(a) = \sqrt{\frac{s^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \tag{45}$$

$$u^2(b) = n \frac{s^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \therefore \quad u(b) = \sqrt{n \frac{s^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \tag{46}$$

Onde S é obtido pela Equação 42.

<u>Exemplo 12:</u> um laboratório obtém uma curva de regressão de primeiro grau para seu espectrofotômetro de absorção atômica a partir da leitura de cinco padrões, conforme Tabela 3. Com tais dados, ele deseja calcular a incerteza da curva de regressão na leitura de amostra com valor x_{prev} = 6,235 mg/L.

Tabela 3. Leituras dos padrões

Valor certificado do padrão (mg/L) ***X***	**Absorbância indicada pelo equipamento** ***Y***
1	0,986
2	2,012
5	5,012
10	9,988
15	14,924

Determinam-se, então, os coeficientes angular e linear da reta, conforme apresentado na Figura 7.

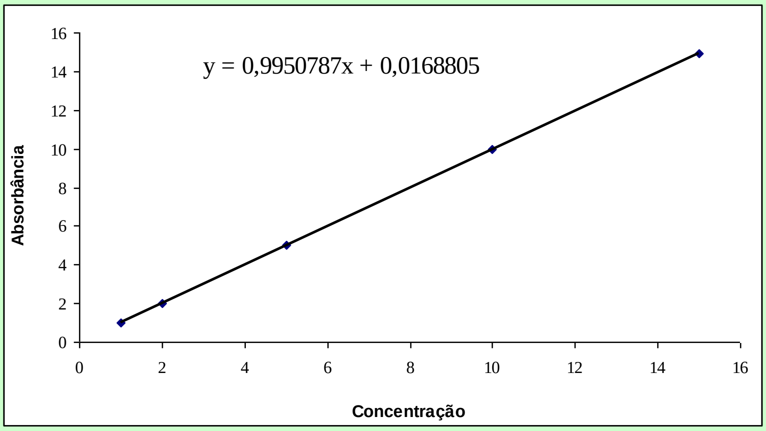


Figura 7. Curva de regressão

Pela Equação 42, obtém-se o desvio padrão dos resíduos, que será:

$$S = 0{,}025 \text{ mg/L} \tag{47}$$

E pelas Equações 44 a 46, obtém-se, o coeficiente de correlação entre a e b, a incerteza padrão de a e a incerteza padrão de b:

$$r(a,b) = -\frac{\sum x_i}{\sqrt{n\sum x_i^2}} = -\frac{33}{\sqrt{5\cdot 355}} = -0{,}78328 \tag{48}$$

$$u(a) = \sqrt{\frac{s^2 \sum x_i^2}{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{0{,}025^2 \cdot 355}{5\cdot 355 - (33)^2}} = 0{,}01793 \tag{49}$$

$$u(b) = \sqrt{n\frac{s^2}{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{5\frac{0{,}025^2}{5\cdot 355 - (33)^2}} = 0{,}002128 \tag{50}$$

Então, a incerteza padrão da curva de regressão no ponto x_{prev} = 6,235 mg/L obtida de acordo com a Equação 43 será:

$$u(x_{prev}) = \sqrt{\left(\frac{-1}{b}\right)^2 0{,}01793^2 + \left(\frac{a-y}{b^2}\right)^2 0{,}002128^2 + 2\left(\frac{-1}{b}\right)\left(\frac{a-y}{b^2}\right)(0{,}01793)(0{,}002128)(-0{,}78328)}$$

$$u(x_{prev}) = 0{,}011\,\text{mg/L} \tag{51}$$

Se a Equação 41, proposta pela Eurachem (2000), for aplicada, pode-se perceber que a incerteza será sobreestimada.

$$u(x_{prev}) = \sqrt{\frac{0{,}025^2}{0{,}995^2}\left(1 + \frac{1}{5} + \frac{(6{,}235 - 6{,}6)}{355 - (33)^2/5}\right)} = 0{,}027\ \text{mg/L} \tag{52}$$

Isso ocorre porque a Equação 41, como já mencionado, não considera a correlação entre os coeficientes da reta. Desta forma, a Equação 43 é preferível, em detrimento à Equação 41.

É importante ressaltar que existem vários métodos para estimar a incerteza de um ponto em uma curva de regressão. Maiores detalhes podem ser consultados no GUM ou na Eurachem (2000). A abordagem apresentada anteriormente é igualmente válida na área de calibração, para calcular a incerteza associada a uma curva de correção de erros sistemáticos de padrões de referência e equipamentos.

4.5.7 Considerações sobre a incerteza da amostragem em ensaios

Amostragem é definida pela NBR ISO/IEC 17025 como um procedimento, pelo qual uma parte de uma substância, material ou produto é retirada para produzir uma amostra representativa do todo, para ensaio ou calibração.

