
Eurachem 



GUIA EURACHEM / CITAC

**Incerteza de medição
resultante da amostragem:
um guia para métodos e
abordagens**



Incerteza de medição resultante da amostragem: um guia para métodos e abordagens

Segunda Edição (2019)

Produção conjunta
Eurachem, EUROLAB, CITAC, Nordtest e
RSC Analytical Methods Committee

Editores

Michael H Ramsey (University of Sussex, UK),
Stephen L R Ellison (LGC, UK)
Peter Rostron (University of Sussex, UK)

Composição do Grupo de Trabalho*

Membros Eurachem

Michael H Ramsey (Chair)	University of Sussex, UK
Stephen L R Ellison (Secretary)	LGC, UK
Paolo de Zorzi	ISPRA (Italian National Institute for Environmental Protection and Research), Italy
Pentti Minkinen	LUT University, Finland
Eskil Sahlén	RISE (Research Institutes of Sweden), Sweden
Alex Williams	UK

Membros EUROLAB

Irache Visiers	Applus
Ruediger Kaus	Eurolab DE

Membros CITAC

Ilya Kuselman	Independent Consultant on Metrology, Israel
Jorge Eduardo S. Sarkis	Institute of Nuclear and Energy Research, Brazil

Representante Nordtest

Bertil Magnusson	Trollboken AB, Sweden
------------------	-----------------------

Representantes RSC AMC

Peter Rostron	RSC, UK
Roger Wood	RSC, UK

*At time of document approval

Esta publicação deve ser citada como:

M H Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Second Edition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8). Disponível em <http://www.eurachem.org>

Agradecimentos

Este documento foi produzido primeiramente por um Grupo de Trabalho conjunto Eurachem / EUROLAB / CITAC / Nordtest / AMC com a composição que se mostra (à direita), durante o período 2017–2019. Os editores agradecem a todos que integraram este grupo, às organizações e a outras pessoas que contribuíram com comentários, sugestões e assistência.

A produção deste guia foi em parte apoiada pela *Analytical Methods Trust*.

Incerteza de medição resultante da amostragem: um guia para métodos e abordagens

Edição inglesa

Segunda Edição 2019

Copyright 2007

Os direitos de autor deste documento são propriedade dos autores do mesmo. Todas as questões relacionadas com a reprodução em qualquer meio, incluindo tradução, devem ser direcionadas ao secretariado da Eurachem

Edição Portuguesa
Primeira edição 2021

ISBN (a solicitar pela RELACRE quando da Versão final do documento)

Preâmbulo

A incerteza de medição é o parâmetro mais importante que descreve a qualidade das medições, tendo em conta que a incerteza afeta fundamentalmente as decisões baseadas no resultado da medição. Tem havido um progresso significativo na elaboração de procedimentos para estimar a incerteza que tem origem na medição analítica, e estão disponíveis orientações sobre estes procedimentos [1]. No entanto, uma medição envolve quase invariavelmente um processo de amostragem porque, geralmente, é impossível analisar a totalidade do material a ser caracterizado (**o alvo de amostragem**). Se o objetivo da medição for estimar o valor da concentração do analito num alvo de amostragem, a incerteza associada ao processo de amostragem deve inevitavelmente contribuir para a incerteza associada ao resultado apresentado. Tornou-se cada vez mais evidente que a amostragem é, frequentemente, a contribuição mais importante para a incerteza e requer uma gestão e controlo igualmente cuidadoso. Assim, deve-se avaliar a incerteza obtida no processo de amostragem. Enquanto as orientações existentes identificam a amostragem como uma possível contribuição para a incerteza de um resultado, os procedimentos para estimar a incerteza resultante não estão bem desenvolvidos e além disso, são necessárias orientações específicas.

Historicamente, os metrologistas preocuparam-se principalmente com as medições realizadas nos laboratórios, e o processo de amostragem tem sido conduzido por, e sob a responsabilidade de um conjunto de pessoas que geralmente pertencem a organizações distintas. O conhecimento do processo de amostragem por um metrologista é ainda limitado. Por outro lado, o aparecimento de técnicas analíticas *in situ*, permite que o metrologista realize as medições no local de amostragem e em contato com o material a ser amostrado. Como exemplos refere-se a análise de processos na produção industrial e medições *in situ* em áreas contaminadas. Nestas situações a colocação do sensor analítico constitui a colheita de uma amostra, e o metrologista torna-se não apenas consciente, mas responsável por todas as etapas do processo de medição, incluindo a amostragem. Essa conscientização de todo o processo é importante, independentemente da divisão de esforços. Como os processos analíticos e de amostragem contribuem para a incerteza do resultado, a incerteza só pode ser estimada se existir uma compreensão completa do processo. Além disso, a otimização do esforço relativo de amostragem e análise só é possível quando se compreende os processos de amostragem e análise.

Se as diferentes etapas são da responsabilidade de pessoas distintas, é necessário existir uma boa comunicação entre todas as partes envolvidas. Os responsáveis pela amostragem e os analistas precisam de otimizar todo o procedimento de medição e planear uma estratégia para estimar a incerteza. Ambos precisam discutir os objetivos das medições com o cliente. Todas as três partes precisam de orientações do regulador da área sobre como essas estimativas de incerteza devem ser postas em prática, para garantir a confiança das decisões com base nas medições. Para sustentar estas decisões, todas as partes necessitam de estimativas de incerteza confiáveis, incluindo as decorrentes da amostragem. Embora nenhuma orientação genérica possa substituir a consultoria especializada em casos complexos ou críticos, pretende-se com este Guia descrever os métodos necessários para satisfazer a necessidade de estimativas confiáveis de incerteza de amostragem para a maioria dos sistemas de medição analítica.

cont./ ...

Desde a publicação da primeira edição deste Guia em 2007, foram incorporados nesta segunda edição toda uma série de desenvolvimentos importantes que entretanto ocorreram. Estes incluem

- a expressão da incerteza de medição como um fator de incerteza (FU) quando a distribuição de frequência que descreve a incerteza de amostragem é log-normal em vez de normal, e o uso de um “fator de incerteza” num balanço de incertezas;
- o uso de um *design* não-balanceado para estimar a incerteza com menor razão custo-benefício em vez do que se obtém com o *design* do “método dos duplicados” balanceado;
- atualizações de definições e referências de acordo com os documentos e literatura internacionais atuais, incluindo aplicações desses métodos para medições no local e *in situ*, tanto à escala macro como micro.

Resumo

Este Guia tem por objetivo descrever as várias metodologias que podem ser usadas para estimar a incerteza de medição, em particular as provenientes de procedimentos de amostragem e de preparação física das amostras. É necessária uma visão holística do processo de medição que inclua todas as suas etapas bem como do processo analítico, nos casos em que **o mensuranda|mensurando** está **definida|definido** como o valor da concentração do analito no alvo de amostragem, e não apenas na amostra entregue ao laboratório. O Guia começa por explicar a importância do conhecimento da incerteza global da medição na interpretação confiável das medições e na valiação da sua adequação ao uso. O Guia cobre todo o processo de medição, define cada uma das componentes individuais e descreve os efeitos e erros que originam incerteza na medição final.

Descrevem-se as duas principais abordagens para estimar a incerteza na amostragem. A abordagem empírica que utiliza réplicas de amostragem e de análise, sob diferentes condições, para quantificar os efeitos causados por fatores, tais como a heterogeneidade do analito no alvo de amostragem e as variações inerentes à aplicação de um ou mais protocolos para quantificar a incerteza (e normalmente alguns das suas componentes). A abordagem por modelação usa um modelo pré-definido que identifica cada uma das componentes individuais da incerteza, efetua a estimativa dessas componentes, e procede à sua soma para obter uma estimativa global. Nesta abordagem podem-se usar modelos da teoria da amostragem na estimativa da incerteza de algumas componentes com base no conhecimento das características dos constituintes do particulado.

Este Guia inclui exemplos práticos de cada uma das abordagens, em diversas áreas de aplicação, nomeadamente na área do ambiente (solo e água), alimentos (no cultivo e processamento) e rações para animais. A estimativa da incerteza expandida da medição varia desde alguns por cento até valores superiores a 80 % em relação ao valor **da|do mensuranda|mensurando**. A contribuição da amostragem é ocasionalmente pequena mas muitas vezes dominante (pode exceder 90 % da incerteza de medição expressa como variância). Isto sugere que, nos casos em que existe necessidade de reduzir a incerteza total para atingir a adequação ao uso, o investimento deverá ser direcionado mais para o processo de amostragem do que para a análise química.

As questões de gestão abordadas incluem a responsabilidade pela qualidade de todo o processo de medição o que inclui o procedimento de amostragem. Dão-se orientações para selecionar a abordagem mais apropriada a qualquer aplicação, e se é suficiente uma validação inicial do sistema, ou se existe necessidade de **monitorização|monitoramento** contínua da incerteza de amostragem usando **controlo|controle da|de** qualidade de amostragem. Considera-se, também, o custo extra da estimativa da incerteza relativamente à economia de custos que se pode obter por se ter um conhecimento mais confiável da incerteza de medição.

Tal como qualquer Guia este pode não ser totalmente abrangente, e embora existam apêndices que detalham algumas das técnicas estatísticas usadas pode, no entanto, ser necessário recorrer a recomendações mais detalhadas através de consultadoria especializada em situações mais complexas. Este Guia pretende ser uma introdução útil a este assunto, mas espera-se que ele estimule investigação futura na melhoria dos métodos para estimar a incerteza.

Índice

Preâmbulo	i
Lista de acrônimos e abreviaturas	vii
PARTE 1 – Introdução e âmbito escopo	1
1 Introdução	1
1.1 Fundamentação do Guia	1
1.2 Objetivo do Guia	1
1.3 Aplicação da avaliação da adequação ao uso	1
1.4 Público-alvo do Guia	2
1.5 Relação deste Guia com outros documentos	2
1.6 O uso do Guia	3
2 Âmbito Escopo e campo de aplicação	3
3 Terminologia	4
PARTE 2 – Conceitos fundamentais	5
4 Amostragem no processo de medição	5
5 Incerteza de medição	6
5.1 Definição da incerteza de medição	6
5.2 Especificação da do mensuranda mensurando	8
5.3 Erro, fidelidade precisão e incerteza	9
5.4 Amostragem e preparação física de amostras como fontes da incerteza de medição	9
5.5 Fontes de incerteza	10
5.6 Heterogeneidade como uma fonte de incerteza	11
5.7 Variação da incerteza com o nível de concentração	11
PARTE 3 – Estimativa da incerteza de medição incluindo a amostragem	14
6 Abordagens para estimativa de incerteza	14
7 A O mensuranda mensurando	15
8 Orientação geral de estudos de incerteza de amostragem	15
9 Abordagem Empírica	15

9.1	Enquadramento	15
9.2	Fontes de incerteza	15
9.3	Modelo estatístico para a estimativa empírica da incerteza	16
9.4	Estimativa empírica da incerteza	17
9.5	Cálculo da incerteza e suas componentes	20
9.6	Métodos empíricos alternativos de estimativa da incerteza	22
10	A abordagem de modelação	22
10.1	Modelação de causa e efeito	22
10.2	Teoria da amostragem para estimar a incerteza	22
PARTE 4 – Questões de Gestão		27
11	Responsabilidade pela qualidade de amostragem	27
12	Seleção da abordagem para estimar a incerteza	27
13	Controlo controle da de Qualidade na amostragem	28
13.1	Relação entre validação e controlo controle da de qualidade	28
13.2	Métodos de controlo controle da de qualidade interno da amostragem	29
14	Apresentação e interpretação da incerteza.	30
14.1	Introdução	30
14.2	Incerteza expandida, U	30
14.3	Declarações de incertezas relativas	31
14.4	Fator de Incerteza	31
14.5	Contribuições para a incerteza	32
14.6	Aplicabilidade das estimativas	32
14.7	Interpretação das declarações de incerteza por comparação com limites especificados	32
15	Custo de estimar a incerteza de amostragem	33
16	Decidir sobre a adequação ao uso de medições usando a incerteza	33
17	Implicações do planeamento da amostragem e estratégias de medição	36
17.1	Competência e consultadoria	36
17.2	Como evitar erro de justeza tendência de medição	36
17.3	Planear a estimativa de incerteza	36
17.4	Critérios de adequação ao uso	37
17.5	Uso de dados de validação prévios	37
17.6	Aceitabilidade da incerteza da amostragem	37

17.7	Estimativa da incerteza para medições no local e <i>in situ</i>	37
	Apêndice A: Exemplos	38
	Exemplo A1: Nitrato em alface cultivada em estufa de vidro	39
	Exemplo A2: Chumbo num solo agrícola contaminado	44
	Exemplo A3: Ferro dissolvido em água subterrânea	53
	Exemplo A4: Vitamina A em papa de bebê com frutas e cereais moídos	62
	Exemplo A5: Enzima em rações para frangos	77
	Exemplo A6: Cádmio e fósforo em solo agrícola pela abordagem da modelação	80
	Apêndice B: Terminologia	89
	Apêndice C: Procedimentos estatísticos úteis	96
	C1. Estimativa do erro de justeza tendência de medição entre dois métodos de amostragem, usando amostras emparelhadas	96
	C2. Descrição adicional dos erros de amostragem da teoria da amostragem	98
	C3. Fontes de software para cálculos	101
	Apêndice D: <i>Designs</i> experimentais alternativos para a estimativa de incerteza empírica	102
	1. <i>Designs</i> multi-nível para estimar outros efeitos de componentes	102
	2. <i>Designs</i> simplificados e não balanceados, para reduzir os custos de implementação	103
	Apêndice E: Modificação da incerteza de amostragem através de previsão da teoria de amostragem	104
	Bibliografia	105

Lista de acrônimos e abreviaturas

ANOVA	análise de variância
AQC	controle controle da de qualidade analítico
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
CEN	European Committee for Standardization
CH	heterogeneidade de constituição
CRM	material de referência certificado
CTS	ensaio colaborativo em amostragem
df	graus de liberdade
DH	heterogeneidade de distribuição
FAPAS	nome comercial de um organismo que organiza testes de aptidão proficiência
FSE	erro fundamental de amostragem
GEE	erro de estimativa global
GFAAS	espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
GSE	erro de agrupamento e segregação
GUM	Guia para a expressão de incerteza na medição. ISO
HPLC	cromatografia líquida de alta resolução eficiência
IDE	erro de delimitação do incremento
IEC	International Electrotechnical Commission
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine
IPE	erro de preparação da amostra e do incremento
ISO	<u>International Organization for Standardization</u>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics
IXE	erro de extração do incremento
LOD	limite de detecção
LOQ	limite de quantificação
MU	incerteza de medição
NIFES	National Institute of Nutrition and Seafood Research
NIST	National Institute of Standards and Technology
OIML	<u>International Organization of Legal Metrology</u>
PSE	erro de seleção pontual
PME	erro de mineralização do ponto
PT	teste de aptidão proficiência
QA	garantia da qualidade
QC	Controle controle da de qualidade
RANOVA	análise robusta de variância
RSD	desvio padrão relativo
RST	alvo de amostragem de referência
SD	desvio padrão
SPT	teste de aptidão proficiência de amostragem
SQ	soma dos quadrados
SWE	erro de ponderação
TAE	erro analítico total
TSE	erro de amostragem total

Equipa de tradução:

Editores

Florabela Dias	Instituto Português da Qualidade, PT
Maria Ascensão Trancoso	Perito, PT

Equipa de Revisão


Augusto Castro	ÁGUAS DO PORTO, PT
Anabela Nunes	Perito, PT
Carlos Borges	Instituto Hidrográfico, PT §
Florabela Dias	Instituto Português da Qualidade, PT
Maria Ascensão Trancoso	Perito, PT

Tradutores

Adelina Gomes	Perito, PT
Airton Juliano Damaceno	SPR Consultoria Metrológica, BR §
Alice Mosca	AIM, PT §
Anabela Nunes	Perito, PT
Augusto Castro	ÁGUAS DO PORTO, PT
Bruno Trevizan Franzin	SPR Consultoria Metrológica, BR §
Carlos Borges	Instituto Hidrografico, PT §
Cecília Cristina Marques dos Santos	Instituto Adolfo Lutz, BR §
Cristina Oliveira	Universidade de Lisboa, PT §
Elaine Gomes Matheus Furlan	UFSCar, BR §
Fernando Raposo	Perito, PT §
Filipe Correa Guizellini	SPR, BR §
Gerson Mello	Exactus Metrologia e Qualidade, BR §
Igor Renato Bertoni Olivares	Usp, BR §
Irene Goldstein	Straus Consultoria, BR §
Isabel Valle	IVDP, PT
Jean Felipe Cardoso	CAF Química LTDA, BR §
Hélder João	Perito, PT §
José Luis Godoy	Consul-LAB Consultoria, BR §
Luisa Ferreira	Perito, PT
Manuel Matos	ISEL, PT §
Marcio Ribeiro Machado	AUNA Metrologia, BR §
Maria Ascensão Trancoso	Perito, PT
Nathalia Oezau Gomes	IQSC/USP, BR §

Ossamu Hojo	Unesp, BR §
Otávio Heringer	Instituto Tommasi, BR §
Paula Teixeira	IST-UL, PT §
Paulo Afonso Lopes da Silva	Consultores Organizacionais, BR §
Paulo Herbert Ribeiro	Portugal, PT §
Pilar Pestana	INSTITUTO HIDROGRÁFICO, PT
Ricardo Bettencourt da Silva	Universidade de Lisboa, PT
Roberta Leite	Bluexperts, BR §
Rodrigo Caciano de Sena	Inmetro, BR §
Sandra Catarina Sousa Calisto	Laboratório Nacional de Energia e Geologia, PT
Simone Miyashiro	Instituto Biológico, BR §
Thábita Thiciana Bastos Marchezi	Alianto, BR §
Tony Rogério de Lima Dadamos	SPR, BR §

§ - Representante do Grupo ForMEQ

	<p>Tradução realizada pela</p> <p>RELACRE – Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal , no âmbito do Grupo GT 5 – Metrologia Química e EURACHEM Portugal integrado na Comissão Setorial RELACRE - Metrologia</p>
---	--

Notas da tradução:

Esta tradução segue a sintaxe do Português de Portugal por forma a manter a consistência do texto. No entanto, as frases foram construídas de forma a tornar o texto fácil de entender por alguém familiarizado com o Português dito do Brasil. Sempre que são mencionados termos diferentes em Portugal e nos restantes países lusófonos, os dois termos são indicados no texto usando o separador “|” (por exemplo alo mensurand|mensurando). Este critério evita sobrecarregar o texto com notas explicativas que dificultam o acompanhamento da mensagem que se pretende transmitir.

No caso de diferenças entre traduções, a versão inglesa deste guia será a considerada.

PARTE 1 – Introdução e âmbito||escopo

1 Introdução

1.1 Fundamentação do Guia

O principal objetivo de medição é permitir a tomada de decisões. A confiabilidade dessas decisões depende do conhecimento da **incerteza** dos resultados da medição. Se a incerteza das medições estiver subestimada, por exemplo, porque não foi considerada a **amostragem**, podem ser tomadas decisões errôneas que podem acarretar graves consequências financeiras. A **adequação ao uso** dos resultados da medição só pode ser avaliada com estimativas confiáveis da sua incerteza. Assim, é essencial que existam disponíveis procedimentos eficazes para estimar as incertezas, englobando todas as partes do processo de medição. Estes devem incluir as incertezas provenientes de qualquer amostragem relevante e da sua preparação física. Avaliações sobre se a contribuição analítica para a incerteza é aceitável, apenas podem ser realizados com o conhecimento da incerteza proveniente das restantes etapas do procedimento de medição.

1.2 Objetivo do Guia

1.2.1 Este Guia tem por objetivo explicar a lógica, e a aplicação prática, dos métodos disponíveis para estimar a incerteza que incluam a contribuição da amostragem. O Guia não visa recomendar protocolos de amostragem individuais, que estão geralmente prescritos em outros documentos ou regulamentos, mas considerar a incerteza de medição gerada pelo uso de qualquer protocolo.

1.2.2 Este Guia também tem por objetivo explicar a importância da amostragem no balanço de incerteza global, e conseqüentemente proporcionar confiança nas decisões tomadas baseadas nas medições. Para além de explicar como estimar a incerteza, o Guia apresenta a justificação para incluir a amostragem na gestão global do processo de medição.

1.2.3 Ao contrário do pressuposto frequentemente usado na estimativa da incerteza para um método analítico não se deve assumir que uma estimativa de incerteza de um protocolo de amostragem para um lote de material é aplicável, automaticamente, a qualquer lote subsequente desse material,. Por exemplo, dependendo do alvo de amostragem, o grau de **heterogeneidade** (isto é, não homogeneidade) pode ter alterado substancialmente, pelo que , será necessário **monitorizar||monitorar** em rotina os parâmetros chave da qualidade de amostragem, para analisar e atualizar as estimativas de incerteza para lotes subsequentes.

1.3 Aplicação da avaliação da adequação ao uso

Um dos principais benefícios de conhecer a incerteza de uma medição é permitir que uma parte interessada possa avaliar a sua adequação a um uso específico. Um entendimento adequado da **incerteza de amostragem** deve, portanto, ser incorporado na perspectiva mais ampla da adequação ao uso. Isto é importante por duas razões. Em primeiro lugar, garante que a estimativa de incerteza de cada medição é realista quando comparada com o valor ótimo de incerteza necessário para tomar decisões confiáveis. Em segundo lugar, tendo em conta o nível de incerteza exigido na adequação ao uso, é necessário distribuir esforços (ou despesas) entre a amostragem e os aspectos analíticos do processo de medição, a fim de obter a incerteza requerida da forma mais económica. Estas ideias são desenvolvidas posteriormente na Secção **16**, com introdução de uma abordagem quantitativa para avaliar a adequação ao uso, equilibrando a incerteza com o custo.

1.4 Público-alvo do Guia

Este Guia destina-se principalmente a especialistas em amostragem e ao pessoal envolvido nos processos analíticos que precisam de estimar a incerteza associada aos resultados das suas medições. Outras partes interessadas devem procurar aconselhamento especializado para as suas aplicações específicas.

1.5 Relação deste Guia com outros documentos

1.5.1 Atualmente a estimativa de incerteza para uma vasta **gama||faixa** de medições, segue o “Guia para a expressão de incerteza em medição” (“o GUM”) [2], publicado em 2008 pela ISO em colaboração com BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML. O GUM definiu os conceitos, estabeleceu os princípios gerais e forneceu um procedimento aplicável aos casos em que está disponível um modelo adequado do processo de medição. A aplicação dessa abordagem à análise química foi descrita em 1995 no Guia Eurachem para “Quantificação da incerteza em medição analítica” [3], e ampliada numa terceira edição em 2012 [1] para incluir o uso de dados de validação e de desempenho de método. Outras contribuições úteis para uma estimativa mais prática da incerteza de medições analíticas com base em dados de estudos colaborativos, foram realizadas pelo *Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry* em 1995 [4] e pela ISO TC/69 em 2017 [5]. Este Guia sobre amostragem é consistente com os princípios gerais estabelecidos no GUM.

1.5.2 A teoria da amostragem tem-se desenvolvido, maioritariamente, de forma independente da química analítica e da metrologia química. A qualidade da amostragem tem, geralmente, sido abordada na teoria da amostragem pela seleção de um protocolo de amostragem “correto”, validação adequada e qualificação do pessoal de amostragem (isto é, **técnicos de amostragem**) de modo a garantir que o protocolo é corretamente aplicado [6]. Assume-se então que as amostras são representativas e isentas de **erros de justeza||tendências de medição**, e a variância será a que o modelo prevê.

1.5.3 Uma abordagem alternativa é estimar a incerteza de amostragem de materiais típicos, ou de **alvos de amostragem**, durante a validação do protocolo de amostragem e confirmar, na prática, a sua conformidade usando **controlo||controle da||de** qualidade em contínuo. Isto é mais consistente com os procedimentos já em uso para a parte do processo de medição. Curiosamente, a qualidade da amostragem é apenas quantificável **através||por meio** das medições realizadas nas amostras resultantes.

1.5.4 Têm sido publicados protocolos de amostragem que descrevem os procedimentos recomendados para a amostragem de inúmeros tipos de materiais e diferentes componentes químicos. Tais protocolos estão, muitas vezes, especificados em regulamentos ou em acordos internacionais ou normativos^a [7]. Os procedimentos raramente identificam as contribuições relativas da amostragem e da análise química para a incerteza combinada^b.

1.5.5 Existe, portanto, uma variedade de bibliografia anterior sobre a teoria e a prática da amostragem. Conforme explicado na Secção 1.2.1, este Guia não tenciona propor protocolos de amostragem adicionais, mas sim indicar metodologias para quantificar a incerteza proveniente da aplicação de um determinado protocolo.

1.5.6 Foi preparado pelo grupo Nordtest, um manual que descreve procedimentos para a estimativa de incerteza a partir da amostragem, derivado deste Guia, mas com estudos de casos adicionais [8].

^a Os “procedimentos de amostragem “aceites” são aplicados à amostragem de uma vasta gama de materiais [7].

^b Alguns conceitos da teoria da amostragem podem ser facilmente adaptados para estimar a incerteza de medição (Secção 10.2).

1.6 O uso do Guia

1.6.1 Este documento resume os conceitos necessários para compreender a incerteza na amostragem e indica procedimentos que permitem a sua implementação prática. O Guia abrange, adicionalmente, questões relacionadas com a gestão, garantia da qualidade e apresentação de resultados com incerteza. Na Secção 2 descreve-se o **âmbito||escopo** e o campo de aplicação pretendido e resumem-se as abordagens. Na Secção 3 discute-se a terminologia e no Apêndice B definem-se os termos principais.

1.6.2 Nas Secções 4 e 5 abordam-se os conceitos fundamentais. Na Secção 4 apresenta-se uma visão geral do processo de medição. Isso inclui uma explicação da terminologia da amostragem e a indicação de quais as etapas do processo consideradas em pormenor neste Guia. A incerteza de medição e as suas fontes discutem-se, mais adiante, na Secção 5.

1.6.3 As Secções 6 a 10 descrevem as metodologias para estimar a incerteza, e discutem a adequação das várias opções. Na Secção 6 resumem-se as duas abordagens gerais disponíveis abordadas em detalhe nas Secções 9 e 10, respetivamente. A intenção é indicar várias opções que poderão ser aplicadas em vez de especificar uma qualquer abordagem.

1.6.4 As Secções 11 a 13 abrangem as questões de gestão e qualidade. Estas incluem uma breve discussão das responsabilidades pela qualidade na amostragem (Secção 11) que é anterior à discussão da seleção da abordagem de estimativa da incerteza indicada na Secção 12. A utilização do **controlo||controle da||de** qualidade da amostragem para **monitorizar||monitorar** o desempenho da amostragem aborda-se na Secção 13. A apresentação e a utilização da incerteza, e os seus efeitos na confiança das decisões, discutem-se na Secção 14. O custo é um fator importante e a seleção do método de estimativa mais económico e adequado é explicada na Secção 15. O conhecimento do valor da incerteza ajuda a avaliar a adequação ao fim a que se destina a medição como um todo, e das suas componentes, como discutido na Secção 16.

1.6.5 Nos Apêndices mostra-se uma série de exemplos, um glossário detalhado de termos e definições usados neste Guia, alguns procedimentos estatísticos importantes e *designs* experimentais, e discute-se o modo de como melhorar a incerteza de amostragem usando as previsões da teoria de amostragem.

2 Âmbito||Escopo e campo de aplicação

2.1 Os princípios deste guia são aplicáveis à estimativa de incerteza de toda a **gama||faixa** de materiais sujeitos a medição analítica (por exemplo, gasosos, líquidos e sólidos). Isso inclui materiais ambientais (por exemplo, rochas, solo, água, ar, resíduos e biota), alimentos, materiais industriais (por exemplo, matérias-primas, intermediários de processo e produtos), materiais forenses e produtos farmacêuticos. Esta abordagem aplica-se à amostragem por qualquer protocolo, independentemente de se utilizar amostras singulares ou compostas ou determinações únicas ou múltiplas

2.2 O Guia descreve a estimativa da incerteza usando i) medições e amostragens replicadas (a “abordagem empírica”) e ii) modelação com base nas quantidades de influência identificadas e considerações teóricas (a “abordagem de modelação”).

2.3 É abordada a utilização das estimativas de incerteza na avaliação da adequação ao fim pretendido e na otimização do esforço entre as partes individuais do processo de medição. Os métodos descritos para avaliar a adequação ao fim pretendido incluem os baseados na percentagem da variância total e outros baseados na análise de custo-benefício.

2.4 Este Guia não discute especificamente a amostragem microbiológica embora os princípios gerais deste Guia se apliquem. Também não discute a estimativa da incerteza de

informação espacial ou temporal, tais como a localização ou o tamanho de áreas de concentração elevada de analito.

