



AVALIAÇÃO DE VERACIDADE DE UM PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO PELO USO DE UM MATERIAL DE REFERÊNCIA (MR)

THE ASSESSMENT OF THE TRUENESS OF A MEASUREMENT PROCEDURE BY USE OF A REFERENCE MATERIAL (RM)

Contexto

Os termos exatidão, veracidade e precisão são explicados, por exemplo em [1]. Exatidão é um termo abrangente que geralmente significa a concordância de um resultado de medição com o valor (convencionalmente) verdadeiro. Para uma série de medições repetidas, a exatidão pode ser dividida em exatidão e precisão. O termo precisão caracteriza a dispersão entre os resultados singulares, enquanto que a veracidade caracteriza a diferença entre o valor médio da série e o valor (convencionalmente) verdadeiro.

A precisão depende significativamente das condições sob as quais a série de resultados de medição é obtida. Se as medições são efetuadas no mesmo laboratório pelo mesmo operador, usando o mesmo procedimento de medição, equipamento e num curto período de tempo, a precisão nas chamadas condições de repetibilidade é relativamente alta, ou seja, o desvio-padrão dos resultados é relativamente baixo. Nas condições de reprodutibilidade, isto é, os resultados são obtidos por diferentes laboratórios, diferentes operadores, utilizando o mesmo procedimento de medição, mas diferentes equipamentos, a precisão é menor ou o desvio-padrão dos resultados é superior, respetivamente. As designadas condições de precisão intermédia (chamadas condições de reprodutibilidade dentro do laboratório em [1]) são um caso intermédio, pois os resultados são obtidos dentro do mesmo laboratório usando o mesmo procedimento de medição, talvez por operadores diferentes durante um período de tempo mais longo.

Embora a avaliação da precisão de um procedimento de medição (em condições de repetibilidade ou precisão intermédia) seja bastante simples para um laboratório, a veracidade do procedimento é mais difícil de avaliar. A utilização de um material de referência adequado é um método, que será descrito abaixo.

Utilização de um material de referência (certificado)

Se estiver disponível um material de referência (certificado) cuja quantidade de referência possa ser medida com o procedimento de medição em questão, a comparação entre o resultado obtido e o valor de referência pode ser utilizado para avaliar a veracidade do procedimento.

A quantidade de referência do material de referência é medida n vezes pelo laboratório fornecendo os valores individuais da quantidade medida $x_{m,i}$, o valor médio \bar{x}_m e o desvio-padrão s_m . O valor absoluto da diferença Δ entre o valor de referência certificado x_{ref} e o valor médio medido

$$|\Delta| = |\bar{x}_m - x_{ref}| \quad (\text{eq. 1})$$

é comparado com a incerteza desta diferença causada pela incerteza do valor de referência u_{ref} extraído do certificado e a incerteza do valor médio medido u_m

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_m^2} \quad (\text{eq. 2})$$

onde a incerteza-padrão u_m pode ser estimada numa primeira aproximação a partir do desvio-padrão da série de medições:

$$u_m = \frac{s_m}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq. 3})$$



O valor médio medido é compatível com o valor de referência (ou seja, não há evidência experimental para o desvio), se o seguinte critério for válido:

$$|\Delta| \leq k \cdot u_{\Delta} = k \cdot \sqrt{u_{ref}^2 + \frac{s_m^2}{n}} \quad (\text{eq. 4})$$

O fator k , geralmente escolhido como $k = 2$, que corresponde a um intervalo de confiança de incerteza de aproximadamente 95%¹.

¹ Esta informação é válida apenas se u_{Δ} for uma estimativa fiável da incerteza-padrão associada à diferença. Para pequenas séries de medições (pequeno valor de n), isto é, um reduzido número de graus de liberdade, ν , uma abordagem mais exata substituiria $k = 2$ pelo valor correspondente $t(\nu)$ da distribuição de t-Student (ver, por exemplo, anexo G em [2]).

Exemplo:

A ocratoxina A (OTA) é uma micotoxina com propriedades carcinogénicas, nefrotóxicas e teratogénicas. Pode estar presente como contaminante natural em algumas culturas, por exemplo, em cereais, vinho e café. O limite máximo permitido é definido na União Europeia [3]. A análise pode ser realizada por HPLC. O material de referência certificado para, por exemplo, o café está disponível [4].