Ainda que possa ser aplicada em calibrações, a amostragem usualmente ocorre na área de ensaios. Os Guias de Incerteza da Amostragem publicados pela Eurachem (2007) e pela Nordtest (2007) são referências que podem ser consultadas. Outras referências igualmente podem ser utilizadas pelo laboratório, desde que reconhecidas nacional ou internacionalmente.

Quando o resultado da medição não se referir somente à amostra ensaiada/item calibrado, mas sim a todo um lote ou região avaliada, a amostragem é usualmente a maior contribuição de incerteza. Existem várias formas de se estimar a incerteza da amostragem, seja através de variogramas, abordagem por modelagem ou por ensaios replicados. Esse último é normalmente o mais aplicado na prática, pela sua facilidade de cálculo. Sua estimativa está baseada na execução de amostragens replicadas.

O modelo matemático da medição, quando a amostragem é realizada, pode ser escrito como:

$$Y = X + \varepsilon_{análise} + \varepsilon_{amostragem} \tag{53}$$

Onde Y é o valor do mensurando em questão, X é a melhor estimativa do mensurando e $\varepsilon_{análise}$ e $\varepsilon_{amostragem}$ são, respectivamente, os erros aleatórios durante a análise (ou seja, na execução do ensaio) e os erros aleatórios de amostragem

Da Equação 53, tem-se que a incerteza combinada total da medição, $u_{medição}$, que considera os efeitos de amostragem, é dada por:

$$u_{medição} = \sqrt{u^2_{amostragem} + u^2_{análise}} \tag{54}$$

Onde $u_{amostragem}$ é a incerteza padrão da amostragem e $u_{análise}$ é a incerteza combinada das análises. Reescrevendo a Equação 54, pode ser obtida a incerteza padrão da amostragem:

$$u_{amostragem} = \sqrt{u^2_{medição} - u^2_{análise}} \tag{55}$$

Para maiores detalhes sobre a incerteza da amostragem, recomenda-se a leitura das referências citadas anteriormente.

4.6 Validação de planilhas de incerteza de medição

A NBR ISO/IEC 17025 determina em seu requisito 5.4.7 que o laboratório deve assegurar que “o software de computador desenvolvido pelo usuário esteja documentado em detalhes suficientes e apropriadamente validados, como adequado para uso”.

Em incerteza de medição, os laboratórios usualmente utilizam planilhas eletrônicas do tipo Excel® ou similar. A validação de tais planilhas é fundamental e deve ser atentamente verificada pelo avaliador. Para a validação, empregam-se normalmente uma das seguintes estratégias:

a) reproduzir os cálculos manualmente e verificar se os resultados obtidos são iguais aos da planilha eletrônica;

b) conferência de fórmulas; nesse caso, verifica-se se todas as fórmulas constantes na planilha estão corretas e se essas referenciam as células pertinentes da planilha.

Ainda que a primeira estratégia seja a mais empregada, ela também é a mais trabalhosa e a mais propensa a erros. Por essa razão, a segunda estratégia é normalmente mais recomendada. Outras formas de validação também podem ser aceitas, desde que analisadas pelo avaliador e constatadas como válidas. É importante ressaltar também que o avaliador deve evidenciar com o laboratório os registros da validação de tais planilhas de incerteza.

4.7 Monitoramento e análise crítica da incerteza de medição

Um importante fator que o avaliador deve verificar é como o laboratório analisa criticamente a incerteza de suas medições.

Pode-se constatar que a incerteza impacta em diversos requisitos da NBR ISO/IEC 17025, dentre eles:

a) na análise crítica do pedido (requisito 4.4): o laboratório deve avaliar se possui capacidade para atender aos requisitos do cliente; isso inclui avaliar se a sua incerteza de medição é adequada às necessidades ou não;

b) na garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração (requisito 5.9): o laboratório deve aplicar procedimentos para monitorar a validade de suas medições; uma forma de realizar tal monitoramento é pela avaliação da magnitude da incerteza de medição obtida; isso pode ser feito, por exemplo, através de uma carta de controle das incertezas das medições; caso o laboratório aplique tal técnica, atentar para o correto cálculo dos limites de controle, que devem ser definidos da seguinte forma:

   - Limite de Alarme da Incerteza = 2,83 x $u_c(y)$
   - Limite de Ação da Incerteza = 3,69 x $u_c(y)$

c) na identificação de oportunidades de melhoria (requisito 4.10): o laboratório deve procurar aprimorar continuamente seu sistema de gestão; a planilha de incerteza fornece subsídios ao laboratório para identificar aqueles fatores críticos que mais influenciam os resultados; assim, é possível que o laboratório centre seus esforços naquilo que realmente afeta o resultado e assim, reduzir a incerteza;

d) na validação de métodos (requisito 5.4.5): para verificar se a incerteza obtida é adequada para o uso pretendido do método de medição em questão;

e) na análise crítica de um resultado de medição frente à um limite de conformidade: para declaração de conformidade ou não-conformidade de um resultado frente a limites especificados é fundamental considerar a incerteza de medição. Imagine a situação de um resultado próximo a um limite de conformidade, como demonstrado na Figura 8. Nesta situação hipotética, quando considerada a incerteza de medição, o laboratório não poderá afirmar, com segurança, de que o resultado de fato atende à especificação, pois a probabilidade de não atendê-la ainda é grande. No exemplo da ilustrado na Figura 8, o resultado da medição é Y = 105 mm, considerando uma incerteza expandida de U = 5 mm e os limites de especificação de 100 mm a 110 mm. Maiores detalhes sobre esse processo de análise crítica podem ser consultados em Eurachem (2007) e no GUM.

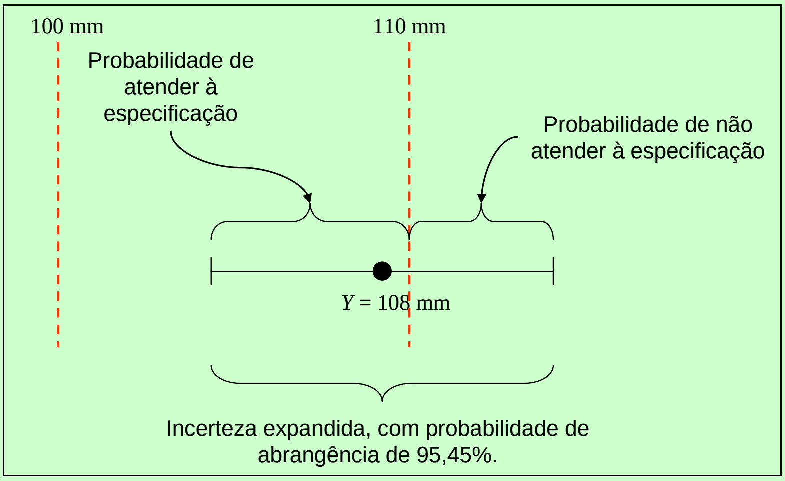


Figura 8. Quando a incerteza afeta a conformidade com limites especificados

Para analisar criticamente o impacto de cada contribuição de incerteza na incerteza combinada e, desta forma, saber quais são os fatores que mais afetam a qualidade da medição, pode ser utilizado um gráfico de barras das contribuição de incerteza relativas, conforme exemplo da Figura 9.

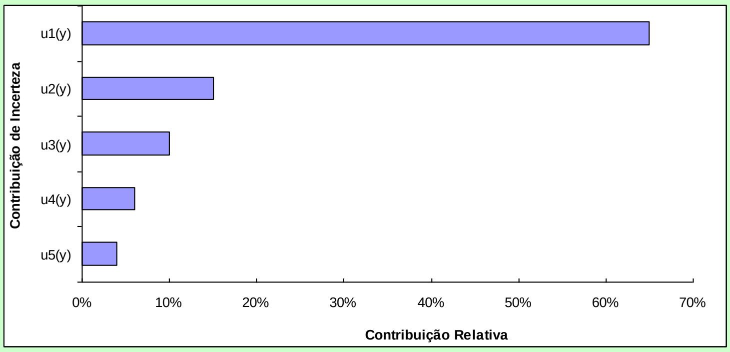


Figura 9. Exemplo de gráfico de barras das contribuições de incerteza

4.8 Melhor capacidade de medição

A melhor capacidade de medição é a menor incerteza que um laboratório de calibração pode obter para uma determinada calibração em sua condição normal de trabalho.

Assim sendo, nas calibrações de rotina, o laboratório reconhecido ou postulante ao reconhecimento não deverá apresentar uma incerteza de medição menor que a sua melhor capacidade de medição constante em seu certificado de reconhecimento ou na sua solicitação de reconhecimento. A informação sobre a melhor capacidade de medição do laboratório consta no relatório de avaliação, junto à lista de serviços a ser avaliada.

A melhor capacidade de medição deve ser aplicável a todos os valores dentro de uma determinada faixa de medição e não apenas à menor incerteza que pode ser obtida em um único ponto de tal faixa. Há várias formas de apresentação da melhor capacidade de medição de acordo com a faixa de medição. Exemplos são descritos a seguir:

a) Melhor capacidade de medição para um único valor da grandeza; esse é o caso, por exemplo na área de calibração de pesos padrão. Um exemplo segue na Tabela 4.

Tabela 4. Melhor capacidade de medição para um único valor da grandeza

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
1 g	0,071 mg

b) Melhor capacidade de medição para toda uma faixa de valores. Um exemplo segue na Tabela 5.