3 Terminologia

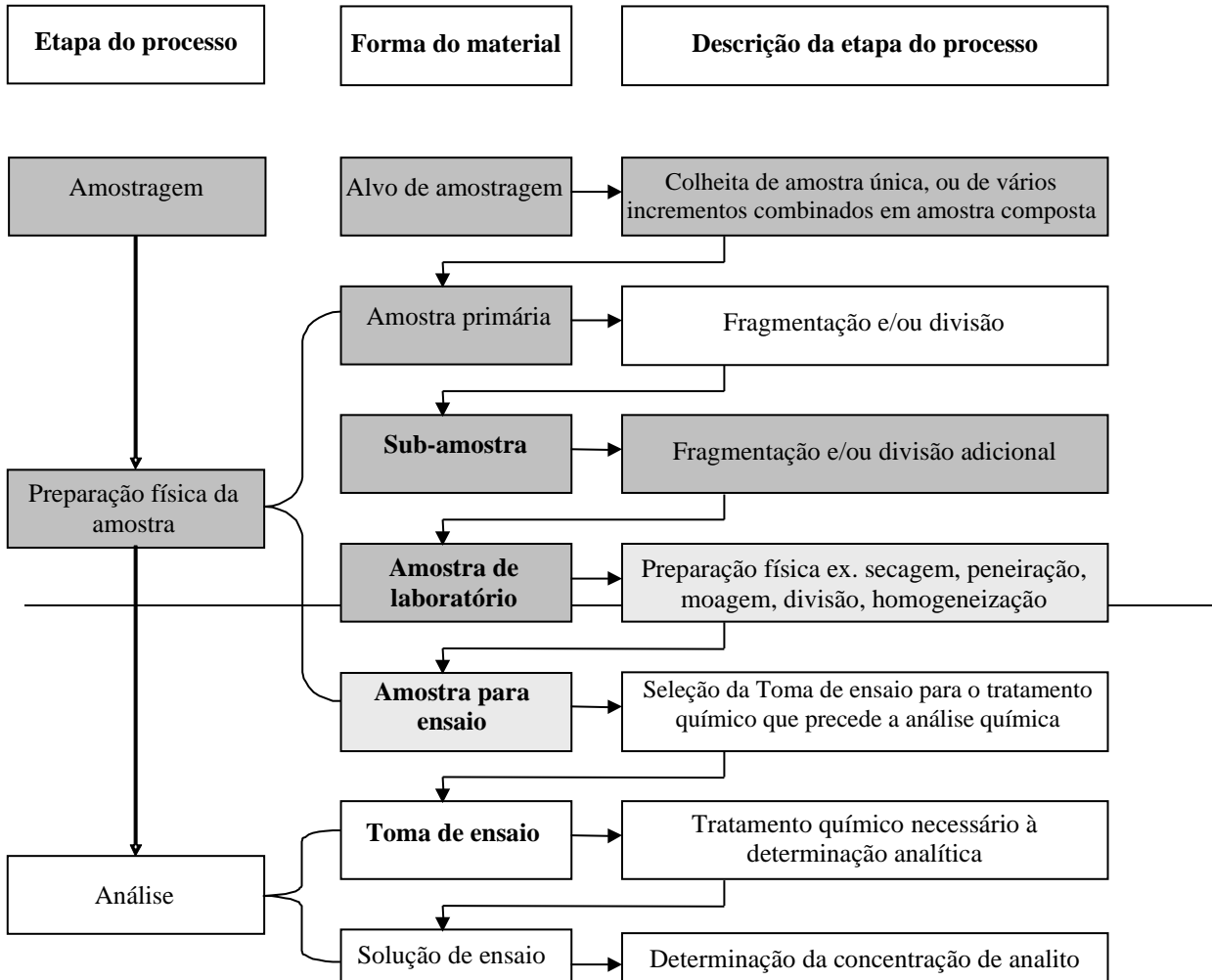
3.1 As definições de muitos dos termos usados neste Guia variam de acordo com a área de aplicação. No Apêndice B apresenta-se uma listagem completa de termos e das suas diferentes definições. Neste Guia, foram selecionadas definições normativas para os termos mais aplicáveis, tanto quanto possível, a todos os setores de aplicação. Os termos usados estão listados no Apêndice B e estão identificados em negrito na primeira utilização no texto.

3.2 A ciência analítica preocupa-se, em geral, com a composição, portanto **a||o mensuranda||mensurando** está normalmente **relacionada||relacionado** com a quantidade ou proporção de um analito numa mistura. Isto pode ser expresso de várias formas diferentes, incluindo (por exemplo) fração mássica, fração volúmica, fração da quantidade de matéria (mole), e massa ou quantidade de matéria por unidade de volume. Infelizmente, não existe um termo geral e amplamente aceite que englobe todos os conceitos. Assim, neste Guia entende-se que o termo "concentração" se aplica a qualquer uma dessas diferentes medidas de proporção ou quantidade, exceto se especificado. Quando o texto requer uma interpretação restrita, o termo "concentração" será definido (por exemplo, como "concentração da quantidade de substância") ou substituída por um termo mais específico (por exemplo, "fração mássica").

PARTE 2 – Conceitos fundamentais

4 Amostragem no processo de medição

Figura 1: Diagrama esquemático de um processo típico de medição



A Figura mostra um processo de medição completo, iniciado com a amostragem primária e finalizado na determinação analítica. Existem muitas etapas intermédias, como o transporte e preservação de amostras, sendo que nem todas são sempre apresentadas. Cada etapa gera uma contribuição para a incerteza de medição. Este Guia concentra-se nas etapas do processo de amostragem e preparação física da amostra (caixas sombreadas), uma vez que a última etapa já está bem abordada em orientações anteriores [1]. Note-se que duas das etapas de amostragem ocorrem dentro do laboratório (cinza claro) e são consideradas, frequentemente, como parte do processo analítico. Para definições dos termos, consultar o Apêndice B.

O alvo de amostragem é a porção de material que a amostra (e, portanto, o resultado da medição) pretende representar, num dado tempo. O alvo de amostragem deve ser definido antes da estratégia (*design*) e do planeamento da amostragem. Podem estar definidos em regulamentos, tais como a totalidade do lote, sub-lote ou de uma remessa. Se as propriedades e as características (por exemplo, a concentração de analito) do material numa determinada área, ou durante um período de tempo são as de interesse e devem ser conhecidas, isso pode ser considerado um alvo de amostragem. Quando é requerido a composição da totalidade de um lote (por exemplo de um produto alimentar), então o lote inteiro constitui o alvo. Quando se pretende a variação espacial (ou temporal) da concentração (por exemplo localizar “pontos críticos” dentro de um material contaminado), então cada local em que é requerida a

concentração será um alvo de amostragem independente. Todo o alvo de amostragem gera um resultado de medição que deverá ser apresentado com a sua incerteza.

Amostras primárias são frequentemente compostas de vários **incrementos**, que são combinados para formar uma **amostra composta** antes de realizar uma medição. O que se requer é que a incerteza desse valor de medição único, obtido nessa amostra composta, contenha todas as etapas preparatórias. O valor dessa incerteza é, geralmente, afetado pelo número de incrementos que foram tomados. Isto contrasta com a situação em que várias amostras primárias distintas (n) são **colhidas** **coletadas** em diferentes partes do alvo de amostragem e medidas separadamente. Se a composição do alvo de amostragem for calculada pelo valor médio dessas medições efetuadas individualmente, então a incerteza do valor médio é calculada como o erro padrão da média (s/\sqrt{n}). Isto não é o mesmo que a incerteza de medição única, cuja estimativa é o objetivo deste Guia.

4.1 Todo o processo de medição (Figura 1) começa, tipicamente, com a **colheita** **coleta** da amostra primária de um alvo de amostragem. A amostra resultante passa por uma ou mais etapas antes da determinação analítica. Todas as etapas contribuem para a incerteza do resultado final, quando o que se pretende é o valor do analito (isto é o valor **da** **do mensuranda** **mensurando** ou valor verdadeiro), e é expresso em termos da concentração do analito no alvo de amostragem. Já existem orientações para a estimativa das etapas analíticas do processo de medição [1]. Isso certamente incluirá a seleção da toma de ensaio, o tratamento químico anterior à medição e a determinação analítica, mas também poderá incluir a preparação física da amostra no laboratório por processos como secagem, peneiração, moagem, divisão e homogeneização.

4.2 Na prática refere-se, para simplificar, como uma “amostra”, todas as porções de material na segunda coluna da Figura 1. É importante diferenciá-las claramente na discussão, em particular as que são consideradas neste Guia (em caixas sombreadas na Figura 1). Na Secção 5.2 discute-se este assunto com detalhe.

4.3 Os métodos descritos no Guia ajudam a identificar a fonte de incerteza dominante, como a amostragem e não a análise química, mas não explicam, necessariamente, a causa. No entanto, em muitas circunstâncias a heterogeneidade dentro do alvo de amostragem, seja espacial ou temporal, pode ser uma causa significativa de incerteza. Para caracterizar a variabilidade que contribui para a incerteza são necessários estudos em separado. Para os objetivos deste Guia, a heterogeneidade dentro do alvo de amostragem é tratada como causa de incerteza na medição final. É este o caso, sejam quais forem as ações tomadas para minimizar os efeitos da heterogeneidade pela aplicação de qualquer protocolo específico de amostragem.

5 Incerteza de medição

5.1 Definição da incerteza de medição

5.1.1 Em terminologia metrológica define-se incerteza de medição ou incerteza (MU), [2] como:

Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão de valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas.

A definição inclui muitos aspectos importantes, que são discutidos nos parágrafos seguintes:

5.1.2 O “parâmetro” pode ser, por exemplo, uma **gama** **faixa**, um desvio padrão, um intervalo (como um intervalo de confiança) ou meio-intervalo ($\pm u$ é uma declaração de meio-intervalo) ou outra medida de dispersão, tal como um desvio padrão relativo. Note-se que quando a MU é expressa como um desvio padrão, o parâmetro designa-se por “incerteza-

padrão”, geralmente representado pelo símbolo u . Na Secção 14. consideram-se outras formas de expressão.

5.1.3 A incerteza está “associada com” cada um dos resultados da medição. Um resultado de medição completo inclui, tipicamente, uma indicação da incerteza na forma $x \pm U$, onde x é o resultado da medição e U uma indicação da incerteza (o símbolo U tem um significado especial neste Guia; indica a “incerteza expandida” que será discutida na Secção 14). Esta forma de expressar um resultado indica ao utilizador final do resultado que, com razoável confiança, o resultado associado ao valor **da||do mensuranda||mensurando** está compreendido neste intervalo.

5.1.4 A **O mensuranda||mensurando** é simplesmente uma quantidade, tal como um comprimento, uma massa ou uma concentração de uma substância que está a ser medida. O termo “valor **da||do mensuranda||mensurando**” está intimamente relacionado com o conceito tradicional de “valor verdadeiro” em terminologia estatística clássica. Deste ponto de vista alternativo, “incerteza” foi definida^c como:

Uma estimativa associada a um resultado de ensaio que caracteriza o intervalo de valores dentro do qual se encontra o valor verdadeiro

Esta definição (que será referida como a definição estatística) tem a vantagem de ser mais fácil de explicar aos decisores, que geralmente reconhecem na frase “valor verdadeiro” como o valor de interesse para a sua decisão. Tem a desvantagem de que o verdadeiro valor pode nunca ser conhecido e isso geralmente requer explicações adicionais.

5.1.5 A definição metrológica de incerteza expressa “a dispersão de valores que podem ser atribuídos, razoavelmente, à **||ao mensuranda||mensurando**”. Esta frase é particularmente importante. Indica que, embora a incerteza esteja associada com um resultado de medição, a **gama||faixa** atribuída deve relatar a **gama||faixa** possível de valores **da||do mensuranda||mensurando**. Por exemplo, a **||o mensuranda||mensurando** poderá ser a massa total de ouro num depósito geológico. Tal **gama||faixa** é bem diferente se associada a uma declaração de **fidelidade||precisão**, o que descreve apenas o intervalo de resultados que podem ser observados se a medição for repetida. Ao solicitar-se informações sobre “onde pode estar o valor **da||do mensuranda||mensurando**”, esta definição de incerteza exige implicitamente que o metrologista considere *todos* os efeitos que podem influenciar o resultado da medição. Tais efeitos incluem, obviamente, as causas de variação aleatória de uma medição para a próxima, dentro de uma escala de tempo de medição. Mas também, é essencial considerar fontes de **erro de justeza||tendência de medição** durante as experiências, e muitas vezes, essas geram efeitos maiores que os observados apenas por repetição das medições. Isto é a incerteza de medição automaticamente indica uma **gama||faixa** que incluía *ambos* os efeitos aleatórios e sistemáticos.

5.1.6 Consideremos um exemplo analítico simples, uma medição única de concentração num sólido envolverá, tipicamente, a extração de material, pesagem, operações volumétricas e talvez espectrometria ou cromatografia. Medições repetidas mostram uma dispersão de valores devido às variações aleatórias nessas operações. Mas, todos os analistas sabem que a extração raramente é completa, e, para um determinado material esta lacuna na extração do material conduz a um resultado consistentemente baixo. Embora as boas práticas analíticas tentem, sempre, a reduzir tais efeitos ao mínimo, alguns **erros de justeza||tendências de medição** permanecerão. Ao expressar a incerteza do valor **da||do mensuranda||mensurando**, o analista deve ter em consideração a possibilidade de **o||a erro de justeza||tendência de medição** ser

^c ISO 3534-1: 1993 Statistics – Vocabulary and Symbols, International Organization for Standardization, Geneva

devido a estas causas. (Geralmente, essa informação está incluída no intervalo de recuperações do analito obtidas com materiais de referência ou em ensaios de fortificação).

5.1.7 As mesmas considerações aplicam-se no caso da amostragem. Sabe-se que amostras diferentes **colhidas||coletadas** num material a granel muitas vezes mostram variação real em valor, o que é evidente em medições repetidas. Também se sabe que a amostragem pode ser **enviesada||tendenciosa**, por exemplo devido à remoção diferencial de materiais, a tempos de amostragem inadequados onde ocorrem flutuações temporais, ou por restrições de acesso. Estes efeitos irão influenciar a relação entre o valor **da||do mensuranda||mensurando** e o resultado observado. Embora as boas práticas em amostragem visem reduzir estes efeitos ao mínimo, numa avaliação cuidadosa da incerteza considera-se sempre a possibilidade de efeitos sistemáticos residuais.

5.1.8 As orientações atuais sobre incerteza de medição [2] tornou claro que a incerteza de medição (Secção 2.2 da referência [2]) não pretende permitir “erro grosseiro” ou “erros graves” (Secção 3.4.7 da referência [2]). Isto impede, por exemplo, de serem considerados erros de transcrição ou de mau uso do protocolo de medição. A amostragem pode, no entanto, produzir níveis elevados de incerteza (por exemplo, 80 % do valor da concentração), simplesmente por aplicação de um protocolo de medição usado em rotina a um material altamente **heterogêneo||heterogêneo**. Mesmo quando os procedimentos estão nominalmente corretos, poderá existir, também, variações ligeiras na sua aplicação devido a alguma ambiguidade nos protocolos de medição e às pequenas adaptações feitas aos protocolos em situações de amostragem no mundo real. Se estes níveis elevados de incerteza conduzirem a níveis inaceitáveis de confiança nas decisões tomadas, isso depende da avaliação da adequação ao uso pretendido (ver Secção 16).

5.2 Especificação da||do mensuranda||mensurando

5.2.1 Quando se apresenta aos utilizadores finais um resultado de concentração para uma amostra a granel na forma “ $x \pm U$ ”, eles interpretarão, naturalmente, que este intervalo inclui a **gama||faixa** de valores atribuíveis à concentração no alvo de amostragem (por exemplo, num lote de material). Implícito a este ponto de vista está a ideia de que **a||o mensuranda||mensurando** é a concentração (do analito) no “lote de material” e que a incerteza inclui a tolerância associada à heterogeneidade da amostra a granel. Em contraste, o analista, pode referir-se à “concentração na amostra analisada no laboratório”, excluindo implicitamente a variação entre as amostras para o laboratório. É evidente que num dos pontos de vista se incluíram os efeitos da amostragem, enquanto no outro não. Este efeito na incerteza pode, seguramente, ser muito considerável. Em termos metrológicos, esta distinção deve-se ao fato de que os dois pontos de vista consideraram **mensurandas||mensurandos** diferentes. Um considera “concentração no alvo de amostragem”, e o outro “concentração na amostra de laboratório”. Outro exemplo pode ser “concentração de contaminante numa saída da fábrica num dado tempo de amostragem”, em comparação com “a concentração média de contaminantes num ano”.

5.2.2 Estas ambiguidades de interpretação podem ser evitadas apenas pela especificação cuidadosa **da||do mensuranda||mensurando**. É claramente necessário estabelecer, a quantidade (massa, comprimento, concentração, etc.). É igualmente importante ser claro no **âmbito||escopo** da medição, incluindo informações sobre fatores tais como a duração, localização, ou a população para a qual se assume que o resultado da medição se aplica. Discute-se em baixo alguns casos particulares de especificação **da||do mensuranda||mensurando** e suas implicações para a estimativa da incerteza.

Não é possível evitar todas as ambiguidades na redação do protocolo de amostragem.

5.2.3 Quando uma amostra composta é obtida pela combinação de diversos incrementos retirados num determinado alvo de amostragem, e analisada como uma amostra primária única, esta determinação única da concentração de analito fornece uma estimativa do valor **da||do mensuranda||mensurando** (isto é, a composição média do alvo), como se discutiu resumidamente na Secção 4. A incerteza deste valor único reflete a incerteza na estimativa do valor **da||do mensuranda||mensurando**. Contrariamente, se várias amostras primárias independentes forem retiradas do alvo de amostragem, cada uma delas analisada individualmente e o valor médio calculado, este valor médio é, também, uma estimativa do valor **dal||do mensuranda||mensurando**. No entanto, a incerteza não será a da medição (expressa como desvio padrão, s), mas o erro padrão do valor médio (expresso como s/\sqrt{n}). Esta última incerteza da média pode ser reduzida por **colheita||coleta** de mais amostras primárias,^d mas a incerteza de medição não pode ser reduzida.

5.3 Erro, fidelidade||precisão e incerteza

5.3.1 A incerteza está relacionada com outros conceitos, tais como a exatidão, erro, **justeza||veracidade, erro de justeza||tendência de medição** e **fidelidade||precisão**. Outros guias discutem as relações entre estes conceitos com algum detalhe [1, 2]. No entanto, vale a pena repetir algumas das diferenças importantes:

- A incerteza é uma **gama||faixa** de valores atribuíveis com base no resultado da medição e em outros efeitos conhecidos, enquanto que o erro é definido como a diferença entre um resultado único e um “valor verdadeiro (ou referência)”. “**Erro de justeza||tendência de medição**” pode ser **considerado||considerada** um erro médio.
- A incerteza engloba tolerâncias para todos os efeitos que podem influenciar um resultado (isto é, erros aleatórios e sistemáticos); a **fidelidade||precisão** inclui apenas os efeitos que variam durante as observações (isto é, apenas alguns erros aleatórios).
- A incerteza é válida caso a aplicação dos procedimentos de medição e de amostragem seja a correta, mas, como observado na Secção 5.1.8, não se destina a permitir erros grosseiros do operador.

5.4 Amostragem e preparação física de amostras como fontes da incerteza de medição

5.4.1 O ato de efetuar uma **colheita||coleta** de amostra introduz incerteza no resultado da medição apresentado se o objetivo da medição estiver definido em termos de concentração do analito no alvo de amostragem e não na amostra laboratorial.

5.4.2 Os protocolos de amostragem nunca são perfeitos, pois não podem descrever todas as ações necessárias ao técnico de amostragem para todas as eventualidades que possam surgir no mundo real durante a execução da amostragem. A localização no espaço (ou no tempo) para a **colheita||coleta** de uma amostra raramente está especificada com exatidão (por exemplo, para o milímetro ou segundo mais próximo). O técnico de amostragem tem que tomar decisões (idealmente, com base em critérios objetivos), mas, como a heterogeneidade é inevitável (no espaço ou no tempo), tais decisões afetam a concentração estimada. A avaliação de tais fontes de incerteza é importante na estratégia (*design*) e na implementação de métodos de estimativa da incerteza. Quando se **colhem||coletam amostras em duplicado**, por exemplo, a realização da **colheita||coleta** dessas amostras exatamente no *mesmo* local e tempo pode não refletir a incerteza de medição que realmente exista. Isto será discutido mais adiante na descrição dos métodos de estimativa (Secções 6 a 10), e nos vários exemplos (Apêndice A).

^d Assumindo que as amostras são aleatórias e independentes e **um||uma erro de justeza||tendência de medição** zero.

5.4.3 A heterogeneidade gera sempre incerteza. Se o alvo de amostragem for perfeitamente **homogêneo**||**homogêneo**, tal contribuição será zero, mas quase todos os materiais são **heterogêneos**||**heterogêneos**, em alguma extensão e em alguma escala. Se a toma de ensaio for de alguns microgramas, então quase todo o material será **heterogêneo**||**heterogêneo** e a etapa de amostragem contribui para a incerteza de medição da concentração de analito. A heterogeneidade pode ser quantificada em experiências separadas, mas se o objetivo for estimar a concentração do analito num alvo de amostragem mais abrangente, tal heterogeneidade é apenas uma causa da incerteza de medição (conforme discutido nas Seções 4.3 e 5.6).

5.4.4 Em processos de preparação física das amostras (por exemplo: transporte, preservação, fragmentação, divisão, secagem, peneiração, homogeneização) que ocorrem após a realização da amostragem e antes de qualquer tratamento químico da amostra para ensaio (Figura 1), cada etapa pode introduzir erros por vários mecanismos, como perda de analito, perda de partículas finas ou contaminação proveniente de equipamentos ou amostras anteriores. Os métodos utilizados e o treino realizado devem objetivar reduzir ao mínimo tais erros. Acresce, no entanto, que são necessários procedimentos de estimativa de incerteza das etapas, as usadas na prática, e que afetam o valor final da medição.

5.5 Fontes de incerteza

5.5.1 A incerteza provém de uma variedade de fontes, e estas têm sido categorizadas de diferentes modos. Por exemplo, o Guia de Incerteza da Eurachem identifica oito categorias principais de efeitos importantes na estimativa da incerteza [1], das quais as duas primeiras são a amostragem e a preparação de amostras. Na Tabela 1 apresentam-se efeitos específicos identificáveis nestas duas categorias. A abordagem de modelação usa esses efeitos como a base de um modelo matemático. Em alternativa, a teoria da amostragem identifica oito fontes de erro distintas em amostragem (Tabela 2); cada uma delas pode, ainda, ser reduzida a uma variedade de fatores causais que, por sua vez, podem ser usados nas várias abordagens de modelação. Uma outra abordagem alternativa é considerar todas as etapas do processo de medição (Figura 1) como fontes de incerteza que contribuem, de algum modo, para a incerteza de medição final. Neste Guia, as estratégias (*designs*) de casos de estudo mais simples tratam a incerteza como proveniente de quatro classes de efeito (Tabela 3), e as classes são tratadas como fontes de incerteza num modelo estatístico simples; isto é consistente com o agrupamento de fontes de incerteza sugeridas explicitamente na referência [1]. Na sua forma mais simples, esta categorização pode ser reduzida a duas categorias: “**incerteza de amostragem**” e “incerteza analítica”.

5.5.2 A característica importante destas diferentes classificações é que cada uma delas visa garantir que, independentemente do modo como são agrupadas e avaliadas, todos os efeitos que são importantes, na prática, são contabilizados na estimativa da incerteza. Desde que se cumpra este requisito, pode-se aplicar qualquer esquema de categorização para a estimativa da incerteza. Os esquemas de categorização listados na Tabela 2 e na Tabela 3 cobrem, praticamente, todos os efeitos importantes.

5.5.3 Cada uma das diferentes categorizações de fontes conduzem, genericamente, a estratégias (*design*) de casos de estudo diferentes e, muitas vezes, a métodos fundamentalmente diferentes de avaliação das contribuições da incerteza. Isto resulta em estimativas substancialmente independentes da incerteza através de abordagens diferentes. Como referido em [5], estimativas de incerteza para o mesmo sistema que sejam grosseiramente diferentes sugerem que pelo menos uma das metodologias de estudo apresenta erros. Isto forma a base da necessidade de verificação da validade de uma abordagem. Quando praticável, portanto, recomenda-se a comparação de estimativas de incerteza obtidas por abordagens de avaliação

independentes como um meio de validação de estimativas individuais e de avaliação da validade de diferentes abordagens.

5.6 Heterogeneidade como uma fonte de incerteza

5.6.1 A IUPAC atualmente define a homogeneidade e a heterogeneidade como “O grau em que uma propriedade ou constituinte está uniformemente distribuído numa quantidade de material” ([9] ver Apêndice B para definições). Definida deste modo, a heterogeneidade encontra-se entre os fatores mais importantes que contribuem para a incerteza associada à amostragem. Incrementos com origem em diferentes locais no alvo de amostragem têm concentrações diferentes de analito num material **heterogêneo||heterogêneo** e com variação na concentração de analito de amostra para amostra, geralmente visível como uma contribuição para a variação de resultados observada. Em geral, a dependência exata da concentração com a localização não é conhecida, pelo que não se efetua nenhuma correção. Isto resulta em incerteza de um resultado ou, em geral, em qualquer média desses resultados.

5.6.2 A IUPAC refere, como adenda à definição acima [9], que “O grau de heterogeneidade (o oposto da homogeneidade) é o fator determinante de erro de amostragem”. Esta adenda é uma boa indicação da importância da heterogeneidade na amostragem. Existem outras fontes de erro e incerteza na execução da amostragem; por exemplo, contaminação cruzada e deficiente estabilização de amostras, que podem resultar em **erros de justeza||tendências de medição (desconhecidos||desconhecidas)** ou em variabilidade adicional. Ainda a heterogeneidade e os seus efeitos – tais como variabilidade aleatória e seleção de **erro de justeza||tendência de medição** - permanecem o maior problema numa amostragem gerida adequadamente e geralmente é a fonte de incerteza mais significativa.

5.6.3 Uma definição alternativa de homogeneidade é muitas vezes usada para o material particulado o qual, se constituído por partículas de materiais diferentes, nunca pode ser “**homogêneo||homogêneo**” no sentido definido pela IUPAC. Neste contexto, uma mistura na qual a probabilidade de se selecionar diferentes tipos de partículas é constante ao longo do alvo de amostragem poder ser designada por “**homogênea||homogênea**”o que implica que a concentração expectável numa amostra é a mesma independentemente do local em que foi realizada a **colheita||coleta**. No entanto, mesmo neste caso, deve-se reconhecer que a natureza do particulado do material pode variar de amostra para amostra devido a composição ligeiramente diferente dos incrementos efetivamente **colhidos||coletados**; a heterogeneidade como definida pela IUPAC ainda tem efeito nestas circunstâncias e, conseqüentemente, ainda contribui para a incerteza.

5.7 Variação da incerteza com o nível de concentração

Antes de calcular a incerteza de amostragem conforme descrito na Secção 6 deve-se ter em conta a variação da incerteza com o nível de concentração. Caso exista uma **gama||faixa** de concentrações alargadas, a incerteza (expressa em unidades de concentração) pode aumentar com a concentração, e os cálculos devem ser preferencialmente realizados com os dados transformados em escala logarítmica (log). Expressar incerteza em unidades relativas não é adequado quando a concentração do analito está dentro de um fator de dez do limite de deteção. Quando existe um grande número de medições em duplicado (por exemplo > 50), pode ser possível ajustar um modelo de incerteza de amostragem em função da concentração [10, 11, 12]. Nos Exemplos A1 e A4 o intervalo de concentrações é estreito, e os cálculos são realizados com os dados em unidades de concentração, isto é não se efetuou nenhuma transformação dos dados. No Exemplo A2 a incerteza é calculada com os dados em unidades de concentração e após a sua transformação logarítmica, e comparam-se os resultados. No Exemplo A3 os cálculos estão realizados em unidades absolutas e no Exemplo A5 em unidades relativas, isto é

em porcentagem. Na realidade, muitas vezes é difícil saber se, e como, a incerteza varia com a concentração e qual o método de estimativa mais apropriado.