O laboratório obtém a partir de uma série de medições ($n = 4$) neste material de referência certificado os seguintes resultados $w_1 = 6,29 \mu\text{g/kg}$; $w_2 = 4,63 \mu\text{g/kg}$; $w_3 = 5,34 \mu\text{g/kg}$; $w_4 = 5,46 \mu\text{g/kg}$. A partir desses resultados, um valor médio $w_m = 5,43 \mu\text{g/kg}$ e um desvio-padrão $s = 0,68 \mu\text{g/kg}$. O conteúdo OTA no material de referência certificado é dado como $w_{ref} = 6,1 \pm 0,6 \mu\text{g/kg}$ e a incerteza expandida U_{ref} corresponde a um valor de $k = 2$. Assim, a incerteza-padrão do material de referência é $u_{ref} = U_{ref} / k = 0,3 \mu\text{g} / \text{kg}$. Relacionando todos estes valores na eq. 4 resulta:

$$\Delta = |5,43 - 6,1| = 0,67 < 0,91 = 2 \cdot \sqrt{0,3^2 + \frac{0,68^2}{4}} \quad [\mu\text{g/kg}]$$

Uma vez que o critério da (eq. 4) é cumprido, os resultados do laboratório são compatíveis com o valor certificado.

Conclusões se o critério não for cumprido

Na prática, muitas vezes este critério pode não ser cumprido, uma vez que o esperado na (eq. 3) de que a incerteza do procedimento de medição pode ser avaliada a partir do desvio-padrão de uma série de medições individuais, pode muitas vezes subestimar significativamente a incerteza. Em particular, este será o caso, se as medições forem realizadas em condições de repetibilidade. Esta situação pode ser vista como um exemplo dos resultados de uma comparação interlaboratorial que foi organizada para caracterizar o material de referência OTA [4]. A Fig. 1 mostra o valor certificado e sua incerteza expandida, juntamente com os resultados dos laboratórios competentes participantes. Estes últimos são apresentados como valores médios \pm um desvio-padrão do laboratório. Embora nem todos os resultados cumprissem o critério (eq. 4), eles podem ser usados para determinar o valor certificado.

Se o critério não for cumprido, há duas opções para se trabalhar com esse resultado [1]:

1) Correção

Se tiver motivos para suspeitar que a incompatibilidade do resultado da medição é causada por um desvio constante associado ao procedimento de medição, a diferença Δ (eq. 1) pode ser usada para corrigir todos os resultados futuros obtidos com este procedimento:



EUROLAB “Cook Book” – Doc No.15

Traduzido para português pela RELACRE (membro EUROLAB)

$$x_{m,corrected} = x_m - \Delta \tag{eq. 5}$$

No balanço de incerteza, a incerteza-padrão da correção u_{Δ} deve ser adicionada.

2) Expansão da incerteza de medição

Se tiver dúvida de que a diferença Δ está a refletir um desvio constante do método, deve-se considerar o valor de Δ ao calcular a incerteza de medição $u(x)$ relacionada com o procedimento.

$$u(x) = \sqrt{\frac{s_m^2}{n} + u_{ref}^2 + \Delta^2} \tag{eq. 6}$$

O resultado da (eq. 6) é uma estimativa bastante conservadora da incerteza de medição que deve ser confirmada com alguma regularidade por medições repetidas do material de referência e adaptadas, se necessário.