Tabela 5. Melhor capacidade de medição para toda uma faixa de valores

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
De 10 mm até 50 mm	0,02 mm

c) Melhor capacidade de medição em percentual do valor medido. Um exemplo segue na Tabela 6.

Tabela 6. Melhor capacidade de medição em percentual

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
De 2 MPa até 10 MPa	0,5%

d) Melhor capacidade de medição expressa por um valor fixo somado a um percentual do valor medido. Um exemplo segue na Tabela 7.

Tabela 7. Melhor capacidade de medição expressa por um valor fixo somado a um percentual

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
De 2 V até 10 V	0,01 V + 0,005 %

e) Melhor capacidade de medição como um valor fixo somado a um fator que depende linearmente do valor medido. Pode ocorrer, por exemplo, em determinadas medições dimensionais. Um exemplo segue na Tabela 8.

Tabela 8. Melhor capacidade de medição como um valor fixo somado a um fator

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
> 25 mm até 100 mm	(0,6 + L/200) µm

Onde L é o valor medido de um determinado comprimento em milímetros.

f) Melhor capacidade de medição apresentada como uma faixa sem especificar a função que descreve sua variação. Um exemplo segue na Tabela 9.

Tabela 9. Melhor capacidade de medição como uma faixa

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
De 5 ºC até 100 ºC	De 0,1 ºC até 0,9 ºC

Quando há “quebra de faixas”, isto é, a faixa de medição do laboratório é divida em várias sub-faixas, cada uma delas com uma melhor capacidade de medição, é importante que o avaliador atente para que não ocorra a indicação de mais do que uma única melhor capacidade de medição para cada valor. Para tanto, pode ser empregado o uso de símbolos “>” e “<” para representar as sub-faixas, conforme exemplo da Tabela 10.

Tabela 10. Quebra de faixas

Faixa de medição	Melhor capacidade de medição
de 5 mm até 100 mm	0,6 µm

> 100 mm até 200mm	0,9 µm
> 200 mm até 300 mm	1,2 µm

Cabe ao avaliador verificar a correta forma de apresentação da melhor capacidade de medição declarada pelo laboratório.

4.9 O que o avaliador deve avaliar em termos de incerteza

Ressalta-se que, quando da avaliação da incerteza em um laboratório, cabe ao avaliador verificar, dentre outros, se:

a) o método de expressão da incerteza de medição é coerente com o GUM ou com outra referência reconhecida nacional ou internacionalmente;

b) todas as componentes de incerteza relevantes estão identificadas;

c) as componentes de incerteza foram adequadamente estimadas;

d) os cálculos estão corretos;

e) os critérios de arredondamento foram empregados e a forma de declaração da incerteza em um certificado de calibração/relatório de ensaio;

f) as planilhas de incerteza estão devidamente validadas;

g) o laboratório analisa criticamente a sua incerteza de medição;

h) a melhor capacidade de medição é corretamente apresentada.

5 HISTÓRICO DE REVISÃO

Rev.	Data	Alteração	Elaboração	Análise e Aprovação
06	*NOV/22*	*Revisão geral do documento;* *Retirado RM 59;* *Adequação da paginação.*	*Suelen Subda*	*João Lerch*
07	*AGO/23*	*Retirada referência ao FR53 já excluído do SGQ.*	*Suelen Subda*	JOAO CARLOS GUIMARAES LERCH:00945161034 Assinado de forma digital por JOAO CARLOS GUIMARAES LERCH:00945161034 Dados: 2023.08.24 15:09:55 -03'00'

ANEXO 1 – RELAÇÃO DOS PARTICIPANTES DESTE DOCUMENTO

A publicação deste documento é de grande importância tanto para os avaliadores da Rede Metrológica RS quanto para seus laboratórios reconhecidos ou postulantes ao reconhecimento. Desta forma, a Rede Metrológica RS agradece a todos os especialistas abaixo listados, que dedicaram seu tempo, sob forma voluntária, para contribuir na elaboração e revisão deste documento.

Preparado por:

Daniel Homrich da Jornada – Membro do Comitê Técnico de Formação de Avaliadores da Rede Metrológica RS

Revisado por:

Carla Schwengber ten Caten – Professora do PPGEP/UFRGS

Filipe de Medeiros Albano – Coordenador da Qualidade da Rede Metrológica RS

Gregory Kyriazis – Especialista convidado do Inmetro / Divisão de Metrologia Elétrica

Luiz Henrique Ferreira – Avaliador das Áreas de Ensaio e Calibração da Rede Metrológica RS

Magali da Silva Rodrigues – Avaliadora da Área de Ensaio da Rede Metrológica RS

Morgana Pizzolato – Membro do Comitê Técnico de Reconhecimento de Competência

Noara Foiatto – Avaliadora da Área de Calibração da Rede Metrológica RS

Paulo Roberto Couto – Especialista convidado do Inmetro / Divisão de Metrologia Mecânica