Tabela 1: Algumas fontes de incerteza em amostragem e na preparação de amostra, adaptado da referência [1]

Amostragem	Preparação das amostras
<ul style="list-style-type: none"> - Heterogeneidade (ou não homogeneidade) - Efeitos da estratégia de amostragem específica (por exemplo, aleatória, aleatória estratificada, proporcional etc.) - Efeitos do movimento no interior do meio (particularmente seleção de densidade) - Estado físico do meio (sólido, líquido, gasoso) - Efeitos de temperatura e pressão -Efeitos do processo de amostragem na composição (por exemplo, adsorção diferencial em sistema de amostragem) - Transporte e preservação de amostra 	<ul style="list-style-type: none"> - Efeitos de homogeneização e / ou efeitos de subamostragem - Secagem - Moagem/trituração - Dissolução - Extração - Contaminação - Derivatização (efeitos químicos) - Erros de diluição - (Pré-) Concentração - Efeitos associados à especiação

Tabela 2: Fontes de incerteza de amostragem na teoria de amostragem*

Fonte	Descrição/origem
Erro fundamental de amostragem (FSE)	Heterogeneidade constitucional (as partículas são quimicamente ou fisicamente diferentes)
Erro de agrupamento e segregação (GSE)	Heterogeneidade distribucional
Erro de seleção pontual não periódico (PSE ₁)	Tendências ou enviezamento no espaço ou no tempo
Erro de seleção pontual periódico (PSE ₂)	Níveis periódicos no espaço ou no tempo
Erro de delimitação do incremento (IDE)	Identificação incorreta da amostra colhida/coletada. *** Execução incorreta dos procedimentos de amostragem devido a limitações dos dispositivos utilizados e/ou incumprimento das boas práticas
Erro de extração do incremento (IXE)	Remoção incorreta da amostra pretendida. *** Execução incorreta de extração do incremento, por exemplo devido à forma inadequada do dispositivo de amostragem associada à extração
Erro de preparação da amostra e do incremento (IPE)	Execução incorreta da preparação da amostra <i>Contaminação</i> (material estranho à amostra): <i>Perdas</i> (adsorção, condensação, precipitação etc.): <i>Alteração da composição química</i> (preservação): <i>Alteração da composição física</i> (aglomeração, quebra de partículas, humidade , etc.): ** <i>Enganos involuntários</i> (números das amostras misturados, falta de conhecimento, negligência): ** <i>Falhas deliberadas</i> (salga de minérios de ouro, erros deliberados na delimitação de incremento, falsificação etc.)
Erro de ponderação (SWE)	Incorreção na ponderação atribuída a partes diferentes de uma amostra composta desigual

* Esta classificação segue a de Gy [13] e outras (discutidos adiante na Secção 10).

** Excluídas as estimativas de incerteza como erros grosseiros [2].

*** Notas introduzidas pela tradução adoptada pelos tradutores

Tabela 3: Contribuições da incerteza na abordagem empírica

Processo	Classe de efeitos *	
	<i>Aleatórios (fidelidade/precisão)</i>	<i>Sistemáticos (erro de justeza/tendência de medição)</i>
Análises	Variabilidade analítica (contribuição combinada de efeitos aleatórios)	erro de justeza tendência de medição analítica (efeito combinado de fontes de erros de justeza tendências de medição)
Amostragem	Variabilidade da amostragem (dominada pela heterogeneidade e variações de operador)	erro de justeza tendência de medição da amostragem (efeito combinado da seleção de erros da justeza tendências da medição , do operador etc.)

*A diferenciação dos efeitos aleatórios dos sistemáticos pode depender do contexto. Um efeito sistemático em medições de uma organização (por exemplo, **erro de justeza analítico||tendência de medição analítica**) também pode ser considerado um efeito aleatório quando visto no contexto do valor consensual de um ensaio de **aptidão||proficiência** inter-organizacional.

PARTE 3 – Estimativa da incerteza de medição incluindo a amostragem

6 Abordagens para estimativa de incerteza

6.1 Existem duas abordagens principais para a estimativa da incerteza. Uma delas, descrita como “empírica”, “experimental” ou “(top – down)” utiliza a replicação de todo o procedimento de medição para obter uma estimativa direta de incerteza para o resultado final da medição. Esta abordagem designa-se por abordagem “empírica” neste Guia. A segunda, descrita de várias formas tais como “modelação”, “teórica”, “preditiva” ou “bottom-up”, visa quantificar todas as fontes de incerteza individualmente e, em seguida, usa um modelo para as combinar. Acordou-se que esta abordagem é referida como a abordagem de “modelação”. Estas abordagens não são mutuamente exclusivas. O método empírico pode ser adaptado para estimar contribuições para a incerteza de um ou mais efeitos ou classes de efeitos. Ambas as abordagens podem ser usadas em conjunto para estudar o mesmo sistema de medição, se necessário. A aplicabilidade das duas abordagens varia entre amostragens de materiais diferentes.

6.2 Neste Guia descreve-se detalhadamente a abordagem empírica por ser aplicável a uma grande variedade de sistemas e aplicações de medição (por exemplo, gasosa, líquida e sólida). Descreve-se a abordagens de modelação para situações específicas em que se aplicam (por exemplo, sólidos particulados). Também são dadas recomendações sobre o modo de combinar estas diferentes abordagens para se obter estimativas de incerteza mais confiáveis e económicas nos vários sistemas de medição. Esta dupla abordagem visa capacitar um utilizador do Guia para seleccionar o método de estimativa de incerteza mais apropriado para a sua situação específica. (A Secção 1 fornece orientações sobre a seleção da abordagem.)

6.3 A referência [5] refere que as abordagens de modelação e o tipo de estudo empírico usado em ensaios colaborativos são extremos de um *continuum*:

Note-se, no entanto, que a repetibilidade observada ou alguma outra estimativa de fidelidade/precisão é muitas vezes considerada uma contribuição independente para a incerteza, mesmo na abordagem GUM. Da mesma forma, os efeitos individuais são pelo menos verificados quanto à sua significância ou quantificados antes da avaliação da reprodutibilidade. A avaliação da incerteza do ponto de vista prático, no entanto, muitas vezes usa alguns elementos de ambos os extremos.

Portanto, quando se refere qualquer um dos extremos, é importante estar ciente de que se tratam de extremos e que muitas estimativas práticas envolvem elementos de ambas as abordagens.

6.4 O objetivo principal de qualquer abordagem é obter uma estimativa suficientemente confiável da incerteza global da medição. Isto não requer necessariamente a quantificação de todas as fontes individuais de incerteza, apenas que os efeitos combinados sejam avaliados. Se, no entanto, o nível global de incerteza for considerado inaceitável (isto é, as medições não são adequadas ao uso), devem ser tomadas medidas para reduzir a incerteza. Contrariamente, a incerteza pode ser desnecessariamente pequena, e nesse caso, pode existir uma justificação para aumentar a incerteza analítica e, assim, diminuir o custo da análise. No Apêndice E discutem-se os métodos para modificar a incerteza. No entanto, nesta etapa, é essencial ter informações sobre qual a etapa do procedimento de medição que causa uma contribuição dominante para a incerteza global e pode ser necessário avaliar os efeitos individualmente. A vantagem do estudo detalhado inicial é que essa informação fica disponível; a desvantagem é que a sua obtenção pode ter um custo dispendioso e até se pode concluir que foi desnecessário se a incerteza tiver sido aceitável. Os responsáveis pela estratégia e planeamento da amostragem devem acordar o

nível de detalhe requerido para a estimativa de incerteza, tendo em consideração a probabilidade de exigir informações detalhadas para desenvolvimento futuro.

7 A||O measuranda||mensurando

7.1 Na discussão que se segue, assume-se que **a||o measuranda|| mensurando** é um valor médio que representa a composição de todo o alvo de amostragem, e que **a||o measuranda|| mensurando** deve ser **estimada||estimado** por um processo de amostragem e análise. Este assunto está relacionado com a especificação **da||do measuranda|| mensurando** (Secção 5.2) e a definição do alvo de amostragem (Secção 4.1).

8 Orientação geral de estudos de incerteza de amostragem

8.1 O trabalho analítico deve ser realizado sob um sistema de qualidade apropriado, o que inclui métodos analíticos validados, ensaios de **aptidão||proficiência, controlo||controle da||de** qualidade interno e avaliação externa, quando apropriado. Os procedimentos de validação devem incluir todas as etapas normalmente realizadas no laboratório (incluindo qualquer subamostragem de amostras de ensaio) e devem incluir verificações de **erros de justeza||tendências de medição** utilizando materiais de referência certificados, ou outros métodos, para a estimativa de **erros de medição||tendências de medição** da etapa analítica [14]. Note-se que os métodos de estimativa de incerteza descritos neste Guia também podem ser aplicados às estimativas de incertezas associada à subamostragem.

8.2 Os laboratórios que realizam a análise química devem apresentar as concentrações estimadas exatamente como determinadas; em particular, os valores não devem ser censurados, truncados ou apresentados como "menor que" a um limite, seja este inferior ao limite de deteção (LOD) ou inferior a zero. Observações negativas ou inferiores ao LOD resultam numa incerteza subestimada pelo que não devem ser apresentadas.

9 Abordagem Empírica

9.1 Enquadramento

9.1.1 A abordagem empírica ("top-down") tem por objetivo obter uma estimativa confiável da incerteza, sem necessitar de conhecer as fontes individualmente. Baseia-se em estimativas globais de **fidelidade||precisão** a partir de ensaios organizados internamente ou interlaboratoriais. É possível descrever genericamente a fonte, tal como efeitos aleatórios ou sistemáticos, e estes podem ser subdivididos como provenientes do processo de amostragem ou do processo analítico. A estimativa da magnitude de cada um destes efeitos pode ser realizada em separado a partir das propriedades dos métodos de medição tal como **fidelidade||precisão de amostragem** (para efeitos aleatórios decorrentes da amostragem) ou **erro de justeza||tendência de medição** analítico (para os efeitos sistemáticos da análise química). Estas estimativas podem ser combinadas para se obter uma estimativa de incerteza do resultado da medição. Nos exemplos A1, A2, A3 e A4 ilustra-se esta abordagem.

9.2 Fontes de incerteza

9.2.1 É possível considerar que para a incerteza de medição contribuem quatro fontes de erro principais. Estas quatro fontes são os erros aleatórios provenientes de métodos de amostragem e de análise, e também os erros sistemáticos provenientes destes métodos. Tradicionalmente, estes erros têm sido quantificados como a **fidelidade||precisão** de amostragem, a **fidelidade||precisão** analítica, o **erro de justeza||tendência de medição** da amostragem e **erro de justeza||tendência de medição analítico||analítica**, respetivamente

(Tabela 4). Se os erros destas quatro fontes forem quantificados, em separado ou combinados, é possível estimar as incertezas das medições produzidas por esses métodos. Estão bem estabelecidos os métodos para a estimativa de três destes quatro erros. A **fidelidade||precisão**, em condições de repetibilidade, da amostragem e da componente analítica pode ser estimada por ensaios em duplicado de uma proporção das amostras e análises (por exemplo, 10 %), respetivamente. Podem-se adicionar outras contribuições para a incerteza analítica, como a variação entre dias e **erro de justeza||tendência de medição analítico**. Estas contribuições adicionais devem ser estimadas separadamente. Por exemplo, durante a validação do método analítico pode-se obter a variação entre dias. O **erro de justeza||tendência de medição** da etapa analítica pode ser estimada a partir da medição dos erros obtidos com materiais de referência certificados de matriz adequadas, desde que se assuma que tais **erros** são representativos do material de ensaio, ou diretamente da validação do método analítico.

9.2.2 Os procedimentos para estimar **erro de justeza||tendência de medição** de amostragem incluem o uso de um **alvo de amostragem referência** [15, 16] (amostragem equivalente a um material de referência). Em alternativa, utilizam-se as medições de ensaios de amostragem inter-organizacionais, em que **erros de justeza||tendências de medição** sobre os||as quais não recaem suspeita, e potencialmente introduzidos por cada participante, estão incluídos na estimativa da incerteza baseada na variabilidade global [17] (Secção 9.5). Embora algumas das componentes de incerteza associados aos efeitos sistemáticos possam ser difíceis de estimar, pode ser desnecessário fazê-lo caso seja evidente que os efeitos sistemáticos são pequenos e estão sob controlo. Tais evidências podem ser qualitativas, tais como o conhecimento prévio da natureza físico - química do alvo de amostragem, ou quantitativas, como por exemplo, informações de medições prévias sobre lotes completos. (Ver Exemplos A3 e A4, Apêndice A.)

Tabela 4: Estimativa das contribuições da incerteza na abordagem empírica

Processo	Classes dos efeitos	
	<i>Aleatório</i>	<i>Sistemático (erro de justeza tendência de medição)</i>
<i>Análise</i>	<i>Análises em duplicado dão fidelidade precisão em condições de repetibilidade</i>	Por exemplo: <i>dados de validação ou CRM</i>
<i>Amostragem</i>	<i>Amostras em duplicado</i>	<i>Alvo de amostragem referência, ensaios de amostragem inter-organizacionais</i>

Quatro classes de efeitos que contribuem para a incerteza das medições, e métodos para a sua estimativa.

9.3 Modelo estatístico para a estimativa empírica da incerteza

De modo a realizar a estratégia (*design*) de métodos experimentais para estimar a incerteza pela abordagem empírica é necessário ter um modelo estatístico que descreva a relação entre os valores medidos e os valores verdadeiros da concentração do analito. Este modelo de efeitos aleatórios considera uma única medição da concentração do analito (x), numa amostra (composta ou única) de um alvo de amostragem específico:

$$x = X_{\text{verdadeiro}} + \varepsilon_{\text{amostragem}} + \varepsilon_{\text{analítico}}$$

onde $X_{\text{verdadeiro}}$ é o valor verdadeiro da concentração do analito (como expresso) no alvo de amostragem (isto é, equivalente ao valor **da||do mensuranda||mensurando**). O erro total devido à amostragem é dado por $\varepsilon_{\text{amostragem}}$ e o erro total analítico por $\varepsilon_{\text{analítico}}$

Num estudo com um único alvo de amostragem, se as fontes de variação são independentes, a variância da medição σ_{meas}^2 é dada por:

$$\sigma_{\text{meas}}^2 = \sigma_{\text{amostragem}}^2 + \sigma_{\text{analítico}}^2$$

onde $\sigma_{\text{amostragem}}^2$ é a variância entre amostras de um alvo (devida principalmente à heterogeneidade do analito), e $\sigma_{\text{analítico}}^2$ é a variância entre análises numa amostra.

Caso se use a estimativa estatística da variância (s^2), como aproximação destes parâmetros, tem-se que:

$$s_{\text{meas}}^2 = s_{\text{amostragem}}^2 + s_{\text{analítico}}^2$$

A incerteza padrão (u) pode ser estimada por s_{meas} , e dada por:

$$u = s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{amostragem}}^2 + s_{\text{analítico}}^2} \quad \text{Equação 1}$$

As variâncias devidas à preparação física da amostra podem ser incluídas na variância de amostragem ou expressas como um termo em separado, se for requerido.

O valor de s_{meas} pode estar subestimado se o valor de $s_{\text{analítico}}$, for apenas da componente de repetibilidade da incerteza analítica, como determinado numa abordagem empírica. Isto será discutido posteriormente na Secção 9.4.4.

Num estudo cobrindo vários alvos de amostragem, recomenda-se para a estimativa da incerteza de amostragem (Secção 9.4.2), ampliar o modelo a:

$$x = X_{\text{verdadeiro}} + \varepsilon_{\text{alvo}} + \varepsilon_{\text{amostragem}} + \varepsilon_{\text{analítico}}$$

onde o termo adicional $\varepsilon_{\text{alvo}}$ representa a variação da concentração entre os alvos e corresponde a uma variância $\sigma_{\text{entre os alvos}}^2$. As variâncias $\sigma_{\text{entre os alvos}}^2$, $\sigma_{\text{amostragem}}^2$ e $\sigma_{\text{analítica}}^2$, obtêm-se por uma ANOVA adequada e estima-se a incerteza exatamente como referido anteriormente usando a Equação 1.

A variância total σ_{total}^2 , é dada por:

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{entre os alvos}}^2 + \sigma_{\text{amostragem}}^2 + \sigma_{\text{analítica}}^2$$

e é, também, um parâmetro comum na avaliação da adequação ao uso; que é discutida adiante na secção 16.2. Do ponto de vista prático as variâncias das populações são substituídas pela sua estimativa s^2 e obtêm-se:

$$s_{\text{total}}^2 = s_{\text{entre os alvos}}^2 + s_{\text{amostragem}}^2 + s_{\text{analítico}}^2 \quad \text{Equação 2}$$

9.4 Estimativa empírica da incerteza

9.4.1 Na abordagem empírica aplicam-se quatro tipo de métodos (Tabela 5) para estimar a incerteza. Na Secção 9.6 descreve-se, resumidamente, um quinto método variográfico. O método principal é o “método dos duplicados” (#1), descrito mais adiante neste Guia. Se um técnico de amostragem usar vários protocolos de amostragem no Método #2, pode-se detetar qualquer **erro de justeza||tendência de medição** entre os protocolos. Se vários técnicos de

amostragem aplicarem, um mesmo protocolo (Método 3), o que é equivalente a um ensaio colaborativo em amostragem – CTS, ou ensaio de desempenho do método), então pode-se detetar **erro de justeza||tendência de medição** entre os diferentes técnicos de amostragem, o que deve ser incluído na estimativa de incerteza. Se vários técnicos de amostragem aplicarem protocolos diferentes selecionados como os mais apropriados para o objetivo estabelecido de acordo com a sua opinião profissional (Método #4, o que é equivalente a um ensaio de **aptidão||proficiência** de amostragem – SPT), então devem ser incluídos na estimativa da incerteza todos os **erros de justeza||tendências de medição** de amostragem introduzidos quer pelos protocolos de amostragem, quer pelos técnicos de amostragem. Na referencia [17] descreve-se um exemplo detalhado desta abordagem, mas apenas com um exercício (*round*) de um SPT.

Tabela 5: Quatro métodos empíricos para estimar a incerteza combinada incluindo a da amostragem.

Método #	Descrição do método	Técnicos de amostragem (pessoas)	Protocolos	Componente estimada			
				Amostragem		Analítica	
				Fidelidade precisão	Erro de justeza tendência de medição	Fidelidade precisão	Erro de justeza tendência de medição
1	Duplicados	Único	Único	Sim	Não	Sim ³	Não ¹
2	Protocolos	Único	Múltiplo	Entre protocolos		Sim ³	Não ¹
3	CTS	Múltiplo	Único	Entre técnicos de amostragem		Sim	Sim ²
4	SPT	Múltiplo	Múltiplo	Entre protocolos + entre técnicos de amostragem		Sim	Sim ²

¹A informação **do||da erro de justeza analítico||tendência de medição analítica** pode ser obtido com a inclusão de materiais de referência certificados no ensaio analítico (ver Exemplo A2, Apêndice A).

²O||A **erro de justeza analítico||tendência de medição analítica** está parcialmente ou completamente incluído nos exercícios colaborativos que envolvem vários laboratórios.

³Nestas abordagens, **fidelidade||precisão** é estimada em condições de repetibilidade.

9.4.2 O método dos duplicados é o mais simples e provavelmente o mais **económico** dos quatro métodos descritos na Tabela 5. Baseia-se num único técnico de amostragem e na duplicação de pequena proporção (isto é, 10 %, mas não menos que oito alvos) de amostras primárias^e [18, 19]. Idealmente, efetua-se a **colheita||coleta** dos duplicados pelo menos em oito alvos de amostragem, selecionados aleatoriamente para representar a composição típica dos alvos. Se existir apenas um alvo, então realiza-se a **colheita||coleta** dos oito duplicados no mesmo alvo, mas a estimativa de incerteza só será aplicável a este alvo. Os duplicados de amostras obtêm-se por repetição do mesmo protocolo de amostragem nominal, em que as variações permitidas apenas possam refletir a ambiguidade do protocolo de amostragem e o

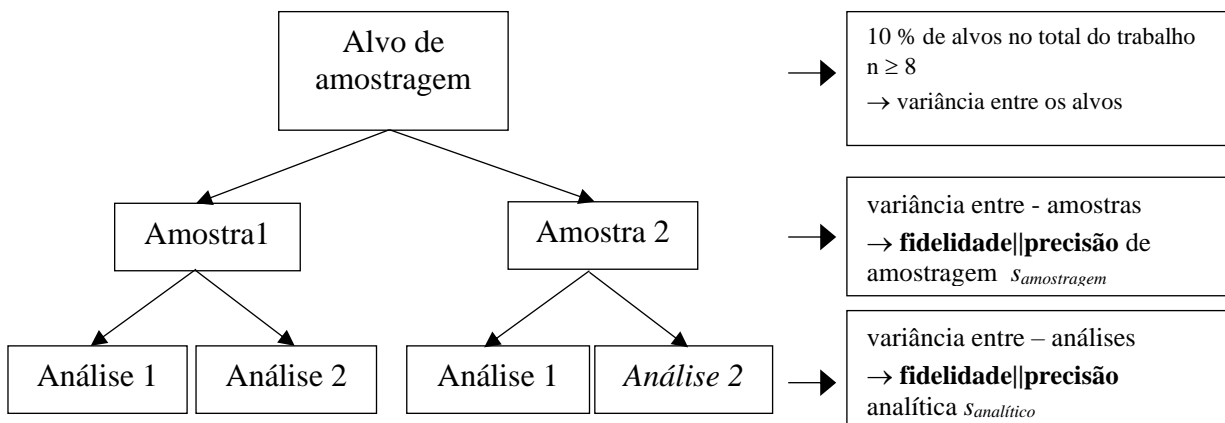
^e Pode-se usar um nível elevado de replicação, mas o uso de duplicados é, normalmente, a forma mais efetiva de replicação em estudos de amostragem. Por exemplo, é melhor efetuar a **colheita||coleta** de duplicados em 12 alvos de amostragem do que triplicados em oito alvos, embora cada uma das estimativas de incerteza de amostragem (*Samostragem*) possa ter um erro padrão inferior, a estimativa baseia-se numa proporção menor da população de alvos de amostragem e por isso menos representativa. Para se obter uma estimativa suficientemente confiável da incerteza requere-se um mínimo de oito duplicados [19].

efeito da heterogeneidade em pequena escala do analito de interesse na implementação do protocolo. Por exemplo, num *design* “W” a **colheita||coleta** de uma amostra composta numa cultura de alfaces, altera-se o ponto de partida inicial e a orientação do “W” para o duplicado da amostra; para um desenho em “grade”, também, o ponto de partida e orientação são alterados (Exemplo A1, Apêndice A). Os duplicados das amostras obtêm-se com um protocolo de amostragem único e por uma única pessoa (técnico de amostragem). Ambas as amostras em duplicado estão sujeitas a preparação física, resultando duas amostras para ensaio. As porções de ensaio em duplicado são retiradas de ambas as amostras para ensaio e analisadas em duplicado (isto é, análise química em duplicado). Este sistema de amostragem e análise química em duplicado em ambas as amostras é conhecido como "*design* balanceado" (Figura 2). Faz-se notar que o método dos duplicados não inclui qualquer contribuição do “**erro de justeza||tendência de medição**” de amostragem, que deve ser ou assumido como desprezável, ou estimado separadamente usando, por exemplo, vários técnicos de amostragem, múltiplos protocolos e/ou ensaios de interorganizacionais de amostragem como nos outros três métodos.

Nota 1: Embora o "método dos duplicados" seja geralmente descrito em termos de um único técnico de amostragem e protocolo, pode-se usar o mesmo *design* com vários técnicos de amostragem para incorporar a contribuição "entre operadores" à incerteza (equivalente ao Método #3)

Nota 2: Um *design* “não- balanceado” mais económico apenas realiza duplicados em uma das duas amostras, por exemplo na Amostra 1 na Fig. 2. Tem o mesmo número de duplicados de amostra que o *design* balanceado, mas tem metade do número de duplicados analíticos. Isto reduz o custo extra da aplicação deste método ao mesmo número de alvos em 33 % ([20] Anexo D)

Figura 2: Um *design* balanceado



Design experimental balanceado para estimativa empírica da incerteza (isto é, *design* agrupado em duas etapas), usando o "método dos duplicados". A remoção da *Análise 2* na Amostra 2 resulta no *design* não-balanceado mais económico [Fig D2(b)], discutido na Nota 2 acima.

9.4.3 A análise química das porções de ensaio são realizadas de forma anónima por um método analítico adequado sob condições de repetibilidade (por exemplo, distribuídas aleatoriamente dentro de um lote analítico). Se as estimativas da componente analítica da incerteza de medição for efetuada pelo laboratório de forma independente, contribui para a comparação com as estimativas realizadas por este método, ou para inclusão separada no balanço de incerteza, se necessário [21]. A variância associada à preparação física da amostra pode ser incluída na variância da amostragem por ter preparação independente em cada um dos duplicados de amostra. Alternativamente, esta variância pode ser estimada separadamente inserindo um nível extra de replicação no *design* experimental (Apêndice D).

9.4.4 Do *design* balanceado aqui proposto apenas se obtém o desvio padrão em repetibilidade das medições analíticas. Para estimar a outra parte da incerteza analítica, é preciso fazer um investimento em outras fontes de incerteza, incluindo variação dia a dia e um potencial **erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica**. Na Secção 6 do Exemplo A2 apresentam-se as limitações desta abordagem e um exemplo prático. Uma alternativa é questionar o laboratório pela repetibilidade e incerteza de medição, e verificar se a repetibilidade obtida neste estudo é semelhante à declarada pelo laboratório. Se este for o caso, pode-se usar a incerteza de medição do laboratório como $u(\text{analítica})$ (normalmente $U/2$). Quando a repetibilidade observada difere consideravelmente da estimativa de incerteza de medição do laboratório é prudente, geralmente, usar a maior das duas. Uma segunda alternativa é utilizar a estimativa de **erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica** obtida com materiais de referência certificados com matrizes semelhantes ao analisado no mesmo lote analítico. Esta estimativa do **erro de justeza||tendência de medição** pode então ser combinada com a repetibilidade para se obter a incerteza de medição [1, 22].

9.5 Cálculo da incerteza e suas componentes

9.5.1 A componente aleatória de incerteza pode ser estimada por aplicação da análise de variância (ANOVA)^f ou cálculo de amplitude^g às medições de concentração nos duplicados das amostras. A estimativa baseia-se no modelo descrito na Secção 9.3, independentemente do protocolo de medição usado (com o seu número especificado de incrementos de amostra e réplicas analíticas). Tanto os cálculos de ANOVA como os de amplitude podem ser utilizados para cálculos em unidades de concentração. Quando o desvio padrão é aproximadamente proporcional à concentração, ou a incerteza relativa é superior a 20 %, os cálculos devem ser realizados após a transformação logarítmica dos dados. Ver Secção 5.7 sobre a variação do desvio padrão *versus* concentração.

9.5.2 Os valores de *Samostragem* e *Sanalítico* da ANOVA são estimativas de **fidelidade||precisão** de amostragem e **fidelidade||precisão** analítica, respetivamente. A componente aleatória da incerteza de medição calcula-se pela combinação dessas duas estimativas (Equação 1). A incerteza expandida, para aproximadamente 95 % de confiança, por exemplo, requer a multiplicação desse valor pelo fator de **expansão||abrangência** de 2. A incerteza expandida (U) é então calculada usando

$$U = 2s_{meas} \quad \text{Equação 3}$$

O valor de U também pode ser expresso em relação ao valor apresentado de x e em termos de porcentagem, como uma incerteza relativa expandida U' :

$$U' = 100 \frac{2s_{meas}}{x} \% \quad \text{Equação 4}$$

A incerteza relativa tem sido mais aplicável do que a incerteza padrão, pois não se altera consideravelmente em função da concentração para valores bem acima do limite de deteção analítica (>10 vezes). Podem-se seleccionar outros fatores de expansão conforme apropriado. No Exemplo A2, Apêndice A, discute-se uma melhoria desta estimativa de incerteza para incluir o erro sistemático proveniente da análise química.

^f Muitas vezes existe uma pequena proporção (isto é, <10 %) de valores quase aberrantes nas distribuições de frequência da variabilidade analítica dentro das amostras e entre amostras. Isto requer o uso de alguns métodos de ponderação reduzida do efeito de valores quase aberrantes na ANOVA clássica, tal como o uso de métodos estatísticos robustos. Isto fornece uma estimativa mais confiável das variâncias das populações subjacentes. No Apêndice A1 (p40), A2 (p45) apresenta-se uma explicação mais completa destes métodos através de um exemplo prático.

^g Ver exemplo no Apêndice A3.

A incerteza relativa expandida para a amostragem ou para análise pode ser expressa da mesma forma como:

$$U'_{amostragem} = 100 \frac{2s_{amostragem}}{x} \%$$

e

$$U'_{analítica} = 100 \frac{2s_{analítico}}{x} \%$$

Quando a incerteza padrão declarada pelo laboratório $u_{analítica}$ é superior ao $s_{analítico}$, obtido pela ANOVA, obtém-se uma estimativa da incerteza melhor substituindo $s_{analítico}$, por $u_{analítica}$.

9.5.3 A ANOVA clássica assume que a distribuição de frequência do efeito é aproximadamente normal (isto é, gaussiana), porém em alguns casos tem-se mostrado que é aproximadamente log-normal. Nestes casos, podem-se tomar logaritmos naturais dos valores de medição, e realizar a ANOVA com os valores transformados em log. Os resultados desta ANOVA não estão nas unidades originais de concentração do analito, mas podem ser usados para calcular um **fator de incerteza padrão** ($^F u$) e o fator de incerteza expandida ($^F U$). Um valor de medição pode então ser multiplicado por $^F U$ para calcular o limite superior de confiança, e dividido por $^F U$ para calcular o limite inferior de confiança do intervalo de incerteza.