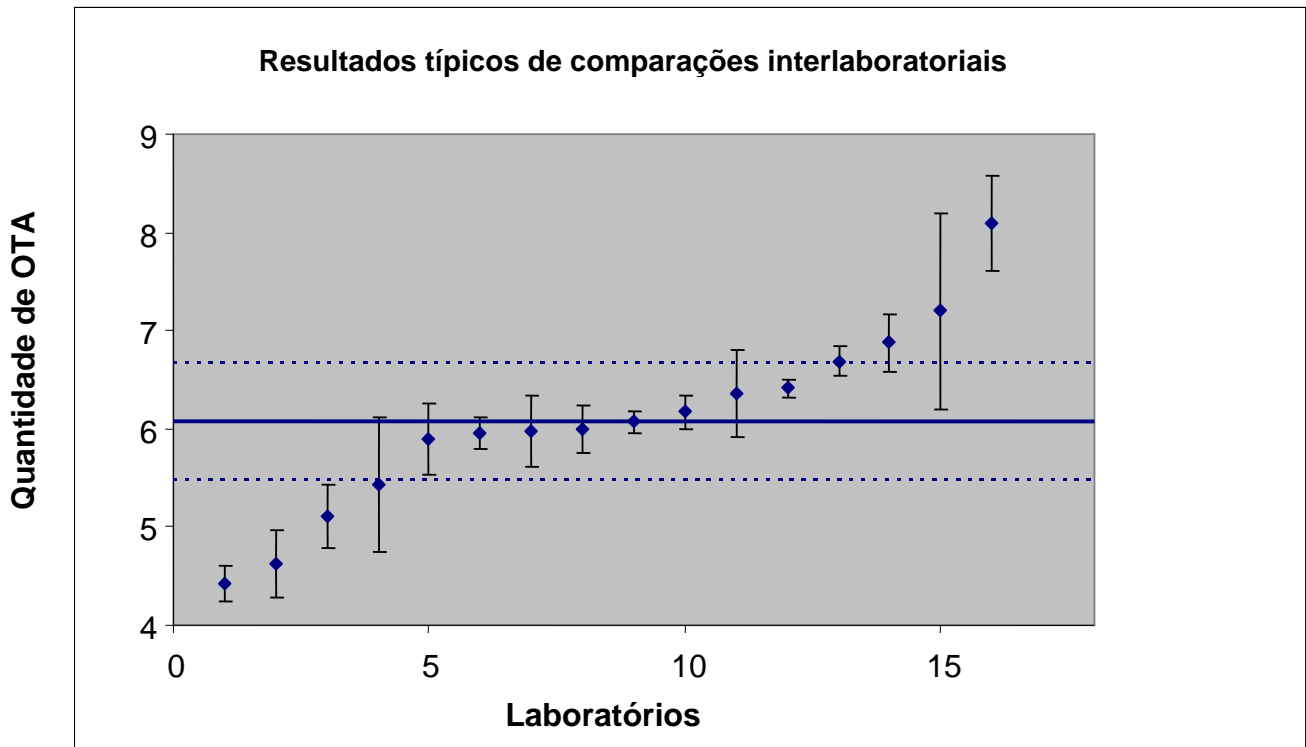


Figura 1: Resultados da comparação interlaboratorial realizada para caracterizar o material de referência OTA [4]. O valor certificado (linha completa) é indicado em conjunto com o intervalo (linhas tracejadas) considerando a incerteza expandida ($k = 2$). As barras de erro dos valores médios individuais dos laboratórios caracterizam a precisão dos laboratórios expressa como um desvio-padrão.

Reference

- [1] Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, EUROLAB Technical Report 1/2006, www.eurolab.org
- [2] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf
- [3] Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs
- [4] ERM®-BD475 Ochratoxin A (OTA) in ground roasted coffee, http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_food/erm_bd475e.pdf



EUROLAB “Cook Book” – Doc No.15

Traduzido para português pela RELACRE (membro EUROLAB)

THE ASSESSMENT OF THE TRUENESS OF A MEASUREMENT PROCEDURE BY USE OF A REFERENCE MATERIAL (RM)

Publicação EUROLAB, aisbl, 2017

Versão Portuguesa

AVALIAÇÃO DE VERACIDADE DE UM PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO PELO USO DE UM MATERIAL DE REFERÊNCIA (MR)

Publicação RELACRE (EUROLAB Portugal), 2018

Mensagem Editorial

A RELACRE, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal é uma Associação criada em 1991, que tem como missão apoiar e promover a Comunidade Portuguesa de Laboratórios e de Entidades de Avaliação da Conformidade Acreditadas, contribuindo para o seu reconhecimento na sociedade e para o desenvolvimento e credibilização da sua atividade.

A sua ação visa estabelecer relações sólidas e de confiança com os Associados e com outras partes interessadas, desenvolvendo ações que visam consolidar e promover as redes de conhecimento e divulgar o potencial de atuação e as competências dos Laboratórios.

No contexto da missão da RELACRE, de valorizar a sua ligação aos seus Associados, ciente da importância do conhecimento técnico, e da sua dissiminação, promoveu a tradução dos Cookbooks da EUROLAB, no âmbito da interpretação associada aos diferentes requisitos da norma ISO/IEC 17025:2017, esperando que estes contribuam para fortalecer e consolidar a capacidade e a competitividade dos Laboratórios Acreditados de Portugal.

Autores:

Álvaro S. Ribeiro, António Vilhena, Ana Maria Duarte, Claudia Silva, João Alves e Sousa, Luis L. Martins, Noélia Duarte, Paulo Frias