O desvio padrão dos valores transformados em loge, ($s(\ln(x)) = s_G$) pode ser usado para calcular o fator de incerteza padrão ($^F u$) [23], onde

$$^F u = \exp(s_G)$$

O fator de incerteza expandida ($^F U$) mais usual em que se usa $k = 2$, pode ser calculado de duas maneiras, como:

$$^F u = \exp(2s_G) \qquad \text{Equação 5}$$

Alternativamente, e porque multiplicar por k em escala logarítima é o mesmo que elevar a potência k em escala linear isto é, $^F U = (^F u)^k$, o valor de $^F U$ pode também ser calculado de forma mais simples como:

$$^F U = (^F u)^2$$

O limite de confiança superior para o intervalo de incerteza expandido é calculado pela multiplicação da concentração medida (x) por $^F U$, e o limite de confiança inferior como x dividido $^F U$. Este intervalo de confiança é, portanto, não simétrico à volta do valor de medição em escala linear normal de concentração.

A incerteza relativa u' , expressa como uma fração, pode ser calculada a partir de:

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

o que, para valores baixos de u' , (por exemplo, $< 0,2$) é aproximadamente igual a s_G .

No exemplo A2 do Apêndice A apresenta-se um exemplo prático do cálculo de $^F U$.

9.5.4 Como a incerteza de muitos sistemas de medição é dominada pela heterogeneidade dentro do alvo de amostragem, com o uso do mais simples "método dos duplicados" muitas vezes obtém-se uma estimativa razoavelmente confiável da incerteza. Estudos em sistemas ambientais têm mostrado que os efeitos entre operadores e entre protocolos são muitas vezes

muito menores do que os causados pela heterogeneidade [24]. Mais informação sobre a seleção do método mais eficaz para estimar a incerteza é indicado na Secção 1. Os Exemplos A1 e A2, Apêndice A mostram exemplos de aplicação do método dos duplicados.

9.5.5 Adicionalmente a aplicação em rotina do "método dos duplicados" também é útil como forma de **monitorizar||monitorar** em contínuo a qualidade da amostragem (Secção 13), para além de uma estimativa simples inicial de incerteza obtida com um protocolo de amostragem aplicado a um alvo de amostragem específico. Isto pode contribuir para o efeito na incerteza de alterações na heterogeneidade do alvo de amostragem entre diferentes aplicações do mesmo protocolo de amostragem. Podem-se obter evidências quantitativas da qualidade da amostragem, em vez de confiar apenas na presunção de que as amostras são representativas desde que a **colheita||coleta** tenha sido efetuada por um protocolo correto.

9.6 Métodos empíricos alternativos de estimativa da incerteza

9.6.1 A variografia foi sugerida como um meio empírico de estimar a incerteza de medição a partir de fontes combinadas de amostragem e análise [25], e já se demonstrou a sua aplicabilidade [26]. É particularmente útil em situações onde ocorre variação espacial e/ou temporal na concentração de analito, em larga escala, que possa ser quantificada e modelada. Este é o caso de algumas situações em geoquímica de rochas e solos, e no **controlo||controle** de emissões de (por exemplo, águas residuais), quando a **colheita||coleta** se realiza em grandes números de amostras ($n > 100$) distribuídas uniformemente. Mais orientações sobre os princípios e aplicação da variografia para este fim, com um estudo de caso, estão disponíveis em [8].

10 A abordagem de modelação

10.1 Modelação de causa e efeito

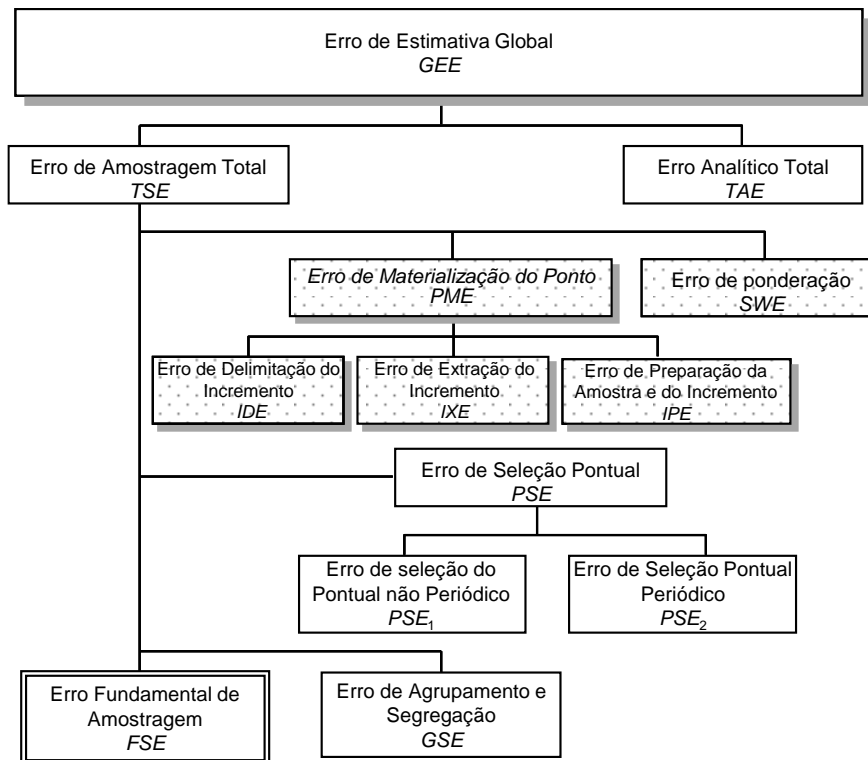
10.1.1 A abordagem de **modelação**, muitas vezes coloquialmente conhecida como "bottom-up", tem sido descrita para métodos de medição em geral [2], e aplicada a medições analíticas [1]. Identificam-se, inicialmente, todas as fontes de incerteza, quantificam-se as suas contribuições e, em seguida combinam-se, como um balanço, para se obter uma estimativa da incerteza padrão combinada. No processo, separa-se o método de medição em todas as suas etapas individuais. Isso pode, usualmente, ter a forma diagrama de causa e efeito, ou "espinha de peixe" [1]. Estima-se a incerteza de medição associada a cada uma dessas etapas de forma independente, por métodos empíricos ou outros. Calcula-se a incerteza combinada por combinação da incerteza de todas as etapas por métodos adequados. Esta abordagem está bem estabelecida para métodos analíticos [1], mas apenas recentemente tem sido aplicada a procedimentos de amostragem [25, 27]. Para sistemas com particulado, a teoria da amostragem utiliza uma abordagem semelhante para identificar sete tipos de erro de amostragem. Um dos erros (fundamental) estima-se usando uma equação baseada no conhecimento detalhado das partículas individuais amostradas, como se discute na próxima Secção (Exemplo A5, Apêndice A).

10.2 Teoria da amostragem para estimar a incerteza

10.2.1 A teoria da amostragem tem sido proposta como um método adequado para estimar a incerteza de amostragem [28]. Esta abordagem baseia-se no uso de um modelo teórico, tal como o de Gy. Pierre Gy desenvolveu uma teoria de amostragem completa descrita em muitas publicações [6, 13, 29, 30, 31, 32]. A Figura 3 mostra a classificação de Gy de erros de amostragem. Muitos dos erros de amostragem, exceto os erros de preparação, têm origem na heterogeneidade do material, e podem ser divididos em duas classes: 1) heterogeneidade de constituição (CH) e 2) heterogeneidade de distribuição (DH). Ambas as heterogeneidades

podem ser definidas matematicamente e estimadas experimentalmente. A heterogeneidade de constituição está relacionada com o facto de que todos os materiais naturais são **heterogêneos**||**heterogêneos**, isto é, são constituídos por diferentes tipos de partículas (moléculas, iões, grãos). Usando esta terminologia, uma distribuição designa-se por "**heterogênea**||**heterogênea**" se as partículas não estão distribuídas aleatoriamente no alvo de amostragem (ou lote) em estudo.

Figura 3: Classificação de erros de amostragem na teoria da amostragem de Gy



$$GEE = TSE + TAE$$

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE$$

* Nas caixas sombreadas indicam-se os erros de amostragem incorretos que são excluídos das estimativas de incerteza

10.2.2 A classificação de erros da amostragem forma uma estrutura lógica e útil para a concepção e auditoria de procedimentos de amostragem. Os de maior relevância para a estimativa de incerteza (por exemplo FSE na Figura 3) são discutidos abaixo, e os outros (SWE, PSE e GSE) no Apêndice C.

10.2.3 A determinação do erro total, denominado por Gy por erro de estimativa global (GEE), é a soma do erro de amostragem total (TSE) com o erro analítico total (TAE). As componentes de TSE podem ser divididos em dois grupos: 1) erros devidos a amostragem incorreta, 2) erros de amostragem correta. Alguns dos erros de amostragem incorreta estão relacionados com o referido no GUM [2] como erros grosseiros e, por isso, devem ser excluídos da estimativa de incerteza. Os erros de amostragem correta podem ocorrer mesmo quando se seguem as boas práticas e deve ser considerada a sua inclusão na estimativa de incerteza de acordo com a abordagem do GUM [2].

10.2.4 *Erros de amostragem incorretos* têm origem em equipamentos de amostragem e procedimentos que não seguem corretamente as regras de amostragem definidas na teoria de amostragem. Na Figura 3 indicam-se estes erros em caixas sombreadas. O erro de delimitação

do incremento (IDE) refere-se ao erro gerado se a forma da amostra não for a correta. Por exemplo, num determinado caudal a amostra correta é a que corresponde a uma fatia de igual espessura através de um corte transversal no caudal de processo. O *design* de amostragem deve ter em conta que se pode extrair o perfil da amostra pretendido (isto é, todos os constituintes têm igual oportunidade de estar na amostra). Caso contrário, cria-se um erro de extração do incremento (IXE). Os erros de preparação da amostra e do incremento (IPE) têm várias potenciais causas que estão listadas na Tabela 2, duas das quais são excluídas dos cálculos porque são considerados erros grosseiros pela definição do GUM [2].

10.2.5 Os erros de uma amostragem incorreta têm as seguintes propriedades em comum: 1) criam **erros de justeza**|| **tendências de medição** de amostragem e aumentam a variância total de uma forma imprevisível, 2) são circunstanciais e, por isso, qualquer tentativa de realizar a sua estimativa experimental normalmente não é bem sucedida porque é dispendiosa e os resultados dessa avaliação não podem ser generalizados. O modo mais correto é o de minimizar ou eliminar estes erros **através**||**por meio** de auditorias específicas a equipamentos e procedimentos, por substituição de dispositivos e procedimentos estruturalmente incorretos por outros que sigam corretamente as boas práticas de amostragem, ou ainda providenciando formação adequada aos técnicos de amostragem. Apenas quando a parte técnica for corretamente executada, a parte teórica da avaliação de incerteza conduz ao valor previsto pelo modelo.

10.2.6 Na parte inferior da Figura 3 mostram-se os **erros de amostragem corretos**. Quando se eliminam os erros de amostragem incorretos, estes erros podem ser modelados e usados na estimativa de incerteza de amostragem. O erro fundamental de amostragem está entre os mais importantes e será considerado adiante neste documento enquanto outros são discutidos no Apêndice C2.

10.2.7 O **erro fundamental de amostragem (FSE)** é o menor erro de um procedimento de amostragem ideal. Em último caso depende do número de partículas críticas nas amostras (uma “partícula crítica” é aquela que contém o analito). Para gases e líquidos **homogêneos**||**homogêneos** é, muito pequeno, mas para sólidos, pós e materiais particulados, especialmente se as partículas críticas estiverem em baixas concentrações, o erro fundamental pode ser muito elevado. Caso se possa tratar como um objeto unidimensional o lote que se pretende amostrar, é possível usar os modelos de erro fundamental de amostragem para estimar a incerteza de amostragem. Se o lote não pode ser tratado como um objeto unidimensional, pelo menos tem que ser contabilizado o erro da seleção do ponto quando se estima a variância das amostras primárias. Caso se tenha realizado a preparação da amostra e redução de tamanho corretamente por divisão podem-se usar os modelos de erro fundamental de amostragem para estimar as componentes de variância geradas por essas etapas. Se for possível estimar, facilmente, o valor expectável do número de partículas críticas na amostra em função da sua dimensão, é possível usar a distribuição de Poisson ou distribuição binomial como modelos de amostragem para estimar a incerteza da amostra. Na maioria dos casos pode-se usar o modelo do erro fundamental de amostragem.

10.2.8 Se o material a ser amostrado contém partículas com distribuição de formas e tamanhos diferentes é difícil estimar o número de partículas críticas na amostra. A estimativa da variância relativa do erro fundamental de amostragem pode ser obtida da equação:

$$\sigma_r^2 = C d^3 \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad \text{Equação 6}$$

onde

$\sigma_r = \frac{\sigma_a}{a_L}$ desvio padrão relativo do erro da amostragem fundamental

σ_a = desvio padrão absoluto (em unidades de concentração)

a_L = concentração média do lote

d = tamanho de partícula característico = 95 % do limite superior de distribuição do tamanho

M_S = tamanho da amostra

M_L = tamanho do lote

C é uma constante de amostragem que depende das propriedades do material submetido a amostragem; C é o produto de quatro parâmetros:

$$C = fg\beta c \quad \text{Equação 7}$$

f = fator de forma (ver Figura 4)

g = fator de distribuição de tamanho ($g = 0,25$ para uma distribuição de tamanhos alargada e $g=1$ para tamanhos de partículas uniformes)

β = fator de libertação (ver Figura 4). Para materiais onde as partículas estão completamente libertadas, $\beta = 1$. Para materiais não libertados usa-se a equação empírica, $\beta = \left(\frac{L}{d}\right)^x$, em que tem sido sugerido que o intervalo de valores de x varie entre 0,5 to 1,5.

c = fator de constituição e pode ser estimado se as propriedades do material necessárias estiverem disponíveis usando:

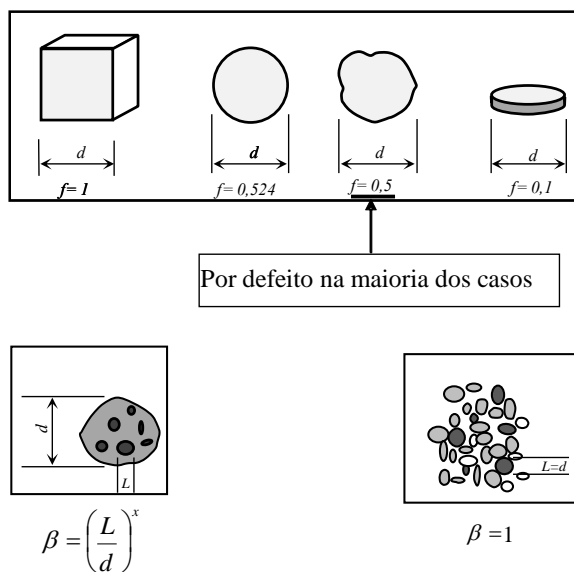
$$c = \frac{\left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right)^2}{\frac{a_L}{\alpha}} \rho_c + \left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right) \rho_m \quad \text{Equação 8}$$

onde a_L é a concentração média do lote, α a concentração do analito nas partículas críticas, ρ_c a densidade das partículas críticas e ρ_m a densidade da matriz ou das partículas diluentes. Uma descrição mais completa destes termos pode ser encontrada em [29].

10.2.9 A constante de amostragem C pode ser estimada experimentalmente se as propriedades do material não estão disponíveis e são difíceis de estimar. Os materiais de referência certificados, por exemplo, são um grupo especial de materiais para os quais se pode estimar esta constante de amostragem C a partir dos dados existentes.

10.2.10 No Exemplo A5, Apêndice A apresenta-se como se pode usar, na prática, o modelo do erro fundamental de amostragem na prática.

Figura 4 Estimativa de fatores para a estimativa do erro fundamental de amostragem



O fator de forma da parícula f (parte superior), e o fator de libertação β para material não libertado (parte inferior à esquerda) e para materiais libertados (parte inferior à direita). L é a tamanho de libertação das partículas críticas.

PARTE 4 – Questões de Gestão

11 Responsabilidade pela qualidade de amostragem

11.1 As implicações de considerar a amostragem como parte integrante do processo de medição estão longe de se alcançar e incluem questões de gestão. O rigor exigido na avaliação e melhoria da qualidade das atividades dentro do laboratório analítico também devem ser aplicadas aos procedimentos de amostragem. A responsabilidade pela qualidade de todo o processo de medição deve, em última análise, pertencer a uma organização e devem ser definidas, adicionalmente, as responsabilidades pelas diferentes partes do processo. Da mesma forma, um órgão deve assumir a responsabilidade de estimar a incerteza de medição com base nas informações de todos os participantes. Esta organização pode então informar todos os participantes das contribuições decorrentes das principais etapas do procedimento de medição.

12 Seleção da abordagem para estimar a incerteza

12.1 As abordagens empírica (*top-down*) e a de modelação (*bottom-up*) apresentam individualmente vantagens, sob determinadas circunstâncias. Na seleção da abordagem para um ensaio de amostragem, ambas devem ser consideradas.

- A abordagem empírica inclui todas as fontes de incerteza, sem que o cientista precise de conhecer a sua identidade com antecedência. Por exemplo, é automaticamente aplicável aos contaminantes específicos e mineralogia presentes num local geológico. Os cálculos não requerem nenhum conhecimento prévio da natureza do material (por exemplo, tamanho de grão, especiação de analito, grau de heterogeneidade). É relativamente rápido e fácil de aplicar na prática (principalmente o "método dos duplicados"). Existem pelo menos quatro opções disponíveis que conduzem a estimativas de incerteza progressivamente mais exatas (e mais caras), conforme apropriado (Tabela 5). Alguns destes métodos podem permitir erros sistemáticos (tal como o **erro de justeza**||**tendência de medição** da amostragem) dentro da estimativa de incerteza. Os testes de **aptidão**||**proficiência** de amostragem e os alvos de amostragem referência ainda estão em estádios iniciais de desenvolvimento, mas já se mostram uma promessa a ser considerada [17].
- Uma das desvantagens da abordagem empírica é que ela não necessita de quantificar nenhuma das componentes individuais da incerteza (embora esse conhecimento possa ser adicionado com resolução limitada). Não se baseia num modelo teórico de amostragem de partículas, mas isso até pode ser uma vantagem em aplicações a materiais que não são particulados (por exemplo gasosos, líquidos, biota). A abordagem empírica fornece apenas um valor aproximado de incerteza, que se assume ser constante sobre o alvo, mas isso também é válido para a abordagem de modelação. Valores extremos de medições em replicado podem levar a uma sobreestimativa do valor da incerteza, que não é representativo da maioria das medições. Este efeito pode ser minimizado, no entanto, pelo uso de estatística robustas (referência ([33] e a Secção 6 dos Exemplos A1 e A2).
- A principal vantagem da abordagem de modelação é permitir identificar facilmente a fonte de incerteza maior, desde que incluída no modelo. É um método transparente que mostra quais as componentes da incerteza consideradas no somatório da incerteza. Acresce que as abordagens de modelação podem ser menos dispendiosas do que estudos experimentais extensos quando exista disponível previamente informação.
- Como desvantagens da abordagem de modelação inclui-se a exigência de medições prévias detalhadas da mineralogia, tamanho dos grãos (granulometria) e especiação do analito no

material a ser amostrado (por exemplo, solo) e a sua variação ao longo do alvo. Portanto, devem-se realizar premissas sobre a composição do material (por exemplo, mineralogia, tamanho do grão e especiação do analito). A abordagem de modelação utilizando a teoria de amostragem requer estimativas ou premissas sobre os oito tipos de erros de amostragem e também como eles podem variar ao longo do alvo. As abordagens teóricas e empíricas podem ser relativamente demoradas e, por isso, as suas implementações são caras. Estimativas genéricas podem ser demasiado gerais e não refletir as condições específicas de um alvo de amostragem particular. Além disso, nem todas as fontes de incerteza podem ser identificadas, levando a uma subestimativa da incerteza total.

Em suma, os métodos empíricos tendem a ser geralmente aplicáveis a uma vasta gama de tipos de material, e não dependem tanto do conhecimento prévio do sistema ou de todas as fontes de incerteza. Com isto são menos demorados e, portanto, menos dispendiosos de aplicar, o que é particularmente valioso em testes pontuais de alvos de amostragem diferentes. As abordagens de modelação, ao contrário, levam a uma avaliação mais detalhada de fontes individuais de incerteza e são mais apropriadas quando se pretende desenvolver um *design* de amostragem de longo prazo para uma aplicação específica bem caracterizada.

13 Controlo|controle da|de Qualidade na amostragem

13.1 Relação entre validação e controlo|controle da|de qualidade

13.1.1 Uma vez que a incerteza estabelece a adequação ao uso das medições, é possível avaliar como é que os procedimentos de amostragem e analíticos propostos satisfazem essa adequação. Para este fim são necessárias duas ferramentas de avaliação: validação e **controlo|controle da|de** qualidade em contínuo.

13.1.2 A validação compreende uma estimativa de uma só vez das componentes de incerteza determinadas sob condições que se espera serem as encontradas no uso dos procedimentos em rotina. A validação pode ser feita genericamente para o método de amostragem (validação inicial) ou local e especificamente para o método usado “no local” para o alvo selecionado (validação no local). A validação inicial é usada quando a amostragem se realiza numa campanha única (amostragem pontual, por exemplo, estudo de um local contaminado) e a validação no local repete-se em intervalos (amostragem repetida, por exemplo, amostragem proporcional ao tempo ou ao caudal de águas residuais). Em resumo, a validação demonstra o que pode ser alcançado e, se isso estiver de acordo com a adequação ao uso, os procedimentos são considerados adequados para uso em rotina.

13.1.3 A validação por si só não pode garantir que os resultados da rotina são realmente adequados ao objetivo. As condições de rotina ou específicas do local podem diferir dos existentes durante a validação, tanto sistematicamente como ocasionalmente. Isto é especialmente verdadeiro para a amostragem, onde a maior componente de incerteza deriva da heterogeneidade do alvo, ou seja o grau de heterogeneidade pode variar acentuadamente de um alvo para o próximo. Isso também é verdade quando um método de amostragem é aplicado a locais diferentes. Estas circunstâncias enfatizam a necessidade de um **controlo|controle da|de** qualidade interno em contínuo que inclua a amostragem, para garantir que as condições usadas na validação (e, por isso, a incerteza espectável associada aos resultados) ainda são aplicáveis todas as vezes que os procedimentos analíticos e de amostragem forem executados. O uso combinado de validação e **controlo|controle da|de** qualidade mostra-se na Tabela 6.

Tabela 6: Ilustração do uso combinado da validação e controlo||controle da||de qualidade da amostragem

	Um método usado em vários locais	Um método usado repetidamente num local
Validação	Validação inicial produzindo dados de desempenho genéricos	Validação no local produzindo dados de desempenho para alvos específicos
Controlo controle da de Qualidade	Controlo controle da de qualidade extenso com verificação específica no local dos dados de desempenho genéricos	controlo controle da de qualidade local de verificação da consistência dos dados de desempenho ao longo do tempo

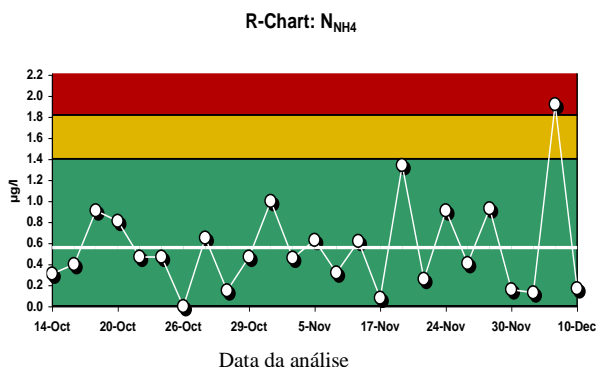
13.1.4 A necessidade de **controlo||controle da||de** qualidade interno na amostragem não é completamente reconhecida até ao momento, e os métodos para a sua execução não estão bem estabelecidos, exceto em algumas áreas especializadas, como a da prospecção geoquímica [34]. Para algumas matrizes ambientais já estão disponíveis sugestões específicas para o **controlo||controle da||de** qualidade de amostragem em [35]. Porém não está envolvido nenhum novo princípio; e com pequenas adaptações, os princípios de **controlo||controle** interno **da||de** qualidade da análise são aplicáveis à amostragem. [16, 36, 37]. Além disso, os métodos utilizados na validação são, com alguma simplificação, aplicáveis a **controlo||controle de||da** qualidade interno. Esta simplificação justifica-se porque a validação precisa de indicar uma boa estimativa de incerteza, enquanto o **controlo||controle de||da** qualidade apenas precisa demonstrar consistência, no espaço e no tempo, com a incerteza estabelecida na validação.

13.2 Métodos de controlo||controle da||de qualidade interno da amostragem

13.2.1 O foco é quase exclusivamente o aspecto da **fidelidade||precisão**. O **erro de justeza||tendência de medição** é de difícil resolução na validação e quase impossível no **controlo||controle** interno **da||de** qualidade. O “alvo referência”, é conceptualmente equivalente, em amostragem, a um material de referência certificado [15] e raramente está disponível. Além disso, não é totalmente útil: é necessário perceber se os resultados dos alvos de amostragem individuais são adequados ao uso, e não se resultados reprodutíveis e sem erro de justeza||tendência de medição podem ser obtidos num alvo de referência possivelmente não representativo.

13.2.2 A principal ferramenta é a replicação. Isto obtém-se com a **colheita||coleta** de duas amostras de cada alvo, no mínimo, e realizando duplicação completa (e adequadamente aleatória) do protocolo de amostragem. Analisa-se cada uma das amostras uma vez e calcula-se a diferença entre os resultados $D = |x_1 - x_2|$. Se os desvios padrão em condições de repetibilidade, validados, de amostragem e análise forem $s_{r,s}$ e $s_{r,a}$, respetivamente, o desvio padrão combinado da repetibilidade é $s_{r,meas} = \sqrt{s_{r,s}^2 + s_{r,a}^2}$. Consequentemente, pode-se construir uma carta de controlo de amplitudes unilateral com um limite de aviso (no intervalo de confiança de 95 %) de $2,83s_{r,meas}$ e um limite de controlo (no intervalo de confiança de 99 %) de $3,69 s_{r,meas}$ [37] (Figura 5). Um valor de d fora de controlo indica que o resultado deve ser investigado e considerado, possivelmente, não adequado ao uso. Tal resultado não é um diagnóstico e pode advir de uma anomalia tanto na amostragem como na análise; este último deve ser detetado por métodos normalizados de **controlo||controle da||de** qualidade analítico.

Figura 5: Exemplo de uma carta de amplitudes (*R-chart*) para controlo||controle da||de qualidade de amostragem



Para a construção de uma carta de amplitudes (*R-chart*), consulte o Guia Nordtest [37]

13.2.3 Os dados do **controlo||controle da||de** qualidade também podem ser usados para atualizar a **fidelidade||precisão** do método de amostragem, obtido na validação do método e usando os mesmos métodos, ANOVA ou cálculos das diferenças relativas.

13.2.4 Em alguns casos, pode-se eliminar o custo extra da amostragem em duplicado pelo uso do método SAD (Diferença Absoluta Fraccionada – *Split Absolute Difference*) em que o número normal de incrementos a serem combinados quando a amostra é segregada aleatoriamente em dois subconjuntos de igual tamanho, cada um deles processados e analisados separadamente [38, 39]. A diferença entre os resultados tem uma incerteza de $\sqrt{4u_s^2 + 2u_a^2}$, se as condições de validação se mantiverem. Isto novamente pode ser usado para definir um limite de aviso numa carta de controlo unilateral.

14 Apresentação e interpretação da incerteza

14.1 Introdução

14.1.1 É crucial garantir que a apresentação é clara quanto à **ao mensuranda|| mensurando**. Em particular, é importante clarificar se o resultado e sua incerteza se aplicam a uma única porção para ensaio, a uma amostra de laboratório, a todo o alvo de amostragem (por exemplo, um material a granel) ou a um conjunto de alvos. De acordo com os princípios do GUM [2] e os anteriores Guias Eurachem / CITAC [por exemplo: 1], estima-se inicialmente a incerteza na forma de uma incerteza padrão, u , o que deve incluir as entradas para todos os efeitos que podem, razoavelmente, influenciar o resultado. Pode-se fixar a incerteza nesta forma sem alterações. No entanto, pode ser conveniente apresentar a incerteza em outras formas para maior confiança ou alargar a sua aplicabilidade. É essencial anotar quaisquer limitações na estimativa de incerteza, tal como a exclusão do **erro de justeza||tendência de medição** de amostragem ou outros efeitos desprezados. Nos parágrafos seguintes descrevem-se as questões mais importantes e dão-se algumas orientações sobre a sua interpretação.

14.2 Incerteza expandida, U

14.2.1 A incerteza padrão u , aplicada a um resultado na forma $x \pm u$, e associada a uma distribuição normal, descreve um intervalo que inclui apenas cerca de 68 % da sua distribuição. Isto indica, geralmente, que há uma probabilidade superior a 32 % do valor **do||da**

mensurando||**mensuranda** estar fora do intervalo. Para a maioria das aplicações considera-se não ser suficiente esse nível de confiança. É, por isso, prática comum aplicar um multiplicador adequado à incerteza padrão, de modo a que o intervalo fixado inclua uma proporção maior da dispersão. Convencionalmente, designa-se esse multiplicador, geralmente indicado por k , por **fator de expansão**||**abrangência** e por *incerteza expandida* o produto $ku = U$.

14.2.2 A seleção de k discute-se em detalhe nas publicações [1, 2]. No entanto, os princípios chave são:

- A seleção do valor de k deve refletir um intervalo de confiança aproximado para uma distribuição em particular.
- Caso se conheça essa distribuição em particular, então deve ser usada. Por outro lado, considera-se que uma distribuição normal é uma premissa razoável, quando as contribuições dominantes para a incerteza estão todas distribuídas normalmente ou existem várias contribuições aproximadamente iguais de distribuições arbitrárias. Com essa premissa, k baseia-se, tipicamente, no valor de t de *Student* para um nível de confiança (bilateral) apropriado e dado número de graus de liberdade.
- Na abordagem de modelação, o número de graus de liberdade é formalmente derivado dos graus de liberdade para as incertezas contributivas de acordo com uma fórmula já publicada [1, 2], ou aproximado ao número de graus de liberdade da contribuição dominante [1]. Usualmente, assume-se que o número de graus de liberdade é suficientemente grande para justificar uma escolha de $k = 2$ para aproximadamente 95 % de confiança.

Para a maioria das aplicações práticas, considera-se aceitável $k = 2$, e é muitas vezes obrigatório [40]. No entanto, é importante declarar o valor de k usado e o nível aproximado de confiança associado, ao apresentar a incerteza expandida.

14.3 Declarações de incertezas relativas

14.3.1 Frequentemente constata-se que a incerteza padrão da amostragem aumenta quase proporcionalmente ao valor do resultado. Nessas circunstâncias, muitas vezes é mais prático apresentar a incerteza na forma relativa, tal como um desvio padrão relativo u/\bar{x} ou num intervalo em percentagem usando a Equação 4 (por exemplo $\pm 10\%$). O valor relativo fixado baseia-se, geralmente, numa estimativa de incerteza para um ou mais resultados representativos, mas aplica-se a uma **gama**||**faixa** superior de valores de concentração.

14.3.2 É importante não extrapolar para concentração próxima de zero um simples desvio padrão relativo, porque a incerteza normalmente não desaparece na totalidade para os níveis muito baixos e a premissa da proporcionalidade deixa de ser válida. Abordagens mais generalistas para estas situações podem especificar um intervalo de concentrações sobre o qual o valor relativo da incerteza se aplica [37], ou então expressar a incerteza em função da concentração [1, 10]. No Apêndice A apresentam-se exemplos práticos para o cálculo e a expressão da incerteza. Alguns exemplos efetuam o cálculo da incerteza nas unidades originais de concentração (A1 and A2) e outros cálculos usam a incerteza relativa (A3-A6), embora todos os exemplos expressem a incerteza final numa forma relativa.

14.4 Fator de Incerteza

Como se referiu na Secção 9.5.3 [23] por vezes é mais adequado expressar a incerteza de medição como um fator de incerteza expandida ($^F U$). Isto ocorre quando a distribuição de frequência do efeito é aproximadamente log-normal, o que não é fora do comum para valores elevados de incerteza de amostragem.

14.5 Contribuições para a incerteza

É necessário estabelecer as etapas exatas a incluir em cada uma das contribuições para a incerteza de medição. É possível quantificar algumas componentes específicas da incerteza de medição, mas a metodologia requerida depende do método de estimativa usado, de pormenores do *design* experimental e do utilizador final da informação. Por exemplo, o *design* experimental apresentado na Figura 2 mostra estimativas separadas de duas componentes designadas por "amostragem" e "analítico". Quando se examinam os pormenores de implementação específica deste *design*, torna-se evidente que a incerteza da preparação física da amostra está incluída no título genérico "amostragem", enquanto que a da preparação química está incluída no "analítico". Se requerido é possível inserir um nível adicional de duplicação de preparação física integrado no *design* experimental para estimar essa contribuição em separado que foi introduzida por essa etapa em particular [22]. Quando a incerteza de amostragem é expressa como um fator de incerteza (em escala logarítmica) e a incerteza analítica como incerteza relativa (em escala linear), é possível adicionar estes dois juntos [21]. Numa das abordagens calculam-se e expressam-se as componentes das incertezas da amostragem e analítica em escala logarítmica como se mostra no Exemplo A2. Numa segunda abordagem assume-se para a componente analítica que a incerteza padrão relativa ($s'_{\text{analítico}}$) é aproximadamente igual ao desvio padrão dos logaritmos naturais ($s_{G,\text{analítico}}$). Esta aproximação é aceitável se $s'_{\text{analítico}} < 0,2$, o que geralmente é o caso. As duas componentes podem ser adicionadas como variâncias em espaço log, como na primeira abordagem. As etapas exatas que estão incluídas em cada uma das contribuições para a incerteza de medição precisam de estar documentadas, embora sejam estimadas. Para utilizadores menos experientes em medições analíticas, pode ser melhor apresentar apenas um valor para a incerteza global da medição, e declarar quais as fontes que foram consideradas.

14.6 Aplicabilidade das estimativas

Retomando a discussão sobre a especificação **da||do mensuranda||mensurando** (Secção 5.2), é crucial garantir que os relatórios são claros quanto à **ao mensuranda||mensurando** que se apresenta. Como referido na Secção 14.1.1, é de particular importância declarar objetivamente se o resultado e sua incerteza se aplicam a uma única toma de ensaio, a uma amostra laboratorial, a todo o alvo de amostragem ou a um conjunto de alvos. Ao contrário das estimativas de incerteza para medições analíticas, é muito provável que o mesmo protocolo de amostragem quando aplicado a um novo alvo de amostragem produza medições com diferentes níveis de incerteza da amostragem. Serão necessárias novas estimativas para alvos de amostragem substancialmente diferentes, principalmente se existirem motivos para desconfiar que o grau de heterogeneidade mudou.

14.7 Interpretação das declarações de incerteza por comparação com limites especificados

Na avaliação da conformidade com um requisito comparam-se, frequentemente, resultados com tolerâncias ou limites regulamentares. Nestas comparações, é importante ter em consideração a incerteza. Uma discussão completa deste assunto está além do **âmbito||escopo** deste Guia; nas referências [1] e [41] discute-se este tema em mais detalhe. Os princípios básicos são:

- Verificar se a decisão exige prova de conformidade, prova de *não* conformidade ou uma abordagem de "risco partilhado" e estabelecer um nível de confiança adequado.
- Para prova de conformidade, o resultado e o seu intervalo de incerteza devem estar totalmente dentro da **gama||faixa** permitida.

- Para prova de *não* conformidade, o resultado e o seu intervalo de incerteza devem estar totalmente fora da **gama**||**faixa** permitida.
- Nas abordagens de risco partilhado, estabelecer uma **gama**||**faixa** para resultados de medição aceitáveis com base no intervalo permitido, ajustado para fornecer uma probabilidade especificada de taxas de aceitação e de rejeição falsas. Orientações mais recentes [42] dão detalhes úteis do procedimento.

Para fins regulamentares, é importante consultar os regulamentos específicos aplicáveis, pois nenhuma orientação geral pode atualmente cobrir todos os casos. Por exemplo, é genericamente considerado inseguro aceitar material sem ser demonstrada e exigida a abordagem para avaliação de conformidade.. A acusação criminal na maioria dos países, exige uma prova clara de *não* conformidade e nestas circunstâncias (por exemplo, nas acusações de álcool no sangue), é prática usual encontrar provas de *não* conformidade com elevados níveis de confiança.

15 Custo de estimar a incerteza de amostragem

15.1 Parece lógico considerar o orçamento total para validação e **controle**||**controle da**||**de** qualidade da amostragem, em conjunto, contra os custos que poderão surgir de decisões erróneas baseadas em estimativas inadequadas de incerteza. Sabe-se que a implementação da estimativa de incerteza aumentará os custos globais de medição. A aplicação do método dos duplicados, por exemplo, pode aumentar o custo da amostragem até 10 % e o da análise cerca de 30 % (isto é, são necessárias três análises adicionais quando se aplica o *design* balanceado a 10 % dos alvos de amostragem. Este aumento de custo pode ser justificado, no entanto, pelo ganhos em informações adicionais e pela redução de potenciais perdas devidas a decisões incorretas que podem ter sido tomadas sem o conhecimento da incerteza (Secção 16).

Nota: Pode-se realizar um *design* experimental não-balanceado mais económico, em que apenas uma das amostras em duplicado é analisada duas vezes, se o tratamento estatístico realizado for adequado (Apêndice D, [20]).

15.2 É mais difícil avaliar os custos gerais para os outros métodos de estimativa de incerteza. Os ensaios de amostragem interorganizacionais exigem despesas de pelo menos oito participantes diferentes (para se obter uma fiabilidade aceitável [17]), e por isso é provável que os custos sejam significativamente maiores do que para o método dos duplicados. Os métodos de modelação exigem informação detalhada sobre o material a ser amostrado. Para os materiais que são relativamente consistentes ao longo de muitos lotes geralmente pode-se aplicar esses valores e, por isso, esta abordagem torna-se mais económica do que a dos métodos empíricos que tem um número maior de medições extras em cada lote. Esta discussão deve incluir, por isso, o nível da estimativa do valor de incerteza para uma determinada combinação de protocolo/material na validação preliminar, e quanto o valor é continuamente monitorizado e/ou atualizado por uma esquema de **controle**||**controle da**||**de** qualidade de amostragem em contínuo (Secção 1). Parece lógico considerar o custo do orçamento total para validação e **controle**||**controle da**||**de** qualidade de amostragem em relação aos custos que podem surgir de decisões erróneas baseadas em estimativas inadequadas de incerteza

16 Decidir sobre a adequação ao uso de medições usando a incerteza

16.1 Numa perspectiva mais ampla de adequação ao uso deve-se incorporar uma compreensão adequada da incerteza de amostragem. Têm sido sugeridas três abordagens para definir critérios de adequação ao uso. A primeira abordagem é estabelecer um limite aceitável para um valor máximo da incerteza (isto é, **incerteza alvo**) [43, 44]. Esta abordagem é

amplamente usada no setor analítico, onde tem sido aplicada uma incerteza alvo relativa (por exemplo, 10 %). O problema com esta abordagem é que ela não está necessariamente relacionada com o uso pretendido pelo utilizador que requereu a medição.

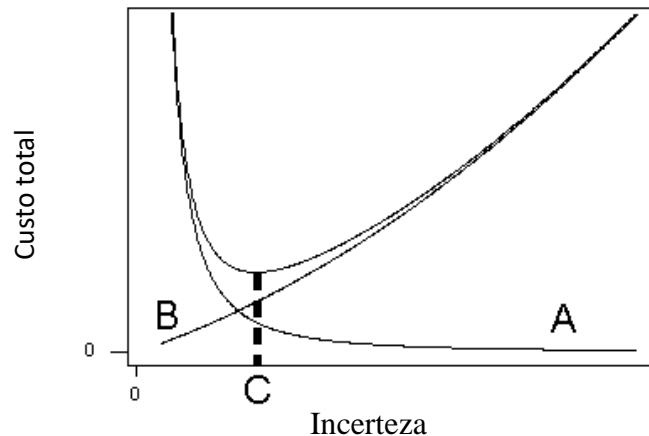
16.2 A segunda abordagem é comparar a variância da medição (amostragem e análise) com a variância de medições entre os alvos de amostragem diferentes. Há muitas situações em que o objetivo das medições é comparar concentrações entre diferentes alvos, como na exploração mineral onde o objetivo é localizar um alvo com concentração significativamente mais elevadas de um elemento (por exemplo, ouro). Uma aplicação desta abordagem, por exemplo, estabelece para critério da adequação ao uso pretendido que a variância de medição não contribua em mais que 20 % para a variância total (definida na Equação 2) [45].

16.3 A terceira abordagem, e a mais aplicável, para decidir sobre a adequação ao uso pretendido de medições considera o efeito da medição no seu propósito final. Realizam-se todas as medições analíticas de modo a apoiar esta decisão. Uma decisão pode ser correta ou incorreta. Uma decisão incorreta envolve custos extras, e uma decisão incorreta é provavelmente a que tem uma incerteza maior. Considere-se, por exemplo, o fabrico de um material de acordo com uma especificação para um nível máximo de impureza aceitável.^h Analisa-se cada lote do material e determina-se o nível de impureza. Um resultado "falso positivo" tem como consequência que o lote de material é rejeitado ou reprocessado desnecessariamente para reduzir o nível aparentemente inaceitável de impureza. Um resultado "falso negativo" significa que um lote defeituoso é libertado para o cliente, uma situação que pode exigir compensação financeira. Ambas as situações são tanto mais propensas a ocorrer se a incerteza for mais elevada. Isto parece sugerir que a medição deve ser realizada de modo a que a incerteza seja a menor possível. No entanto, reduzir a incerteza de um resultado de medição exige uma escalada rápida de custos. Uma regra útil é que, quando a variação aleatória domina a incerteza, o custo de uma medição é inversamente proporcional ao quadrado da incerteza; uma redução na incerteza de um fator de 2 provoca um aumento dos custos de medição por um fator de 4.

16.4 O custo real de uma decisão é a soma dos custos de medição e os custos acrescidos provenientes de decisões incorretas. Com base no acima referido, verifica-se que essa soma tem um valor mínimo para um nível de incerteza em particular (Figura 6), sendo que essa incerteza corresponde à definição da adequação ao uso.

^h Este conceito é igualmente aplicável a situações em que os materiais têm valores mínimos regulamentados para a concentração do analito sendo que nestes caso se aplica os termos "conformidade falsa" ou "falsa não conformidade"

Figura 6: Funções de perdas, esquemáticas, na dependência da dependentesa da incerteza de medição



A linha A mostra os custos de medição. A Linha B mostra os custos de decisões incorretas. A soma dessas duas linhas (a linha mais elevada indica o custo total) e mostra um custo mínimo no ponto C, no qual a incerteza pode ser considerada adequada ao uso.

16.5 A repartição ótima dos recursos entre amostragem e análise também é matéria de custos. Mesmo numa consideração simplista (excluindo custos) mostra-se que as incertezas de amostragem e análise devem ser aproximadamente equilibradas. Por exemplo, se as incertezas de amostragem e análise forem de 10 e 3 unidades, respetivamente a incerteza global de medição é $\sqrt{10^2 + 3^2} = 10,4$. Dificilmente a incerteza global é afetada pela redução da incerteza da análise: se for reduzida (digamos) a 1 unidade, a incerteza global apenas é reduzida para a $\sqrt{10^2 + 1^2} = 10,05$, o que é uma alteração inconsequente. Uma abordagem mais sofisticada tem em conta os diferentes custos de análise e amostragem. Se os custos unitários de amostragem e análise são A e B para o mesmo nível específico de incerteza, a razão ideal da incerteza da amostragem, u_{amost} , em relação à incerteza analítica, u_{anal} , é dada por:

$$\frac{u_{amost}}{u_{anal}} = \left(\frac{A}{B}\right)^{1/4}$$

Esta razão indica a despesa mínima para uma dada incerteza global de $\sqrt{u_{amost}^2 + u_{anal}^2}$ ou, em alternativa, a incerteza mínima para uma determinada despesa [46].

Métodos para modificar a incerteza de amostragem discutem-se no Apêndice E, embora operar a "custo total mínimo" nem sempre é possível ou necessário.

17 Implicações do planejamento da amostragem e estratégias de medição

17.1 Competência e consultadoria

Como se descreve na Seção 4, os processos de amostragem e analítico abrangem uma série de atividades. Frequentemente partes do processo estão alocadas a colaboradores diferentes, que podem ter conhecimentos muito diferente dos objetivos e, mais importante, conhecimento diferentes do efeito das diferentes partes do processo. Em geral, todos os envolvidos têm um conhecimento adequado de algumas partes do processo, mas poucos têm competências sobre o processo completo. Portanto, é importante que no planejamento da amostragem estejam envolvidos, sempre que possível, analistas/técnicos de amostragem experientes. Também é prudente incluir especialistas em estatística na maioria das circunstâncias (ver abaixo). Os decisores (isto é, os gestores de negócios e os que atuam com base nos resultados das atividades de amostragem) devem estar envolvidos no planejamento de novas aplicações, e os reguladores também devem ser consultados sempre que um protocolo se destine a apoiar regulamentos ou legislação

Embora os princípios deste Guia sejam amplamente aplicáveis, valoriza-se o uso de orientações em estatística especializada que poderá ser considerada essencial em algumas circunstâncias. Estas incluem:

- situações em que as distribuições de frequências espectáveis ou observadas não são normais, por exemplo no caso de resultados com mais de 10 % de valores aberrantes, ou se os resultados mostrarem, nitidamente, distribuições assimétricas;
- existência de graves consequências financeiras ou sociais dependentes de uma estimativa confiável de incerteza;
- necessidade de intervalos de confiança na estimativa da incerteza ou, para planos de amostragem mais complexos, nos resultados da medição;
- estratégia de amostragem mais complexa que a amostragem aleatória simples com medições em replicados, por exemplo na implementação de amostragem estratificada.

17.2 Como evitar erro de justeza||tendência de medição

Os métodos descritos neste Guia são adequados para estabelecer a variabilidade da amostragem, mas apenas os métodos mais complexos são adequados para avaliar as incertezas associadas com possíveis **erros de justeza||tendências de medição** na amostragem. Assim, deve-se ter especial atenção na minimização das potenciais fontes de **erro de justeza||tendência de medição**. Isso inclui possíveis **erros da justeza||tendências de medição** associados à amostragem diferencial devido ao tamanho das partículas, densidade ou caudal; à seleção dos pontos de amostragem; o efeito de diferentes equipamentos de amostragem, etc. Devem-se usar competências específicas em metodologia de amostragem, a menos que se demonstre que esses fatores estão adequadamente controlados ou completamente especificados pelo protocolo de amostragem estabelecido.

17.3 Planear a estimativa de incerteza

Os procedimentos de amostragem devem sempre prever pelo menos algumas amostras e medições em replicado para avaliar a incerteza dos resultados.

17.4 Critérios de adequação ao uso

O planejamento inicia-se, idealmente, com o estabelecimento de critérios claros de adequação ao uso, tendo em consideração os custos relativos e as incertezas da amostragem e análise quando estes são conhecidos ou podem ser determinados com razoável antecedência. A Secção 16 fornece orientações de como otimizar o esforço de amostragem e análise.

17.5 Uso de dados de validação prévios

As principais incertezas associadas às medições analíticas são frequentemente estimadas durante, ou com base, na validação do método analítico, num processo que foi realizado antes do método ser posto em uso. Portanto, é necessário ter em consideração se a variabilidade encontrada como parte do ensaio de amostragem deve substituir, informar ou simplesmente servir como um controlo da incerteza de medição analítica avaliada usando esta informação cedida previamente. Ao considerar-se esta questão, deve-se ter em atenção que a variabilidade observada durante uma série relativamente curta de análises raramente é suficiente para uma estimativa de incerteza. Estudos de longo prazo são geralmente de maior confiança. Assim, é mais seguro confiar nos dados de validação anteriores, a menos que a variação observada seja significativamente maior.

As incertezas associadas à variabilidade da amostragem podem ser estimadas com antecedência, principalmente quando se está a planear e implementar um programa de amostragem de longo prazo. Nestas circunstâncias, geralmente é prudente obter uma estimativa inicial da incerteza da amostragem. Os estudos posteriores podem servir como uma verificação da continuação da validade da estimativa da incerteza, por exemplo, por aplicação dos princípios de **controlo**||**controle da**||**de** qualidade internos, conforme discutido na Secção 13.

17.6 Aceitabilidade da incerteza da amostragem

Antes da apresentação das medições, deve-se avaliar se elas são aceitáveis e se estão de acordo com os objetivos de qualidade estabelecidos para a incerteza global e para as suas componentes de amostragem, provavelmente baseadas em critérios de adequação ao uso previamente definidos.

17.7 Estimativa da incerteza para medições no local e *in situ*

Tem sido demonstrado que o "método dos duplicados" da estimativa da incerteza empírica pode ser aplicado a medições realizadas tanto no local [47] como *in situ* [48] (isto é, sem necessidade de remover uma porção para ensaio). Este método é aplicável a medições *in situ* à escala macro (cm) e também à escala micro (μm) [49]. No entanto, ainda existem algumas questões por esclarecer relativamente às medições *in situ*. Por exemplo, para âmbito dos solos não está claro se é expectável que as medições *in situ* e as correspondentes medições em laboratório são comparáveis uma vez que a porção para ensaio para medições no laboratório pode ter sido seca, peneirada ou alterada de outro modo. Estes tratamentos podem afetar aparentemente o **erro da** **justeza**||**tendência de medição** entre medições realizadas no laboratório e em *in situ* e, por sua vez, afetam a avaliação da incerteza. Um problema semelhante ocorre para as aplicações específicas de medições *in situ* de radioatividade, em que as medições no laboratório são geralmente realizadas numa porção para ensaio muito menor do que a que é usada pelas medições de raios gama *in situ*, por exemplo [50].

Apêndice A: Exemplos

Introdução

A maneira mais eficaz de explicar as metodologias descritas no texto principal deste Guia é com a apresentação de casos de estudo. Estes casos não pretendem cobrir todas as circunstâncias, mas mostrar como aplicar os princípios gerais a uma variedade de situações e em domínios/setores muito diferentes. Estes incluem alimentos (produção e comercialização), rações para animais, e ambiente (solo e água). Os exemplos estão todos estruturados com o mesmo formato básico de modo a facilitar a compreensão e a comparabilidade.

Nota: Para permitir a verificação dos cálculos, os exemplos apresentam um maior número de dígitos do que normalmente se usa na apresentação da incerteza de medição. Na prática, raramente é útil usar mais de dois algarismos significativos no relatório da incerteza de medição ([1], parágrafo 9.5.1).

Exemplo A1: Nitrato em alface cultivada em estufa de vidro

Mensuranda Mensurando				Estimativa da Incerteza		
Analito/ Técnica	Unidade ¹	Setor/ Matriz	Alvo(s) de amostragem	Objetivo	Design	Estatística
Nitrato/ Extração com água quente e determinação por HPLC	mg kg ⁻¹ como recebido	Alimento/ Alface	1 plantaçã de alface frisada cultivada em estufa de vidro	Incerteza – medição total, amostragem e análise	Empírico - método dos duplicados	ANOVA Robusta nos valores de concentração

1 Âmbito||Escopo

Estimativa da incerteza de medição, e contribuições para amostragem e análise, **na||no monitorização||monitoramento** em rotina de alface cultivada em estufa de vidro, usando um protocolo de amostragem normalizado.

2 Cenário e alvo de amostragem

O nitrato é essencial para a saúde da planta; porém existem preocupações associadas à saúde humana devidas à ingestão de níveis elevados de nitrato. As concentrações de nitrato em alfaces são regularmente **monitorizadas||monitoradas** de acordo com os requisitos da Comissão Europeia. As concentrações são estimadas por plantação até 20000 pés de alface e o resultado obtido em cada plantação é usado individualmente na avaliação da conformidade com o Regulamento relevante. Está acordado considerar um alvo de amostragem, uma plantação, em vez das alfaces individualmente. Para se obter uma comparação confiável das concentrações de nitrato medidas em relação ao limite regulamentado na Europa [51] (4500 mg kg⁻¹), é desejável associar uma estimativa da incerteza de medição.

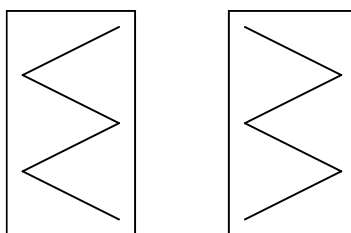
3 Protocolo de amostragem

O protocolo aceite para este objetivo especifica que se prepare uma amostra composta de 10 pés de alface **colhidos||coletados** em cada uma das plantações de alfaces [52]. Selecionam-se as alfaces num caminho em forma de W ou numa matriz de cinco pontos, que cubra toda a plantação em estudo. Este protocolo aplica-se a todas as plantações, independentemente do tamanho. As amostras são **colhidas||coletadas** de manhã e transportadas para o laboratório de análises contratado, refrigeradas em caixas térmicas com gelo e transportadas de modo a serem rececionadas dentro de um período até 24 horas após a amostragem

4 Design do estudo – método dos duplicados (Secção 9.4.2)

Selecionou-se um mínimo de oito alvos para a inclusão no protocolo de estimativa da incerteza. Para cada um dos lotes, foi **colhida||coletada** uma segunda amostra de 10 pés de alface para além da amostra de rotina (S1). Este duplicado de amostra pretende representar a variação que pode ocorrer devido a ambiguidades no protocolo de amostragem, por exemplo, o posicionamento inicial do *design* W e a sua orientação.

Figura A1.1: Exemplo do “método dos duplicados”



Exemplo da aplicação do método dos duplicados. Usando o *design* W como exemplo, o protocolo estipula o *design*, mas não a posição ou orientação. O “W” tanto pode começar à direita como à esquerda. São **colhidos**||**coletados** 10 pés ao longo da linha do W para criar uma amostra composta para um alvo

5 Amostragem e análise no laboratório

As amostras primárias foram congeladas quando recebidas no laboratório. Cortou-se em quatro partes iguais uma alface (incremento) de cada amostra de 10 pés e retiveram-se dois quartos. Repetiu-se o procedimento para cada um dos 10 incrementos da amostra. Obtiveram-se 20 quartos que foram colocados num processador Hobart e macerados para formar uma amostra composta. Para a realização dos ensaios analíticos tomaram-se duas porções para ensaio (10 g cada). O nitrato foi extraído com água quente em cada uma das porções para ensaio e a concentração de nitrato foi determinada por HPLC (com detetor ultravioleta). As amostras de **controle**||**controle da**||**de** qualidade (recuperação da fortificação) foram analisadas em simultâneo com as amostras reais. Não foi detetado qualquer **erro da justeza**||**tendência de medição** significativa pelo que foi desnecessário efetuar a sua correção nos resultados obtidos. Na estimativa da incerteza usaram-se os valores de medição originais sem qualquer arredondamento e não foram eliminados quaisquer valores inferiores a zero ou ao limite de deteção.

6 Resultados

As melhores estimativas da concentração de nitrato para cada uma das oito localizações alvo estão apresentadas na Tabela A1.1.

Tabela A1.1: Medições da concentração (mg kg^{-1}) de nitrato em oito amostras em duplicado. Os duplicados das amostras foram rotulados como S1 e S2. Da mesma forma, as amostras em duplicado para análise foram rotulados como A1 e A2. Desta forma, DS1A2 (valor 4754 mg kg^{-1}) corresponde ao ensaio 2 da amostra 1 proveniente do alvo de amostragem D.

Alvo de amostragem	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

Antes de aplicar métodos estatísticos é útil inspecionar os dados para entender o nível geral de variabilidade. Os duplicados analíticos (por exemplo, BS1A1 e BS1A2) estão, geralmente, dentro do intervalo de 300 mg kg^{-1} , o que sugere uma **fidelidade||precisão** analítica inferior a 10 %. Os duplicados de amostras (por exemplo, DS1 e DS2) são menos concordantes, mas geralmente têm diferenças inferiores a 20 %. No entanto, o alvo (C) exibe uma diferença maior, sugerindo um valor quase aberrante.

A quantificação da componente aleatória da incerteza de medição e de duas das suas principais componentes (amostragem e análise) foi obtida usando análise robusta de variância (RANOVA [53], Apêndice C3, cujos dados de saída se apresentam na Figura.A1.2. Usou-se a ANOVA robusta porque, neste ambiente relativamente bem controlado, os alvos quase aberrantes podem ser considerados anomalias, ao invés de considerar que refletem uma estatística da população subjacente, e como uma precaução contra valores analíticos aberrantes.

Nota: *Não* se devem usar métodos robustos se valores aberrantes aparentes surgem como parte da população típica dos incrementos amostrados ou alvos, a menos que a sua implementação específica permita distribuições não normais para parte da estrutura de erro assumida ([33, 23]).

Figura A1.2: Dados de saída de ANOVA Clássica e Robusta para os dados da Tabela A1.1

RESULTADOS DE ANOVA CLÁSSICO				
Média = 4345,5625				
Desvio Padrão (Total) = 774,5296				
Soma dos Quadrados = 12577113 4471511 351320				
	Entre os alvos	Amostragem	Análise	
Desvio Padrão	556,2804	518,16089	148,18063	
Variância em Percentagem	51,583582	44,756204	3,6602174	
RESULTADOS DE ANOVA ROBUSTA:				
Média = 4408,3237				
Desvio Padrão (Total) = 670,57617				
	Entre os alvos	Amostragem	Análise	Medição
Desvio Padrão	565,39868	319,04834	167,94308	360,5506
Variância em Percentagem	71,090791	22,636889	6,2723172	28,909209
Incerteza Relativa		14,474814	7,6193626	16,357719
(% a 95 % de confiança)				

Os dados de saída da ANOVA para dados obtidos a partir de um *design* experimental balanceado ($n = 8$, Tabela A1.1). Apresentam-se ambas as estimativas, robusta e clássica, para comparação. As estimativas do desvio padrão estão computadas como “entre os alvos” ($s_{\text{entre os alvos}}$), “dentro dos alvos” (s_{amostr}) e “dentro da análise química” (s_{anal}). Os resultados estão nas mesmas unidades de concentração dos dados de entrada (isto é, neste caso mg kg^{-1}):

Da estimativa robusta extraem-se os seguintes dados de saída:

$$s_{\text{amostr}} = 319,05 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{\text{anal}} = 167,94 \text{ mg kg}^{-1}$$

A equação 1 pode ser usada para calcular:

$$s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{amostr}}^2 + s_{\text{anal}}^2} = 360,55 \text{ mg kg}^{-1}$$

Isto pode ser usado como uma estimativa da componente aleatória da incerteza padrão (u).

A incerteza expandida relativa é dada pela Equação 4 (página 20) como:

$$U'_{meas} = 2 \times 100 \times 360,55 / 4408 = 16,4 \% \text{ (do valor da concentração)}$$

Considerando apenas a amostragem, a incerteza expandida relativa (componente aleatória) é, de modo semelhante, dada por:

$$U'_{amost} = 2 \times 100 \times 319,05 / 4408 = 14,5 \%$$

Para comparação, a incerteza expandida da contribuição analítica (componente aleatória) é dada por:

$$U'_{anal} = 2 \times 100 \times 167,94 / 4408 = 7,6 \%$$

Este valor é menor do que os limites normalmente estabelecidos para o **controle da qualidade analítico interno** (por exemplo, 10 %).

As estimativas da recuperação analítica não foram estatisticamente diferentes da recuperação de 100 % (isto é, não foi detectado nenhum **erro de justeza || tendência de medição**). Assim e para este exemplo, não se considerou contribuições adicionais para a incerteza associada à **erro de justeza || tendência de medição** analítica.

7 Comentários

Esta estimativa de incerteza não inclui nenhuma estimativa de possíveis **erros de justeza || tendência de medição** para a amostragem.

8 Avaliação da adequação ao uso destas medições

O critério de adequação ao uso inicialmente usado baseia-se na percentagem da variância total (Secção 16.2). Ao usar RANOVA, o programa calcula qual a contribuição da variância entre os alvos, dentro dos alvos (ou amostragem) e a contribuição da variância analítica (em percentagem), para a variância total (Figura A1.2). Neste estudo de nitrato em alface a contribuição máxima para a variância total provém da variabilidade entre os alvos (71,1 %). Ao combinar as contribuições da amostragem (22,6 %) e a analítica (6,3 %), fica claro que o processo da medição combinado contribui com 28,9 % para a variância total. Isto é marginalmente superior ao ideal de 20 %. Para esta variância de medição, a amostragem é o fator dominante, responsável por 78,2 % da variância da medição.

A adequação ao uso também pode ser avaliada usando a metodologia de incerteza otimizada (OU). Este método aborda a avaliação da adequação ao uso com considerações financeiras (Secção 16.3) [54]. Neste caso, pode-se mostrar que é necessário um aumento de 10 para 40 itens (pés de alface) na amostra composta para se atingir a adequação ao uso (Apêndice E, e [55]).

9 Apresentação e interpretação

Para cada plantação de alfaces (alvo de amostragem), compara-se a concentração de nitrato na amostra composta por 10 pés com o valor limite (4500 mg kg^{-1}). Cada uma das concentrações de nitrato deve ser apresentada com a incerteza de medição (16,4 % do valor medido) Tabela A1.2. A interpretação sobre se cada lote excede um valor limite, com base na sua medição e incerteza associada, depende da redação da regulamentação que lhe está associada [42].

10 Resumo

Incerteza de medição		
Amostragem	Analítica	Total
14,5 %	7,6 %	16,4 %

Table A1.2 Concentração de nitrato apresentada para cada lote e respetiva incerteza de medição

Alvo de amostragem	S1A1	Incerteza Expandida
A	3898	639.3
B	3910	641.2
C	5708	936.1
D	5028	824.6
E	4640	761.0
F	5182	849.8
G	3028	496.6
H	3966	650.4

As concentrações de nitrato associadas a S1A1 (amostra de rotina) são apresentadas com a incerteza de medição associada (calculada a partir de $U = 16,4\%$). Como exemplo, o alvo F tem um valor de **mensuranda**|**mensurando** (ou valor verdadeiro) entre 4332 mg kg^{-1} e 6032 mg kg^{-1}

Exemplo A2: Chumbo num solo agrícola contaminado

Mensuranda Mensurando				Estimativa da incerteza		
Analito/ Técnica	Unidades	Setor/ Matriz	Alvos de Amostragem	Objetivo	Design	Analito/ Técnica
Chumbo total / ICP-AES	mg kg ⁻¹ base seca	Ambiente/ solo agrícola	100 alvos – cada um com área 30 m x 30 m, e profundidade de 0 – 150 mm	Incerteza – medição total, amostragem e analítica, Fator de incerteza	Empírica - método dos duplicados	ANOVA Robusta em valores de concentração & ANOVA Clássica após transformação logarítmica

1 Âmbito||Escopo

Estimativa da incerteza de medição, e contribuições para amostragem e análise, em cada um dos 100 alvos de amostragem diferentes num determinado local, usando um protocolo de amostragem comum.

2 Cenário e alvo de amostragem

O estudo foi realizado num local com 9 hectares, para avaliar o potencial de um terreno para o desenvolvimento de uma urbanização [56]. Na avaliação de risco para a saúde humana considerou-se ser o elemento chumbo o analito mais importante. De modo a comparar a concentração de chumbo no solo com o limite (450 mg kg⁻¹) então estabelecido pela legislação / regulamentação de cada país foi exigida uma estimativa da concentração de chumbo e a incerteza de medição em cada um dos 100 alvos de amostragem.

3 Protocolo de amostragem

Cem amostras de solo agrícola (profundidade nominal de 0 mm a 150 mm) foram **colhidas||coletadas** com uma broca manual (diâmetro 25 mm) em 100 locais. Estes locais foram distribuídos por uma malha regular com um espaçamento entre amostras de 30 m (Tabela A2.1) e, portanto, cada uma delas pretende representar uma área de 30 m por 30 m. Na topografia as medições foram realizadas com fita métrica e bússola.

4 Design do estudo – método dos duplicados (Secção 9.4.2)

Dez amostras (isto é, 10 % do número total), em locais selecionados aleatoriamente, foram amostradas em duplicado usando o *design* balanceado (Figura 2). Os duplicados de amostra foram **colhidos||coletados** a uma distância de 3 m da amostra original, numa direção aleatória. Isto visa refletir a ambiguidade do protocolo de amostragem, a incerteza da localização do alvo de amostragem (por exemplo, o erro de topografia) e também o efeito da heterogeneidade em pequena escala na concentração medida dentro do alvo específico. Selecionaram-se seis materiais de referência certificados (CRM) do solo para análise de modo a estimar o **erro de justeza||tendência de medição analítico||analítica** numa gama alargada de concentração.

5 Amostragem e análise no laboratório

As amostras primárias foram secas em estufa durante a noite a 60 °C, desagregadas, peneiradas para remover partículas com tamanho de grão natural superior a 2 mm (com base na definição de solo). As amostras peneiradas (<2 mm) foram moídas na totalidade (95 % < 100 µm) e homogêneas. Tomaram-se porções para ensaio de 0,25 g para dissolução com ácidos nítrico e perclórico, antes da determinação do chumbo por ICP-AES [57]. As medições foram sujeitas a um **controle|controle da|de** qualidade analítica completo (AQC) e corrigidas com as concentrações de branco de reagentes quando estes valores eram estatisticamente diferentes de zero. Os valores de medição originais usados para a estimativa de incerteza não foram arredondados, nem houve eliminação de valores inferiores a zero ou ao limite de detecção.

6 Resultados

6.1 Estimativa inicial da incerteza relativa

As melhores estimativas da concentração de chumbo para cada um dos 100 locais alvo apresentam-se no formato de um mapa (Tabela A2.1).

Tabela A2.1: Concentrações de chumbo medidas em cada um dos alvos na grelha de amostragem (mg kg⁻¹), apresentadas pelas coordenadas reais usadas na grelha de amostragem regular (espaçamento de 30 m) [56]. Estes resultados mostram um alto grau de variabilidade entre locais, aproximadamente de um fator de 10. Para a estimativa da incerteza de medição de amostragem (Tabela A2.2) usou-se a variabilidade dentro de 10 destes locais selecionados aleatoriamente (por exemplo, A4, B7, C1, D9, E8, F7, G7, H5, I9 e J5). Esta variação dentro do alvo é substancial (por exemplo, um fator de 2), mas substancialmente menor que a variabilidade entre os alvos.

Fila	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	474	287	250	338	212	458	713	125	77	168
2	378	3590	260	152	197	711	165	69	206	126
3	327	197	240	159	327	264	105	137	131	102
4	787	207	197	87	254	1840	78	102	71	107
5	395	165	188	344	314	302	284	89	87	83
6	453	371	155	462	258	245	237	173	152	83
7	72	470	194	82.5	162	441	199	326	290	164
8	71	101	108	521	218	327	540	132	258	246
9	72	188	104	463	482	228	135	285	181	146
10	89	366	495	779	60	206	56	135	137	149

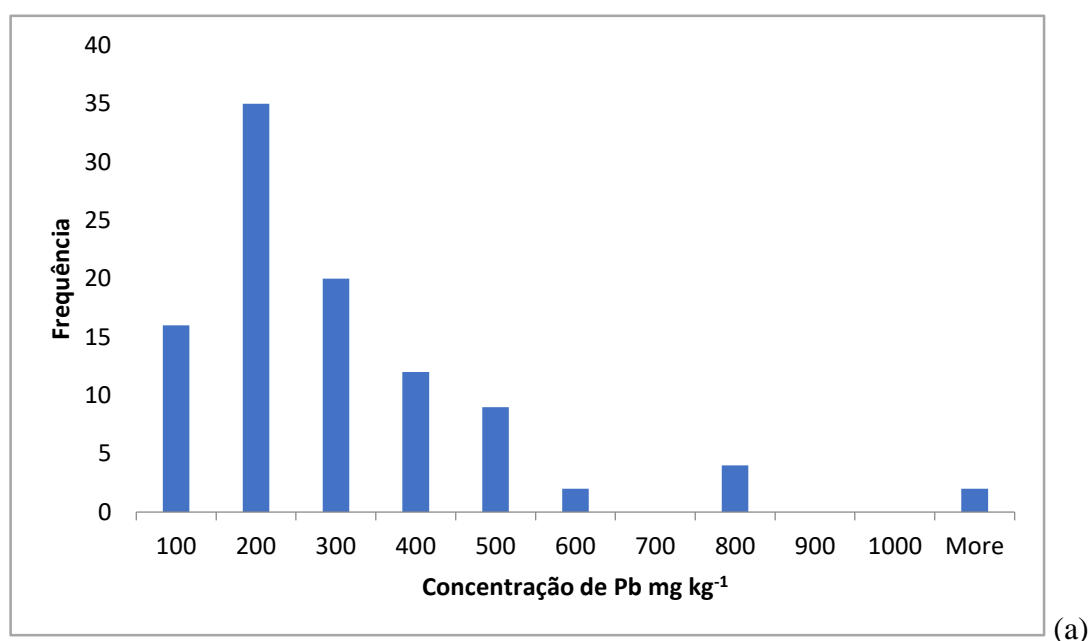
Para estimar a incerteza (Tabela A2.2) utilizaram-se quatro medições provenientes do *design* balanceado para cada um dos 10 alvos da amostra, selecionados para duplicação. A inspeção visual dos dados permite uma avaliação qualitativa inicial quanto à importância relativa das duas fontes de incerteza de medição. O baixo nível de concordância entre os valores de concentração dos duplicados de algumas amostras é indicativo de um alto nível de incerteza de amostragem (por exemplo, S1 comparado a S2 para o alvo “D9”). A concordância entre os duplicados analíticas (A1 e A2) é geralmente muito melhor para a maioria das amostras (diferença <10 %) do que entre os duplicados de amostra.

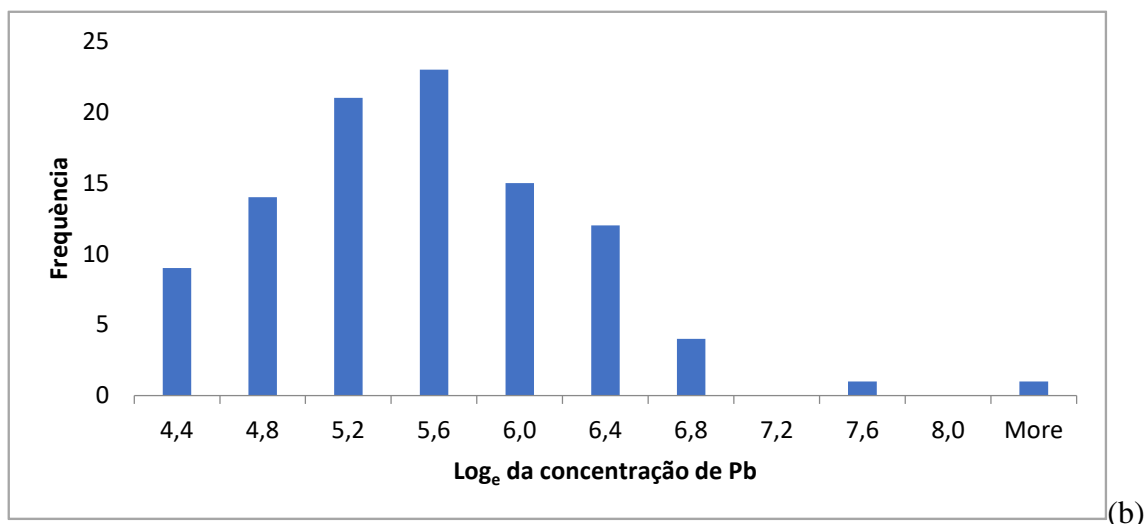
Table A2.2: Medições de concentração (mg kg^{-1}) de chumbo em 10 amostras em duplicado de um total de 100 alvos obtidos no levantamento de terrenos contaminados (Tabela A2.1) [56]. Os duplicados de amostras são rotuladas como S1 e S2. Da mesma forma, duplicados de análise são rotuladas A1 e A2. Portanto, D9S1A2 (valor 702 mg kg^{-1}) é a análise 2, da amostra 1 do alvo de amostragem D9. Os valores apresentados estão arredondados para clareza e usados em cálculos subsequentes, mas geralmente são preferíveis os valores não arredondados nos cálculos.

Alvo de amostragem	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

A inspeção visual de um histograma dos valores medidos da concentração de chumbo em todo o local (Fig A2.1a) sugere que a distribuição de frequência é assimétrica positivamente. Essa assimetria pode ser removida quase na totalidade aplicando logaritmos naturais a esses valores de medição, o que resulta numa distribuição aproximadamente normal (Fig A2.1b).

Fig A2.1 Histogramas da concentração de Pb (em mg kg^{-1}) medidas em 100 amostras de solo apresentadas em (a) a escala linear original e em (b) após aplicação de logaritmos naturais.





A partir dos valores de medição originais e não transformados (Table A2.2), pode-se quantificar a componente aleatória da incerteza de medição e duas das suas componentes principais (amostragem e análise) usando uma análise de variância robusta (por exemplo, o programa RANOVA2 [53]). Estatísticas robustas assumem uma distribuição normal subjacente, mas acomodam os valores quase aberrantes que nestes dados são evidentes (por exemplo, o alvo A4, amostra em duplicado D9S1 / S2, duplicados analíticos B7S2A1 / A2) e em muitos conjuntos de dados similares [33] (ver a Nota no Exemplo A1, secção 6). As estimativas de incerteza são calculadas para a média dos 10 alvos, assumindo que a incerteza não varia significativamente nesse intervalo de concentração. A incerteza é expressa em termos relativos, de modo que seja aplicável nessa **gama**||**faixa** de concentração (Secção 14.3).

Da estimativa robusta extraem-se os seguintes dados de saída (Fig. A2.2):

$$s_{amostragem} = 123,8 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{analítico} = 11,11 \text{ mg kg}^{-1}$$

A Equação 1 pode ser usada para calcular:

$$s_{meas} = \sqrt{s_{amostragem}^2 + s_{analítico}^2} = 124,3 \text{ mg kg}^{-1}$$

Isto pode ser usado como uma estimativa da componente aleatória da incerteza padrão (u).

A incerteza relativa expandida é dada pela Equação 4 (página 20), com um fator de **expansão**||**abrangência** de 2 por:

$$U'_{meas} = 2 \times 100 \times 124,3 / 297,3 = 83,63 \% \text{ (do valor da concentração)}$$

Do mesmo modo a incerteza expandida relativa (componente aleatória) apenas para a amostragem é dada por:

$$U'_{amostragem} = 2 \times 100 \times 123,8 / 297,3 = 83,29 \%$$

Figura A2.2: Resultados de RANOVA2 para os dados obtidos a partir de um *design* experimental balanceado aplicado aos valores de medição originais ($n = 10$, Tabela A2.2). Mostram-se as estimativas clássica e robusta da média e as componentes da variância, apresentadas no modelo estatístico (Equações 1 & 2), expressas como desvios padrão. Os dados de saída mostram o fator de incerteza expandido calculado a partir dos valores transformados por \log_e (na oitava linha), discutido abaixo na Seção 6.2

ANOVA Clássica

Média	317,8	Nº Alvos		10
Desvio padrão total	240,19			
	<u>Entre os alvos</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio padrão	197,55	135,43	17,99	136,62
% da variância total	67,65	31,79	0,56	32,35
Incerteza expandida relativa (95%)		85,23	11,32	85,98
Fator de Incerteza (95 %)		2,6032	1,12	2,6207

ANOVA Robusta

Média	297,31			
Desvio padrão total	218,49			
	<u>Entre os alvos</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio padrão	179,67	123,81	11,144	124,31
% da variância total	67,63	32,11	0,26	32,37
Incerteza expandida relativa (95 %)		83,29	7,50	83,63

Indicam-se para comparação ambas as estimativas clássicas e robustas. As estimativas do desvio padrão são calculadas para “entre os alvos” ($s_{entre\ os\ alvos}$), “dentro dos alvos” ($s_{amostragem}$) e “dentro da análise química” ($s_{analítico}$). Os resultados apresentam-se nas mesmas unidades de concentração que os dados de entrada (isto é, $mg \cdot kg^{-1}$ neste caso), exceto para a percentagem da variância total, incerteza expandida relativa, e fator de incerteza expandido (FU).

Para comparação, a incerteza expandida para a contribuição analítica (componente aleatória) é dada por

$$U'_{analítico} = 2 \times 100 \times 11,1 / 297,3 = 7,5 \%$$

Este valor é inferior aos limites típicos estabelecidos para **controle|controle da|de** qualidade analítico interno (por exemplo, 10 %).

6.2 Valores Log-transformados e Fator de Incerteza

A segunda forma de estimar a incerteza é por transformação logarítmica dos valores das medições (Tabela A2.2), geralmente utilizando o logaritmo natural (abreviado \ln ou \log_e), assumindo que seguem uma distribuição log-normal. O histograma (Fig. A2.1) mostra que a variabilidade entre os alvos é aproximadamente log-normal, embora idealmente seja necessário avaliar a distribuição de frequência da variabilidade de amostragem dentro de cada alvo. Neste exemplo, com apenas dez amostras em duplicado, não é possível caracterizar completamente esta distribuição de amostragem. Contudo, a razão anormalmente elevada das médias de medição dos duplicados de

amostra para dois dos alvos (4,3 para G7, e 2,8 para D9) sugere um enviesamento positivo associado a uma distribuição log-normal para a variabilidade da amostragem, semelhante à variabilidade entre os alvos (Fig. A2.1). Além disso, ambos os tipos de variabilidade são muito controlados pela heterogeneidade do analito, o que tem sido mostrado ter uma forma muitas vezes similar à da distribuição de frequência numa vasta gama de escalas espaciais [58]

Os valores calculados aplicando ANOVA clássica aos valores transformados por \log_e apresentam-se na Tabela A2.3. O valor médio em espaço logarítmico (5,478), origina a média geométrica ($239,4 \text{ mg / kg} = e^{5,478}$). O desvio padrão da medição dos valores transformados por \log_e ($s_{G,meas} = 0,4817$) pode ser usado para calcular o fator de incerteza expandida ($2,6207 = e^{2 \times 0,4817}$) usando a Equação 5.

$$^FU = \exp(2s_G) \dots \dots \dots \text{Equação 5 (repetida da Secção 9.5.3)}$$

Este cálculo também pode ser feito automaticamente por um programa ANOVA que efetue a transformação logarítmica dos valores de medição originais que são os dados de entrada (dados de saída na Fig. A2.2, linha 8) [53].

Tabela A2.3 Dados de saída da ANOVA clássica quando aplicada aos logaritmos naturais de cada um dos valores de concentração medidos na Tabela A2.2.

Média	5,478			
Desvio padrão total	0,82337			
	<u>Entre os alvos</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio padrão	0,66775	0,4784	0,0567	0,4817
% da variância total	65,77	33,76	0,47	34,23

Neste exemplo, o valor de $^FU_{meas}$ é 2,62. Este fator de incerteza é evidentemente dominado pela contribuição da amostragem, $^FU_{amostragem}$, que é 2,60. Esta componente obtém-se diretamente nos dados de saída da ANOVA (Fig. 2.2, linha 8. Também pode ser calculado diretamente como 2,6034 ($= e^{2 \times 0,4784}$) usando o valor de $s_{G,amostragem}$ ($= 0,4784$, Tabela A2.3) na Equação 5.

Table A2.4: Limites de confiança (inferior LCL e superior UCL) e intervalo de confiança (CI) calculados para a concentração nominal medida de 300 mg kg^{-1} , quando a incerteza de medição é expressa como incerteza expandida relativa (U'), ou um fator de incerteza expandido (FU). O UCL mais elevado para a abordagem da FU reflete melhor o enviesamento positivo da distribuição de frequência subjacente (Figs A2.1)

	Valor	LCL	Cálculo do LCL	UCL	Cálculo do UCL	CI do valor medido
unidades		mg kg^{-1}		mg kg^{-1}		mg kg^{-1}
U'	83,6 %	49	(300 - 83,6) %	551	(300 + 83,6) %	± 251
FU	2,62	115	300/2,62	784	300 x 2,62	-185, + 484

Uma maneira útil de comparar estas duas abordagens de cálculo e de expressão da incerteza é comparar os limites de confiança a 95 % obtidos (Tabela A2.4). Para um valor típico de concentração de chumbo medido de 300 mg kg^{-1} , a incerteza expandida de 83,6 % dá um limite de confiança inferior (LCL) de 49 mg kg^{-1} (isto é, 300 % - 83,6 %) e um limite de confiança

superior (UCL) de 551 mg kg^{-1} isto é. $(300 + 83,6) \%$. Isto origina um intervalo de confiança simétrico de $\pm 251 \text{ mg kg}^{-1}$. No entanto, usando a abordagem do fator de incerteza, o LCL é de 115 mg kg^{-1} (isto é, $300 / 2,62$) e o LCS é de 784 mg kg^{-1} (isto é, $300 \times 2,62$). Este intervalo de confiança é claramente assimétrico em torno do valor medido, com valores entre -185 mg kg^{-1} e $+484 \text{ mg kg}^{-1}$, respetivamente. Este enviesamento positivo reflete as premissas assumidas sobre a distribuição dos resultados originais da medição (Fig A2.1a). A abordagem do fator de incerteza é muito mais inclusiva dos poucos valores muito altos, com o UCL subindo até 784 mg kg^{-1} em vez de apenas 551 mg kg^{-1} , pelo que por isso é mais representativo da dispersão das medições originais. Além disso, a distribuição de frequência dos valores das medições originais sugere que existem mais que 10 % de valores quase aberrantes, que é o limite para uma estimativa de incerteza confiável usando esta ANOVA robusta [53]. Ambos estes fatores sugerem que a abordagem do fator de incerteza é mais confiável neste caso.

6.3 Cálculo da incerteza relativa de um fator de incerteza

Apesar de o fator incerteza ser, muitas vezes, o modo mais confiável de expressar a incerteza de medição também pode ser útil expressar a incerteza em termos da incerteza relativa. A incerteza relativa (u') expressa-se, geralmente, em percentagem (Equação 4, página 20), mas também pode ser expressa como uma fração da unidade. Como foi descrito na Secção 9.5.3, pode-se calcular o valor fracionário de u' partir do desvio padrão dos logaritmos naturais dos valores medidos ($s(\ln(x)) = s_G$) usando a relação:

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

Neste exemplo, em que $s_{G,\text{meas}}$ é 0,4817, obtém-se u' igual a 0,5111 (isto é, 51 %) a partir da equação anterior. Como o valor de u' é superior aos valores especificados como orientação de 20 % (isto é, $u' > 0.2$), não se pode multiplicar por 2 para obter uma incerteza expandida.

6.4 Inclusão do erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica

O||A erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica foi estimado||estimada em $-3,41 \%$ ($\pm 1,34 \%$) usando uma relação funcional linear [59] estabelecida entre os valores medidos e os valores certificados dos seis CRM (Tabela A2.5).

Não existe consenso sobre a melhor forma de combinar efeitos aleatórios e sistemáticos na estimativa de incerteza, embora se tenham identificado quatro opções [22]. Uma das opções [37] considera que o **erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica estimado||estimada** (por exemplo $-3,41 \%$) é um valor típico para os participantes num ensaio inter-organizacional. Se este **erro de justeza||tendência de medição analítico||analítica** e a sua própria incerteza ($1,34 \%$) for adicionada à componente aleatória da incerteza (usando a soma dos quadrados) então a variância aumentará para o valor que seria encontrado em tal ensaio. A lógica desta abordagem está relacionada com a incerteza extra que geralmente é detetada nos ensaios inter-organizacionais devido a **erros de justeza||tendência de medição** insuspeitos intrínsecos a cada organização. Quando se pode realizar uma estimativa da variância extra causada por estes **erros de justeza||tendências de medição** entre laboratórios diferentes, esta componente aleatória pode ser adicionada dentro da organização. Neste caso, a incerteza padrão relativa analítica aumenta para $5,24 \%$ [$= (3,75^2 + 3,41^2 + 1,34^2)^{0,5}$]. O valor da incerteza expandida analítica ($10,48 \%$) é assim superior ao valor alvo analítico de 5% mas pode-se comparar com uma estimativa independente da incerteza de medição analítica realizada apenas no laboratório. A incerteza expandida da medição global aumenta para $83,95 \%$ [$= (83,29^2 + 10,48^2)^{0,5}$], o que é praticamente o valor da componente aleatória. Se for usada a abordagem do fator de incerteza, a contribuição do **erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica** é praticamente desprezável neste exemplo. Nos caso em que não é desprezável a contribuição do

erro de justeza ||tendência de medição analítico||analítica adiciona-se como FU usando os métodos publicados [21].

Tabela A2.5: Valores de concentração de chumbo medidos e certificados de CRM para estimar de **erro de justeza||tendência de medição** do método analítico [56]

Designação do CRM ($n=4$)	Média (mg kg^{-1})	Desvio padrão (mg kg^{-1})	Valor certificado (mg kg^{-1})	U do valor certificado (95 % conf.)
NIST2709	19,7	3,2	18,9	0,5
NIST2710	5352,0	138,0	5532,0	80,0
NIST2711	1121,4	14,7	1162,0	31,0
BCR141	34,4	3,9	29,4	2,6
BCR142	36,2	4,6	37,8	1,9
BCR143	1297,5	33,0	1333,0	39,0

7 Comentários

Esta estimativa de incerteza não teve em consideração qualquer **erro de justeza ||tendência de medição** não detetável (Seção 9.4.2). No entanto, como a incerteza é geralmente dominada pela heterogeneidade do alvo de amostragem, a incerteza extra introduzida pelo **erro de justeza||tendência de medição** na amostragem pode muitas vezes ser considerada insignificante por comparação (tal como para **erro de justeza||tendência de medição analítico||analítica**). Se for necessária uma estimativa da incerteza de qualidade superior, tendo em conta as consequências financeiras potencialmente graves devidas a incertezas subestimadas, pode ser preferível usar métodos mais elaborados com vários amostradores e/ou protocolos (Tabela 5).

Se **a||o mensuranda||mensurando** (ou valor verdadeiro) tiver sido definido como a concentração média de chumbo em todo o local, a incerteza terá que incluir a contribuição do erro padrão do valor médio calculado, expresso por s_{total}/\sqrt{n} . Neste exemplo, o s_{total} é 403 mg kg^{-1} , $n = 100$ (Tabela A2.1) e a incerteza da média ($291,9 \text{ mg kg}^{-1}$) é portanto 27,6 % do valor, para 95 % de confiança. Este valor pode ser calculado sem o conhecimento das contribuições individuais de incerteza, da amostragem ou da análise, e é muitas vezes dominado por $s_{entre\ as\ amostras}$. Em alternativa, assumindo uma distribuição log-normal de todos os 100 valores de medição (Tabela A2.1), a média geométrica é de 208 mg kg^{-1} e o valor de $s_{G,total}$ é de 0,733. O fator de incerteza FU da média geométrica é 1,158 (isto é, $\exp[2s_G/\sqrt{n}]$ usando a Equação 5), obtendo-se um intervalo de confiança menor mas assimétrico de -13,7 % a + 15,8 % da média geométrica.

8 Avaliação da adequação ao uso destas medições

Usando o método “percentagem de variação total” (Seção 16.2), os dados de saída na Figura A2.1 atribuiu à percentagem de variação total $[\text{desvio padrão (total)}]^2$ as contribuições de “entre os alvos”, amostragem (dentro dos alvos) e análise (dentro das amostras). Neste exemplo em particular, há claramente uma predominância da variação “entre os alvos” (67,6 % da variação total), embora isto seja menor que o limite ideal de 80 % (Seção 16.2). Além disso, a amostragem domina (32,11 % da variância total) sobre a análise química (0,26 % da variância total) na sua contribuição para a variância da medição. A variância da amostragem (isto é, dentro dos alvos)

é a principal contribuinte (99,2 %) da incerteza no processo de medição neste caso (isto é, $100 \times 32,11 / [32,11 + 0,26]$).

A avaliação da adequação ao uso de medições no estudo das terras contaminadas, usando o método de incerteza otimizado (Seção 16.3) está descrito em [60, 61].

9 Apresentação e interpretação

A apresentação das medições individuais da concentração de chumbo para estes alvos deve ter associado um valor $^F U$ de 2,62, ou um valor de U' igual a 83,9 % do valor da concentração. Isto aplica-se a todos os valores medidos (Tabela A2.1), que são pelo menos 10 vezes superiores ao limite de detecção analítico (estimado em 2 mg kg^{-1} neste caso). Em algumas aplicações, este não é o caso, é necessário expressar a incerteza como uma função da concentração [10].

Além disso, a incerteza na média das medições realizadas nos 10 alvos em que realizou a **colheita**||**coleta** dos duplicados de amostras (por exemplo os listadas na Tabela A2.2), têm uma $^F U$ reduzida de 1,98 (ou seja, $\exp[2s_G/\sqrt{2}]$ de acordo com a Equação 5), ou uma estimativa de U' de 59,3 % ($= 83,9/\sqrt{2}$).

Conhecendo o valor da incerteza, também é possível fazer uma interpretação probabilística do nível de contaminação de chumbo do local [24].

10 Resumo

	Incerteza de medição*		
	Amostragem	Analítica	Total
$^F U$	2,60	1,12	2,62
U'	83,3 %	10,5 %	83,9 %

* com fator de **expansão**||**abrangência** de 2 (isto é, 95 % de confiança)

Exemplo A3: Ferro dissolvido em água subterrânea

Mensuranda Mensurando				Estimativa de Incerteza		
Analito/ Técnica	Unidade	Setor/ Matriz	Alvo de Amostragem	Objetivo	Design	Estatística
Ferro Dissolvido/ ICP-AES	mg L ⁻¹	Meio Ambiente/ Água subterrânea	Águas subterrâneas próximas de um poço de monitorização mo nitoramento selecionado num lençol freático	Incerteza Total	Duplicados empíricos usadas em validação e controle co ntrole da de de qualidade	Método das amplitudes em unidades absolutas

1 Âmbito||Escopo

O **âmbito||escopo** é a determinação da incerteza medição total de ferro dissolvido num estudo de validação de amostragem e subsequente **controle||controle da||de** incerteza de amostragem durante a **monitorização||monitoramento**.

2 Cenário e alvo de amostragem

Programa de **monitorização||monitoramento** e vigilância de um lençol freático, que é um importante recurso de água potável para a cidade de Århus, a segunda maior cidade da Dinamarca, por se ter identificado que a sua qualidade está em risco devido à intensiva captação de água potável. Estabeleceu-se um programa de **monitorização||monitoramento** operacional de modo a controlar o desenvolvimento da tendência da qualidade da água.

O lençol freático está num *glacial outwash sand* com areias do Mioceno com argilas em baixo e glaciário até acima. A geologia no local é complicada com vários aquíferos locais (camada subterrânea de rocha permeável contendo água ou misturas permeáveis de materiais não consolidados) e aquíferos (formação geológica de camadas compostas tanto de argila como de rocha não porosa que restringem o fluxo de água de um aquífero para outro). O lençol freático está identificado ter 2 km x 2 km x 10 m, iniciando-se 20 m a 30 m abaixo da superfície. A qualidade natural das águas subterrâneas é anaeróbica sem nitrato, com sulfato e ferro reduzido, mas sem sulfureto de hidrogénio e metano. Uma das ameaças ao lençol de águas subterrâneas é a intrusão de **oxigénio||oxigênio** no aquífero como resultado da captação de água e o rebaixamento concomitante do lençol freático.

Durante a **monitorização||monitoramento** de vigilância do lençol freático amostraram-se nove poços para análise química, e ainda estão disponíveis para amostragem seis poços. No plano de **monitorização||monitoramento operacional**, decidiu-se ter por objetivo **monitorizar||monitorar** um poço duas vezes por ano. O objetivo da **monitorização||monitoramento operacional** foi estabelecido para uma probabilidade de 95 % de reconhecer deterioração da qualidade em 20 %. Decidiu-se usar o ferro dissolvido como o parâmetro alvo, por ser um indicador sensível da oxidação do aquífero (diminuição da concentração de ferro com o aumento da oxidação), e o potencial redox como suporte dessa evidência. Como indicadores *on-line* da estabilidade da amostragem utilizou-se o **oxigénio||oxigênio**, pH, condutividade elétrica e potencial redox enquanto sódio, cálcio e cloreto forma usados como parâmetros gerais da qualidade das águas subterrâneas. Discute-se neste guia apenas os dois parâmetros chave, ferro dissolvido e potencial redox.

Para satisfazer o objetivo da monitorização foi estabelecido como requisito que a incerteza de medição, incluindo a amostragem e análise, não deve ser superior a 10 % (comparação de duas médias para duas amostras, intervalo de confiança de 95 %, teste bilateral) correspondente a uma incerteza de medição expandida de 20 %. Para assegurar a conformidade do programa de **monitorização||monitoramento** com o objetivo estabelecido, realizou-se inicialmente um estudo de validação da amostragem incluindo todos os poços disponíveis e, com base nos resultados, foi estabelecido um programa de **controle||controle da||de** qualidade de amostragem em rotina para o poço selecionado.

Resumiram-se as propriedades do lençol freático com base nas atividades de monitorização prévias (**monitorização||monitoramento** de vigilância). A Tabela A3.1 mostra um resumo para os dois parâmetros chave incluindo variabilidade no tempo e no espaço, bem como a incerteza de medição (amostragem e analítica).

Tabela A3.1: Parâmetros químicos chave para nove poços de um lençol de águas subterrâneas: monitorização||monitoramento de vigilância

	Potencial Redox mV	Ferro Dissolvido mg L ⁻¹
Média	-123	1,11
Desvio padrão relativo	27 %	56 %
Principal causa de incerteza	Impacto do oxigénio oxigênio durante a amostragem e medição <i>on-line</i>	Filtração

Os dados químicos sugerem que a composição da água subterrânea é bastante uniforme no tempo e no espaço em relação às suas componentes principais (dados não apresentados, desvio padrão relativo de 1,9 % a 16 %), enquanto que a variabilidade é elevada para os parâmetros redox (**oxigénio||oxigênio**, potencial redox e ferro dissolvido). As causas principais espectáveis de incerteza indicam-se na tabela para os dois parâmetros chave e as causas foram controladas durante a amostragem.

3 Protocolo de Amostragem

A amostragem foi realizada de acordo com o protocolo de **monitorização||monitoramento** de águas subterrâneas do Condado de Århus, com bombas dedicadas, permanentes (Grundfos MP1), colocadas no meio do intervalo de estudo de cada poço. Os caudais das bombas foram de (1–2) m³ h⁻¹ (bem purgado) com uma redução de 10 % imediatamente antes da amostragem. Dois dos seis poços eram poços de grande diâmetro equipados com bombas de alto caudal. Estes foram bombeados a (40-60) m³ h⁻¹ com redução de caudal imediatamente antes da amostragem. Durante o bombeamento do poço, a evolução da variação da qualidade da água foi seguida com medições *on-line* de **oxigénio||oxigênio**, pH, condutividade elétrica e potencial *redox* até obtenção de leituras estáveis e, em seguida, procedeu-se à **colheita||coleta** das amostras. Preencheu-se um relatório de campo na amostragem, incluindo o caudal da bomba, a duração do bombeamento e as medições no lençol freático.

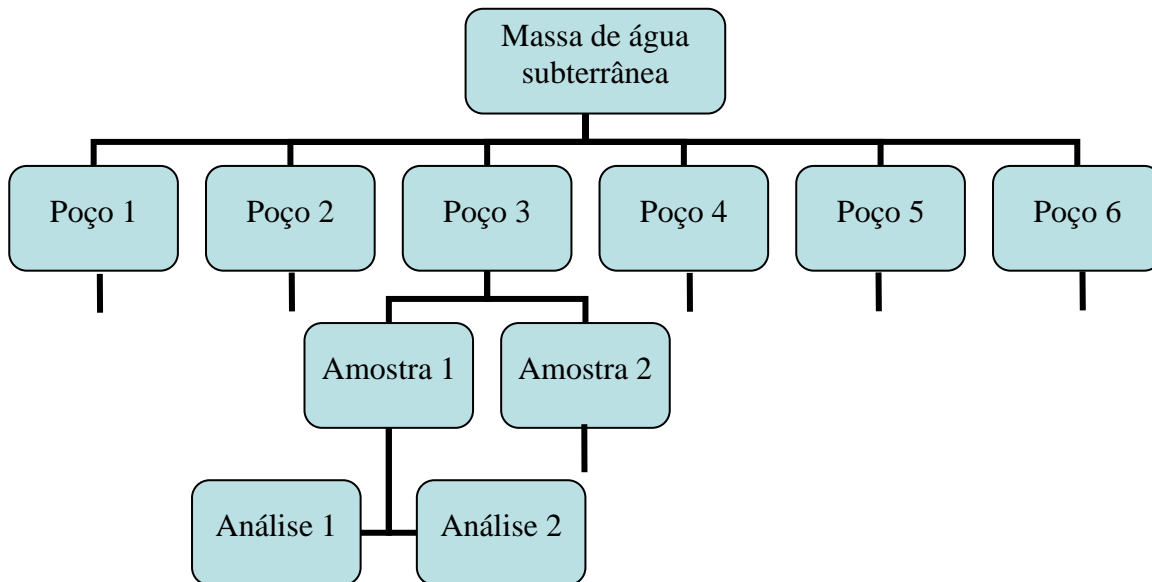
4 Design do estudo - empírico

Foi selecionada a abordagem empírica para o *design* do estudo da heterogeneidade da massa de águas subterrâneas (variação entre poços e ao longo do tempo) e da incerteza de medição, dividida entre incerteza de amostragem e incerteza analítica.

4.1 Validação

O objetivo do programa de validação foi garantir que a incerteza de medição cumpra o requisito da qualidade definido e distingue as componentes da incerteza para, caso necessário, definir formas de redução. O programa de validação foi estabelecido com amostragem de seis poços, duas amostragens independentes por poço e duas subamostras por amostra analisada, ver Figura A3.1.

Figura A3.1 Design para validação

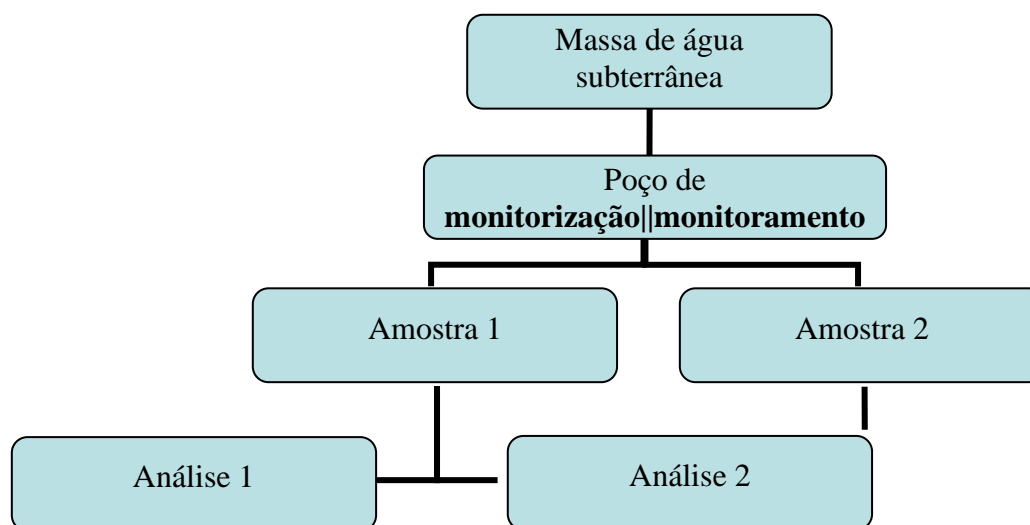


Foram **colhidas**||**coletadas** um total de 12 amostras, e foram enviadas para análise 24 subamostras, numa campanha de amostragem enquanto estudo de validação.

4.2 Controle

O objetivo do programa de **controle**||**controle da**||**de** qualidade da **monitorização**||**monitoramento** é garantir que a incerteza de medição não aumente ao longo do período de **monitorização**||**monitoramento**. O programa de **controle**||**controle da**||**de** qualidade foi estabelecido após avaliação cuidadosa dos resultados do estudo de validação. O **controle**||**controle da**||**de** qualidade foi desenhado de forma a incluir amostragens em duplicado, em que cada amostra é analisada em duplicado numa das duas campanhas de amostragem anuais do programa de **monitorização**||**monitoramento** - ver Figura A3.2. Na primeira fase do programa de **controle**||**controle da**||**de** qualidade foram consideradas seis campanhas de amostragem com 12 amostras e 24 subamostras analisadas.

Figura A3.2 Esquema do controle||controle da||de qualidade de uma companhia de amostragem



5 Subamostragem e análise

A Tabela A3.2. resume-se o pré-tratamento e análise dos dois parâmetros chave (potencial *redox* e ferro dissolvido).

Tabela A3.2: Programa de pré-tratamento e análise

	Potencial redox	Ferro dissolvido
Pré-tratamento	Analisado <i>on-line</i>	Filtrado <i>on-line</i> , preservado com ácido nítrico e analisado no laboratório.

5.1 Subamostragem e pré-tratamento da amostra

Foram realizadas medições *on-line* em duplicado/subamostragens para análises laboratoriais através da divisão da amostra em dois fluxos que foram tratadas de forma independente. Isto significa que a "incerteza analítica" obtida com o *design* dos duplicados também incluiu a subamostragem e o pré-tratamento da amostra, tal como filtração e transporte. Pode-se estimar a incerteza exclusivamente analítica a partir dos dados de **controle||controle da||de** qualidade do laboratório, ver Secção 5.3.

As amostras foram filtradas *on-line*, exceto para **oxigênio||oxigênio**, por filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, e as subamostras foram preservadas, para análise de metais, no campo, por acidificação com ácido nítrico. As subamostras foram armazenadas em recipientes de polietileno no escuro a temperatura inferior a 10 °C durante o transporte para o laboratório analítico.

5.2 Análise laboratorial

As análises foram realizadas em laboratório independente e acreditado (ISO/IEC 17025), utilizando métodos acreditados sujeitos a um programa de garantia e de **controle||controle da||de** qualidade adequado. Na Tabela A3.3 mostram-se os métodos e os dados de desempenho do **controle||controle da||de** qualidade.

Tabela A3.3: Métodos e dados de desempenho obtidos do controle|controle da|de qualidade das análises laboratoriais para níveis > 0,2 mg L⁻¹.

	Método	Repetibilidade s_r	Reprodutibilidade intra-laboratorial, s_{Rw}	Incerteza expandida	Limite de detecção
Ferro	ICP-AES	0,95 %	4,3 %	8,6 %	0,01 mg L ⁻¹

Usou-se o material de referência certificado (CRM) VKI Metal LL2, com valor nominal de 0,200 mg Fe L⁻¹, para **controle|controle da|de** qualidade com recuperação aparente de 101,9 % (média de 92 resultados de controle).

5.3 Métodos de cálculo

Os dados em replicado foram tratados pelo método das amplitudes. Para comparação, calcularam-se as estimativas de incerteza análise de variância (ANOVA) e ANOVA robusta (RANOVA) usando o software ROBAN versão 1.0.1 (Apêndice C3).

Na Secção 7 (abaixo) demonstram-se os métodos de cálculo usados. Os cálculos de amplitude realizam-se facilmente numa **folha de cálculo|planilha** padrão.

A ocorrência de erros sistemáticos na amostragem não são avaliados quantitativamente, mas a consistência dos resultados obtidos é utilizada como **controle|controle** qualitativo dos erros sistemáticos. Como exemplo, se o valor de ferro dissolvido obtido for superior a 0,1 mg L⁻¹ na mesma amostra que tem uma concentração de **oxigênio|oxigênio** acima de 0,1 mg L⁻¹, isto é indicativo de erros sistemáticos na amostragem e/ou no pré-tratamento. Da mesma forma o potencial redox e o teor de foram verificados para controlar os erros sistemáticos.

6 Resultados

Na Tabela A3.4 mostram-se os dados do estudo de validação (seis poços diferentes) usando cálculos de amplitude e na Tabela A3.7 mostram-se os cálculos em detalhe.

Tabela A3.4: Incerteza expandida relativa (%), fator de expansão|abrangência 2) da análise, amostragem e entre os alvos (entre os poços), obtidos durante a validação usando cálculos de amplitudes

Cálculos de amplitudes	Análises	Amostragem	Entre os alvos
Ferro dissolvido	1,8 %	10,5 %	70 %

As estimativas estatísticas obtidas usando ANOVA e RANOVA para comparação apresentam-se na Tabela A3.5.

Tabela A3.5: Incerteza expandida relativa (%), fator de expansão|abrangência 2) da análise, amostragem e entre os alvos (entre os poços), como recebido para o ferro dissolvido durante a validação usando os cálculos ANOVA e RANOVA.

Ferro dissolvido	Análises	Amostragem	Entre os alvos
ANOVA	1,6 %	9,6 %	70 %
RANOVA	1,8 %	9,9 %	72 %

As estimativas estatísticas obtidas com estatística das amplitudes durante o **controle**||**controle da**||**de** qualidade (seis campanhas de amostragem) apresentam-se na Tabela A3.5.

Tabela A3.6: Incertezas expandidas relativas (% , fator de expansão||**abrangência 2) da análise, amostragem e entre os alvos (entre as campanhas) obtidas durante o controle**||**controle da**||**de** qualidade usando cálculos de amplitudes.

	Análises	Amostragem	Entre os alvos¹
Ferro dissolvido	2,5 %	3,6 %	9,9 %

¹No **controle**||**controle de**||**da** qualidade, a variabilidade entre os alvos foi entre campanhas de amostragem–variação temporal para um poço.

Tabela A3.7: Resultados e cálculos de amplitudes para o estudo de validação, ferro dissolvido, dados básicos em negrito, símbolos apenas usados para descrever os cálculos (*T*: alvo, *S*: amostra, *A*: análise, *R*: diferenças absolutas)

Poço	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	R1	R2	R_{S+A}	Média
	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹	mg L⁻¹
99,474	0,815	0,834	0,912	0,893	0,019	0,019	0,078	0,86
99,468	1,8	1,83	1,94	1,93	0,030	0,010	0,12	1,88
99,469	1,69	1,68	1,79	1,77	0,010	0,020	0,095	1,73
99,916	2,62	2,61	2,83	2,84	0,010	0,010	0,22	2,73
99,327	1,66	1,63	1,58	1,59	0,030	0,010	0,06	1,62
99,371	1,52	1,53	1,47	1,50	0,010	0,030	0,04	1,51
				Média	0,018	0,017	0,102	1,719
							Desvio Padrão	0,604
Análise	$R_A = (\bar{R}_1 + \bar{R}_2)/2$		$R_A =$	0,017	$s_A = R_A/1,128$		$s_A =$	0,015
						0,89 %	$CV_A =$	0,89 %
Amostragem	$s_{S+A} = \bar{R}_{S+A}/1,128$		$s_{S+A} =$	0,091	$s_S = \sqrt{s_{S+A}^2 - \left(\frac{s_A}{\sqrt{2}}\right)^2}$		$s_S =$	0,090
							$CV_S =$	5,23 %
Entre os alvos			s_{T+S+A}	0,604	$s_T = \sqrt{s_{T+S+A}^2 - \left(\frac{s_{S+A}}{\sqrt{2}}\right)^2}$		$s_T =$	0,601
							$CV_T =$	32 %

Nenhuma das amostras de água subterrânea teve medições de **oxigênio||oxigênio** dissolvido superiores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, e os valores baixos de potencial redox (-110 mV a -200 mV) são consistentes com a ausência de **oxigênio||oxigênio** ($<0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e elevadas concentrações de ferro dissolvido ($0,92 \text{ mg L}^{-1}$ a $2,8 \text{ mg L}^{-1}$).

7 Comentários

Para o ferro dissolvido medido durante a validação obtiveram-se estimativas estatísticas apenas ligeiramente diferentes das obtidas com o simples cálculo de amplitudes com o uso dos cálculos de ANOVA e RANOVA.

Os valores estimados da incerteza analítica obtidos a partir da validação e do **controle||controle da||de qualidade** subsequente (isto é, 1,9 % e 2,5 %) são totalmente consistentes. A incerteza da amostragem foi menor quando a amostragem foi realizada em apenas um poço mas em diferentes campanhas bem como o **controle||controle da||de qualidade** (3,6 % a 3,8 %) do que no caso em que a amostragem se realiza em diferentes poços ao mesmo tempo durante a validação (10 % a 15 %). Também a incerteza entre os alvos em diferentes campanhas foi inferior à obtida na amostragem de diferentes poços.

Se for necessário um **controle||controle** contínuo da incerteza de amostragem, os dados de **controle||controle** poderiam ter sido **representados** em cartas de **controle||controle**, a fim de se obter um alerta prévio de incerteza excessiva (erros aleatórios) para cada campanha de amostragem.

O número de replicados (seis) neste estudo foi menor do que o utilizado na maioria dos casos pelo que se deve considerar o risco de uma diminuição da confiança nas estimativas de incerteza na avaliação dos resultados.

A contribuição da incerteza **do erro de justeza||tendência de medição** da amostragem apenas foi abordada através da avaliação da consistência das medições obtidas de diferentes parâmetros químicos interrelacionados (**oxigênio||oxigênio**, ferro dissolvido, redox) e a avaliação suportou a conclusão de que a amostragem e o pré-tratamento da amostra conseguiram evitar **erro de justeza||tendência de medição** resultantes do impacto do **oxigênio||oxigênio** e da obstrução do filtro.

8 Resumo

A incerteza de medição (% de incerteza com **fator de expansão||abrangência** 2) resume-se abaixo para o ferro dissolvido.

Os dados mostram que, o requisito da incerteza de medição expandida inferior a 20 %, pode ser cumprido para o ferro dissolvido (validação da amostragem) e que a incerteza de medição requerida foi na realidade alcançada durante a **monitorização||monitoramento** de rotina (**controle||controle** da qualidade da amostragem). Além disto, os dados mostram que se fosse necessária uma melhoria na **monitorização||monitoramento** da incerteza de amostragem, o ponto óbvio de melhoria seria o aumento do número de pontos de **monitorização||monitoramento** para o ferro dissolvido (incerteza entre os alvos dominante).

Ferro dissolvido em águas subterrâneas	Incerteza expandida, fator de expansão abrangência de 2			Variabilidade entre os alvos
	Amostragem	Análise	Medição	($k = 2$)
Validação	11 %	1,9 %	11 %	70 % ¹
Controle controle da de qualidade	3,6 %	2,5 %	4,4 %	9,9 % ²
¹ No estudo de validação, a variabilidade entre os alvos foi entre os poços ² No controle controle da de qualidade, a variabilidade entre os alvos foi entre campanhas de amostragem				

9 Agradecimentos

O trabalho apresentado foi apoiado pelo Nordic Innovation Centre, the Soil and Ground Water Contamination Committee of the Danish Council of Technical Sciences and Århus County, na Dinamarca. O trabalho de campo foi realizado por Mogens Wium, GEO.

Exemplo A4: Vitamina A em papa de bebê com frutas e cereais moídos

Mensuranda Mensurando				Estimativa da Incerteza		
Analito/ Técnica	Unidade	Setor/ Matriz	Alvo de Amostragem	Objetivo	Design	Estatística
Vitamina A (como retinol / HPLC)	$\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ em pó	Alimentação / Papa em pó para bebê, com fruta	lote produzido	Incerteza de medição total	Método dos duplicados empírico	ANOVA unidirecional em unidades de concentração

1 Âmbito||Escopo

O **âmbito||escopo** é estimar a incerteza de medição e as contribuições da amostragem e da análise. As estimativas são baseadas em amostras de um tipo de papa de bebê - retiradas de 10 lotes diferentes - usando um protocolo de amostragem de **colheita||coleta** de amostras em duplicado, de cada lote.

2 Cenário e alvo de amostragem

Na produção de papa de bebê (infantil), a vitamina A (retinol) é adicionada numa pré-mistura (em conjunto com vitamina D e vitamina C). A pré-mistura é um ingrediente minoritário. Todos os ingredientes são misturados cuidadosamente antes da distribuição para as embalagens. Análises prévias mostraram uma variação superior ao esperado no resultado analítico entre embalagens. Considera-se aceitável uma incerteza de medição de 20 % - 30 %. Colocou-se a questão se a variação se deve principalmente à incerteza analítica ou à incerteza de amostragem. Uma das teorias sugere que a vitamina está localmente mal distribuída dentro da embalagem e, por isso, conduz a uma incerteza analítica mais elevada nos casos em que a toma de ensaio é demasiado pequena (por exemplo, (3 g -5 g).ⁱ Uma explicação possível para a heterogeneidade deve-se ao fato de a pré-mistura de vitaminas se aglomerar em pequenos pontos críticos devido a interações eletrostáticas com as partículas de fruta na papa em pó. Os produtores recomendam uma quantidade de porção para ensaio de 40 g -50 g, sempre que se analisa a vitamina A, D e C em papa em pó para bebê.

Para comparar a concentração da vitamina A medida com valores tabelados e valores limite de regulamentos europeus, é desejável conhecer a estimativa da incerteza de medição. Para determinar a componente aleatória da incerteza de medição, selecionou-se uma abordagem empírica usando o método dos duplicados (ver Secção 9.4.2). Para estimar a componente sistemática, efetuou-se uma comparação com o valor de referência.

3 Protocolo de amostragem

Normalmente aplica-se a abordagem da amostragem pontual, na qual se utiliza apenas uma amostra (uma embalagem) de um lote como uma amostra de triagem, comparando o seu teor com os valores tabelados e limites legais.

Validação - Neste estudo são **colhidas||coletadas** duas amostras de cada um dos 10 lotes diferentes de *um tipo* de papa em pó para bebê (isto é, 10 alvos da amostragem). Cada amostra corresponde a uma embalagem de, aproximadamente, 400 g em pó.

ⁱ EN-12823-1 "Alimentos - determinação da vitamina A por HPLC" indica uma amostra para ensaio de aproximadamente 2 g -10 g.

Controle||Controle da||de qualidade - O **controle||controle da||de qualidade** (CQ) da amostragem dos diferentes tipos de papa de bebê realiza-se por **colheita||coleta** de duas amostras de cada um dos oito lotes de *diferentes* tipos de papa de bebê (isto é, oito alvos da amostragem). Todos os tipos de papa contêm fruta para além de cereais moídos.

Para garantir a qualidade do produto em cada embalagem até ao momento de “consumir antes da data” da papa em pó, o produtor embala o produto num saco hermético e protegido da luz. Considera-se, portanto, que a degradação da vitamina A é desprezável durante o prazo de validade normal. A amostragem para a validação realizou-se no local de produção. Para o CQ, as amostras foram adquiridas em parte, no local de produção e em parte, nos revendedores. Quando as amostras foram **colhidas||coletadas** nos revendedores, teve-se o cuidado de, para além da **colheita||coleta** de duas amostras (de cada produto) nos diferentes revendedores, garantir que as amostras tivessem a mesma marcação de lote. Isto é importante para evitar acrescentar variações entre lotes à suposta incerteza de amostragem, já que o protocolo de amostragem específica neste caso, a amostragem de um lote específico.

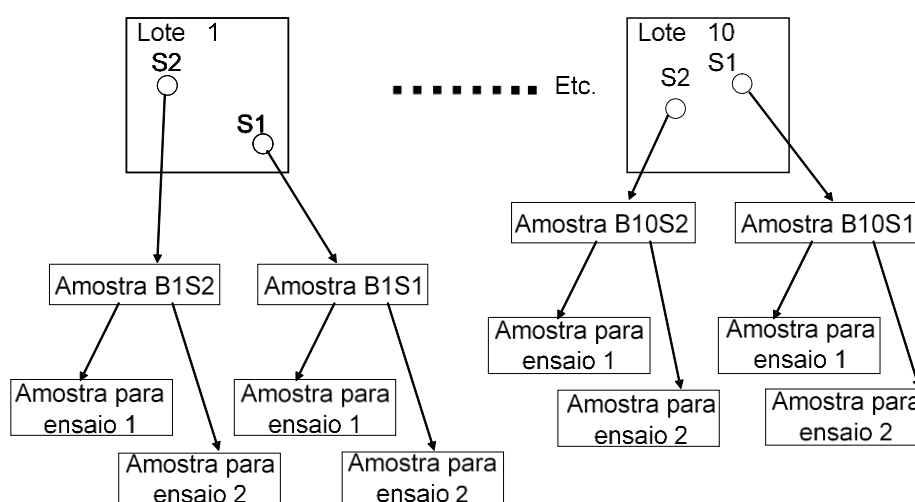
4 Design do estudo - abordagem empírica

Selecionou-se uma abordagem empírica (“top-down”) - método dos duplicados, para se obter estimativas da componente aleatória da incerteza de amostragem. Realizou-se a validação num tipo de papa de bebê que contém frutas e cereais moídos. Na amostragem para o CQ, ensaiaram-se diferentes produtos de papa de bebê (todos contendo frutas e cereais moídos) para verificar se a estimativa da incerteza de medição do estudo de validação é adequada para os diferentes tipos de papa de bebê que contêm frutas e cereais moídos.

4.1 Validação

As amostras são **colhidas||coletadas** na linha de produção (logo após a operação de enchimento das embalagens) em intervalos de tempo aleatórios. Duas amostras (duas embalagens, cada uma com aproximadamente 400 g) são **colhidas||coletadas** em cada uma das 10 unidades de produção (lotes) de um tipo de papa em pó para bebê.

Figura A4.1: Amostragem para validação. São retiradas duas amostras em cada uma das 10 unidades de produção / lotes do mesmo tipo de papa de bebê

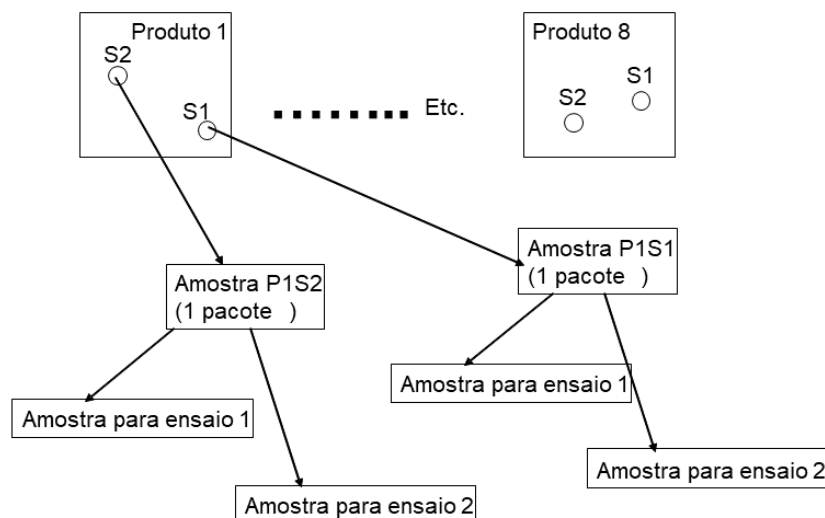


4.2 Controlo da Qualidade

Para o **controlo||controle da||de qualidade** (QC), são **colhidas||coletadas** duas amostras de um lote, em cada um dos oito tipos diferentes de papa de bebê, contendo frutas e cereais

moídos. As papas são produtos de três produtores diferentes. As amostras (com exceção de dois tipos de papa) foram fornecidas por dois dos produtores. O restante foi comprado num dos revendedores.

Figura A4.2: Amostragem para QC. São retiradas duas amostras de um lote de cada um dos oito tipos diferentes de papa de bebê



5 Amostragem e análise no laboratório

O trabalho analítico foi realizado pelo “The National Institute of Nutrition and Seafood Research” (NIFES). O laboratório é acreditado de acordo com a EN ISO/IEC 17025.

O laboratório participa em Testes de **Aptidão||Proficiência** Laboratoriais (FAPAS e Bipea) com bons resultados (no período de 2000-2005, $|Z\text{-score}| < 1$). O método foi validado usando um material de referência certificado (CRM). Os dados referentes ao desempenho do laboratório apresentam-se na Tabela A 4.1.

Tabela A4.1: Métodos e dados de desempenho do controle||controle da||de – análises laboratoriais

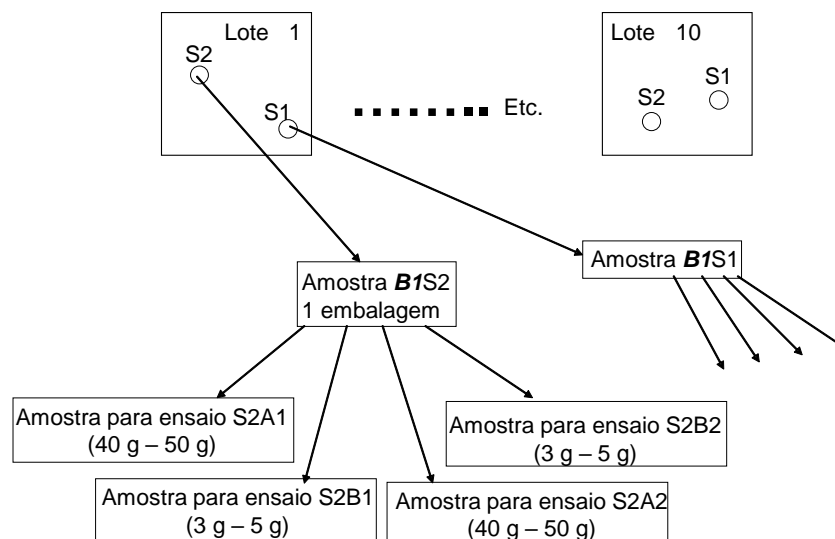
Parâmetros	Vitamina A – determinada como retinol
Método	HPLC – coluna de fase normal – detecção UV
Repetibilidade	2RSD (%) = 6
Reprodutibilidade intralaboratorial	2RSD (%) = 8
Incerteza de medição	14 % (para 95 % intervalo de confiança)
Recuperação	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Adição de padrão no laboratório: 90 % –110 % ➤ Com base em testes de aptidão proficiência (no período de 1999 - 2005) com diferentes matrizes: 88 % - 113 %, recuperação média de 100,5 %.
Limite de quantificação (LOQ)	0,14 mg kg ⁻¹
CRM usado	NIST 2383 – alimentos para bebê (composição mista)
➤ CRM – nível certificado	(0,80 ±0,15) mg kg ⁻¹ (95 % intervalo de confiança)

Parâmetros	Vitamina A – determinada como retinol
➤ CRM – valor analisado	$(0,77 \pm 0,14) \text{ mg kg}^{-1}$ ($n=28$, 95 % intervalo de confiança)

5.1 Amostragem secundária

Foi usado um divisor mecânico (Retsch) para dividir as amostras. Para cada uma das amostras primárias, procedeu-se à **colheita**||**coleta** de quatro amostras para ensaio: duas porções de aproximadamente 3 g - 5 g e duas porções de aproximadamente 40 g - 50 g.

Figura A4.3 Divisão da amostra primária em quatro amostras de ensaio



5.2 Análises

O método analítico baseia-se EN 12823-1 (Alimentos – Determinação da vitamina A por HPLC – Parte 1: Medição de all-trans-retinol e 13-cis-retinol). O retinol é saponificado pelo uso de hidróxido de potássio etanólico contendo antioxidantes. A vitamina A é extraída com hexano. A análise realiza-se por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com um detector de UV.

Na validação, para cada uma das amostras primárias, realizam-se duas análises nas amostras de ensaio de 40 g - 50 g e duas análises nas amostras para ensaio de 3 g - 5g. Como CQ, realizaram-se duas análises nas amostras para ensaio de 40 g - 50 g. Em cada amostra para ensaio, apenas se realizou uma determinação analítica (sem duplicados analíticos).

6 Informação do produtor

Os dados para estimar o “valor certificado” da vitamina A na papa de bebé são fornecidos pelo produtor (Nestlé) do produto escolhido para a validação, ver Tabela A4.2.

Tabela A4.2: Dados do produto fornecidos pelo produtor

Produto	Papa de aveia com banana e damasco (Nestlé)
Peso do lote, incluindo a pré-mistura (1 lote = 2 recipientes de mistura)	1092 kg
Peso da pré-mistura de vitaminas adicionada no lote	1,228 kg
Vitamina A na pré-mistura (dados do Certificado de Análise)	9016 IU g ⁻¹ = 2705 µg g ⁻¹ (retinol)
Vitamina A adicionada ao lote	304 µg 100 g ⁻¹ (retinol)
Vitamina A nos ingredientes de acordo com as especificações do produto	45 µg 100 g ⁻¹ (retinol)
“Valor verdadeiro” estimado da vitamina A	349 µg 100 g ⁻¹ (retinol)
Vitamina A declarada como	Retinol – (soma de trans- e cis - retinol)

7 Resultados

Amostra para ensaio 40 g – papa de bebê

Tabela A4.3: Dados de validação - do mesmo produto, resultados apresentados em µg 100 g⁻¹ em pó

Lote	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S1 e S2: Amostras primárias dos locais de amostragem 1 e 2 de um lote de produção

A1 e A2: Análises de amostras para ensaio em duplicado de uma amostra primária S

Valor médio analisado (amostra para ensaio 40 g): 348 µg 100 g⁻¹

Amostra para ensaio de 4 g – papa de bebé

Tabela A4.4: Dados de validação - mesmo produto, resultados apresentados em $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ em pó

Lote	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
B1	400	491	323	355
B2	413	159	392	434
B3	315	391	252	454
B4	223	220	357	469
B5	462	343	262	293
B6	353	265	305	456
B7	298	234	152	323
B8	425	263	417	353
B9	622	189	291	272
B10	292	397	142	568

S1 e S2: Amostras primárias dos locais de amostragem 1 e 2 de um lote de produção

B1 e B2: Análises de amostras para ensaio em duplicado de uma amostra primária S

Valor médio analisado (amostra para ensaio 4 g): $341 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$

7.1 Cálculos

O cálculo da ANOVA pode ser realizado usando as ferramentas disponíveis no Excel, Minitab, SPSS etc. Neste estudo, os cálculos são realizados numa **folha de cálculo**||**planilha** de Excel e os detalhes apresentam-se na Secção 11 - Cálculos da ANOVA.

Cálculo da incerteza das análises, ANOVA unidirecional, amostra para ensaio 40 g

Tabela A4.5: Resultados dos cálculos da ANOVA - incerteza das análises - soma dos quadrados das diferenças, dentro dos grupos (erro SS). Para detalhes, ver Secção A4.11

SS_{E-Anal} ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Graus de Liberdade (df)	Variância $= SS_{E-Anal}/df$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Desvio Padrão, SD_{anal} $= \sqrt{(SS_{EAnal})/df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Desvio padrão relativo $RSD_{anal}(\%)$ $= (SD/\bar{X}_a) \times 100 \%$
16595	20	829,75	28,805	8,28

Cálculo da incerteza da amostragem, ANOVA unidirecional, amostra para ensaio de 4g

Tabela A4.6: Resultados dos cálculos da ANOVA - incerteza de amostragem - soma dos quadrados das diferenças. Para detalhes, ver Secção A4.11

SS_s ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Graus de Liberdade (df)	Variância $V_{amost} =$ $(SS_s/df_s - SSE_{Anal}/df_A)/2$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Desvio padrão, $SD_{amost} = \sqrt{V_{amost}}$ $= (\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})$	Desvio padrão relativo $RSD_{amost}(\%) =$ $(SD/\bar{X}_s \times 100\%)$
14231	10	296,7	17,22	4,95

Cálculo da incerteza de medição - amostra para ensaio de 40 g

O valor RSD (%) no cálculo da ANOVA pode ser usado como uma estimativa da incerteza padrão u (%). O laboratório estimou a incerteza padrão analítica em 7 %, o que é inferior à componente analítica aleatória para este tipo de amostra de 8,28 %. O valor mais elevado destes dois usa-se nos cálculos. Combinando os valores RSD das Tabelas A4.5 e A4.6 com a Equação 1, os resultados podem ser escritos como na Tabela A4.7.

$$u_{meas} = \sqrt{(u_{amost})^2 + (u_{anal})^2} \quad (\text{Equação A1})$$

Tabela A4.7: Incerteza de medição - amostra para ensaio de 40 g

Incerteza de medição, cálculos ANOVA - amostras para ensaio de 40 g			
	Amostragem	Analítico	Total
Incerteza u (%)	4,95	8,28	9,7
Incerteza Expandida U (%) = $2 \times u$ Fator de expansão abrangência de 2 (isto é, 95 % de confiança)	9,9	17	20

Cálculo da incerteza das análises, ANOVA unidirecional, amostra para ensaio de 4 g

Usaram-se os mesmos cálculos para a amostra para ensaio de 40 g (ver Tabela A4.14, na Secção 11 deste exemplo).

Tabela A4.8: Resultados dos cálculos da ANOVA - incerteza das análises, amostra para ensaio de 4 g - soma dos quadrados das diferenças, dentro dos grupos (erro SS)

SS_E ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Graus de Liberdade (df) ($N \times 2 - N$) = 20	Variância $= SS_E / df$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Desvio Padrão, SD_{anal} $= \sqrt{SS_E / df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Desvio Padrão relativo RSD_{anal} (%) ($SD / \bar{X}_a * 100\%$)
312206,5	20	15610,325	124,9413	36,6800

Cálculo da incerteza da amostragem, ANOVA unidirecional, amostra para ensaio de 4g**Tabela A4.9: Resultados dos cálculos da ANOVA - incerteza de amostragem, amostra para ensaio de 4 g - soma dos quadrados das diferenças**

SS_s ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Graus de Liberdade (df)	Variância $V_{amost} =$ ($SS_s / df_s -$ SS_E_{Anal} / df_A) / 2 ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Desvio Padrão, SD_{amost} $= \sqrt{V_{amost}}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Desvio Padrão relativo RSD_{amost} (%) ($SD / \bar{X}_s * 100\%$)
102860,25	10	-2662,15	$\sqrt{-2662,15}$	Definido como zero convencionalmente

			Definido como zero	
--	--	--	--------------------	--

Usaram-se os mesmos cálculos para a amostra para ensaio de 40 g (Tabela A4.15, Secção 11 deste exemplo).

O valor negativo do V_{amost} na Tabela A4.9 indica que SD_{amost} é menor quando comparado com o valor calculado de SD_{anal} . Assim, as estimativas de SD_{anal} e de SD_{amost} usando a ANOVA robusta confirmam o desvio padrão de amostragem menor; A ANOVA robusta estima $u_{amost}(\%) = 6,9 \%$ e $u_{Anal}(\%) = 30 \%$.

Como o procedimento de amostragem é idêntico nos ensaios com amostras para ensaio de 40g e 4 g (e a incerteza de amostragem, porém, deve ser a mesma) usa-se como estimativa o valor de $RSD_{amost}(\%) = 5 \%$, ($\approx 4,95$ ver Tabela A4.7).

Cálculo da incerteza de medição - amostra para ensaio de 4 g

Utilizando o valor calculado de $RSD(\%)$ nas Tabelas A4.5 e A4.6 como uma estimativa da incerteza de medição e combinando-as de acordo com a Equação A1, os resultados podem ser apresentados da seguinte forma (Tabela A4.10).

Tabela A4.10: Incerteza de medição - amostra para ensaio de 4 g

Incerteza de medição, calculos ANOVA – amostra para ensaio de 4 g			
	*Amostragem	Analítica	Medição
Incerteza combinada $u(\%)$	5	36,7	37
Incerteza expandida $U(\%) = 2 \times u$ Com fator de expansão abrangência 2 (com 95 % de confiança)	10	73,4	74

* O valor de $u(\%)$ obtém-se dos cálculos das amostras para ensaio de 40 g

7.2 Efeito do tamanho da amostra para ensaio na incerteza de medição

A papa em pó para bebé parece ser **homogênea**||**homogênea** e, portanto espera-se uma baixa incerteza de medição (u). No entanto, as análises do pó indicaram uma u surpreendentemente grande ao usar um tamanho de amostra para ensaio de 4 g (a norma CEN EN-12823-1 indica uma amostra para ensaio de aproximadamente 2 g a 10 g). Os produtores recomendam o uso de uma amostra para ensaio de 40 g a 50 g.

Os testes de validação apresentaram os seguintes resultados.

Tabela A4.11: Comparação da incerteza de medição– amostras para ensaio de 40 g e 4 g

Tamanho da amostra para ensaio	Incerteza de medição (u_{meas})	Incerteza expandida (U_{meas})
40 g de amostra para ensaio	9,7 %	20 %
4 g de amostra para ensaio	37 %	74 %

Pode-se concluir que $u_{40g} \ll u_{4g}$. Considera-se aceitável uma U_{meas} de aproximadamente 20 %, usando o critério do fabricante de 20 % –30 %, enquanto que se considera muito elevada a U_{meas} de 74 % tendo em conta a matriz e as condições de produção deste tipo de produto.

Portanto, pode-se concluir que uma amostra para ensaio de 4 g não é “adequada ao uso pretendido” quando se analisa a vitamina A (retinol) na papa em pó para bebé contendo cereais moídos e frutas. Recomenda-se o uso de 40 g -50 g para a toma da amostra para ensaio. Isto, também, suporta a teoria de que a vitamina está distribuída de forma desigual no produto, com possíveis “pontos críticos” localizados devido a interações eletrostáticas

7.3 Controlo||Controle da||de da Qualidade

De acordo com a Secção 13.2.2 deste Guia, a principal ferramenta no **controlo||controle da||de** qualidade é a replicação. Para tal tomam-se duas amostras (devidamente aleatórias) em cada um dos alvos pelo método dos duplicados inserido no protocolo de amostragem. Cada uma das amostras apenas é analisada uma vez e calcula-se a diferença entre os resultados $D = |x_1 - x_2|$. Neste estudo, cada amostra foi analisada duas vezes, mas as comparações foram feitas entre uma análise de cada amostra (conjunto duplo). No estudo de **controlo||controle da||de qualidade**, foram utilizadas, porções para ensaio de 40 g. De acordo com as especificações, os produtos contêm diferentes quantidades de vitamina A.

Tabela A4.12: Dados de controlo||controle da||de qualidade para porções para ensaio de 40 g de diferentes produtos, $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ de pó.

Produto	Produtor	Ingredientes da papa em pó	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
P1	1	Aveia, arroz e pêra	322	319	350	375
P2	1	Aveia, centeio, arroz e pêra	332	317	358	393
P3	1	Trigo, banana e maçã	443	430	461	388
P4	1	Trigo e maçã	318	383	390	334
P5	2	Aveia, arroz e banana	252	219	265	227
P6	2	Trigo e maçã	274	239	233	217
P7	2	Aveia, arroz e maçã	206	225	198	195
P8	3	Trigo, espelta, aveia e maçã (produto orgânico)	392	335	375	416

S1 e S2: Amostras primárias (amostras de laboratório) dos locais de amostragem 1 e 2 de um lote para cada produto.

A1 e A2: Análises em duas amostras para ensaio de cada uma das amostras de laboratório

Controlo||controle da||de da qualidade – Cálculos e carta de controlo||controle

As incertezas validadas de amostragem e análise são u_{amos} e u_{anal} , respetivamente. A construção da carta de **controlo||controle** descreve-se na Secção 13.2. No caso da papa em pó para bebé (amostra para ensaio de 40 g), podem ser realizados os seguintes cálculos:

$$\text{Limite de aviso: } WL = 2,83 \times \sqrt{u_{anal}^2 + u_{amos}^2} = 2,83 \times \sqrt{(4,95^2 + 8,28^2)} \% = 27 \%$$

$$\text{Limite de controlo: } AL = 3,69 \times \sqrt{(4,95^2 + 8,28^2)} \% = 36 \%$$

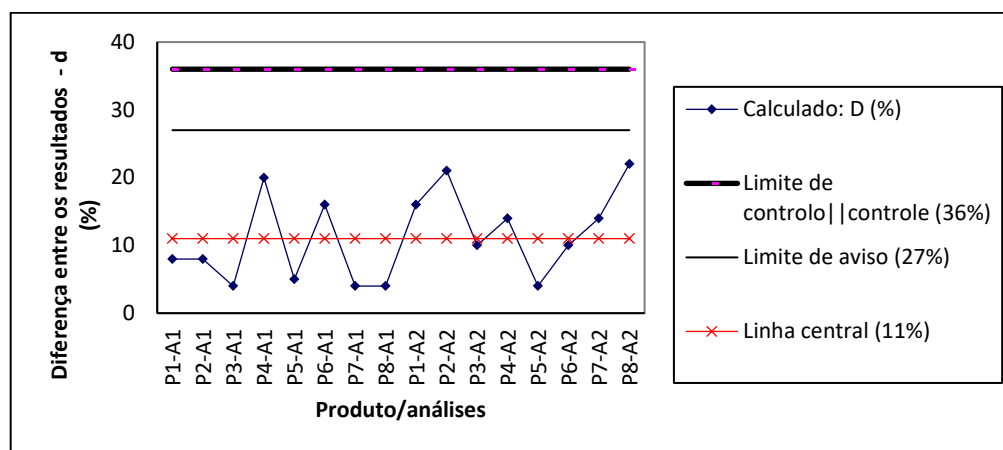
$$\text{Linha central: } CL = 1,128 \times \sqrt{(4,95^2 + 8,28^2)} \% = 11 \%$$

O valores de D (%) calculados da Tabela A4.13 podem ser comparados diretamente com o limite de controlo, ou serem apresentados numa carta de controlo, consulte Figura A4.4.

Tabela A4.13: Controlo||controle da||de qualidade: cálculo das diferenças D e D (%) – entre amostras de um mesmo lote ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ pó)

Produto	Análises	Amostra S1 X_{S1}	Amostra S2 X_{S2}	D $= x_{S1} - x_{S2} $	\bar{x}	$D(\%) = \left(\frac{D}{\bar{x}}\right) * 100$
P1	A1	322	350	28	336	8
P2		332	358	26	345	8
P3		443	461	18	452	4
P4		318	390	72	354	20
P5		252	265	13	259	5
P6		274	233	41	254	16
P7		206	198	8	202	4
P8		392	375	17	384	4
P1	A2	319	375	56	347	16
P2		317	393	76	355	21
P3		430	388	42	409	10
P4		383	334	49	359	14
P5		219	227	8	223	4
P6		239	217	22	228	10
P7		225	195	30	210	14
P8		335	416	81	376	22

Figura A4.4: Carta de controlo|controle: Análise do controlo|controle da qualidade da vitamina A em papa de bebé contendo cereais e frutas



A Carta de **controlo|controle** da Figura A4.4 mostra que, quando se **colhem|coletam** amostras em duplicado do mesmo lote, a diferença entre os resultados analíticos D (%) é menor que o limite de **controlo|controle**. Todas as diferenças calculadas são menores que o limite de aviso de 27 %.

A incerteza de medição determinada na etapa de validação é, portanto, considerada adequada para o **controlo|controle da|de** qualidade da amostragem de papa de bebé contendo cereais moídos e frutas.

Se o procedimento normal é analisar uma amostra de cada lote, recomenda-se realizar a **colheita|coleta** de amostras em duplicado do mesmo lote, em pelo menos um em dez dos lotes amostrados.

Incerteza de medição

Incerteza de amostragem

Dos cálculos do estudo de validação obteve-se uma incerteza de amostragem expandida U_{amost} (%) = 10 % (amostra para ensaio de 40 g - ver Tabela A4.7). A incerteza calculada não inclui as contribuições da incerteza devido a diferenças "entre os protocolos" e "entre os técnicos de amostragem".

Incerteza analítica

A partir dos cálculos do estudo de validação obtém-se uma incerteza de medição expandida das análises (U_{amost}) de 17 % - amostras para ensaio de 40 g. O laboratório apresenta a sua estimativa da incerteza analítica (ver Tabela A4.1): $2 \times RSD_{inlab}$ (%) = 14 %. O valor de $2 \times RSD_{inlab}$ (%) é usado como uma estimativa do U_{anal} no laboratório. O valor da incerteza U_{anal} obtido no estudo de validação estava no mesmo nível, mas ainda um pouco superior à U_{anal} apresentada pelo laboratório.

O material de referência certificado (CRM) usado é o 2383 (NIST) - composto de alimento para bebé. O CRM é uma mistura de diferentes alimentos de origem vegetal e animal - e a incerteza obtida a partir da análise do CRM pode não ser idêntica à encontrada ao analisar a papa em pó para bebé. Os dados de laboratório para o CRM 2383 estão incluídos na Tabela abaixo.

CRM2383	Valor Médio mg kg ⁻¹	U (%) _{95 %}	Erro de justeza tendência de medição do Laboratório (%)
Certificado	0,80 ± 0,15	18,8	-
Analísado	0,77 ± 0,14	18,2	- 3,75

A incerteza de medição e o **erro de justeza||tendência de medição** obtidos com o CRM podem ser usados na incerteza de medição analítica (como no NordTest UFS Guide, Exemplo 2), mas como a matriz no estudo de validação é diferente da do CRM usado, optou-se por não a incluir neste estudo.

Incerteza total de medição

Dos cálculos do estudo de validação resultou uma incerteza de medição expandida U_{meas} (%) = 20 % (amostra para ensaio de 40 g - ver Tabela A4.7).

Erro de justeza||tendência de medição sistemático||sistemática

O laboratório apresenta uma recuperação de 90 % - 110 %. Esta recuperação baseia-se em ensaios de **aptidão||proficiência** laboratoriais de 1999 - 2005: 88 % - 113 %. Os resultados nos PT indicam ausência (ou muito **reduzido||reduzida**) **erro de justeza||tendência de medição sistemático||sistemática**. O valor médio das análises no laboratório do CRM 2383 é de 96,3 % do valor certificado - o que indica um pequeno **erro de justeza||tendência de medição** (-3,7 %). Como a matriz do “composto de comida para bebê” do CRM é diferente da papa de bebê, e o método analítico inclui uma extração, o **erro de justeza||tendência de medição** obtido ao analisar o MRC pode não ser representativo para as análises de papa de bebê.

No estudo de validação, obteve-se um valor médio para o retinol de 348 µg 100 g⁻¹ (ao usar uma amostra para ensaio de 40 g). De acordo com os dados fornecidos pelo produtor (ver Tabela A4.2), o “valor real” para o retinol é de 349 µg 100 g⁻¹ de papa em pó para bebê. Isto equivale a uma recuperação de 99,7 % do “valor verdadeiro”. Isto indica que o erro sistemático devido à amostragem e análise é pequeno e pode ser desprezado ao analisar a papa em pó para bebê, contendo cereais e frutas moídos - na condição de que o tamanho da amostra para ensaio é de 40 g - 50 g.

8 Comentários

Quando se usa uma amostra para ensaio de aproximadamente 40 g, a concentração de retinol C em papa em pó para bebê contendo cereais moídos e frutas deve ser apresentada com a incerteza de medição expandida, isto é, $C \pm 20$ % do valor medido C (para um nível de confiança de aproximadamente 95 %).

Quando se analisa papa em pó para bebês, contendo cereais moídos e frutas, recomenda-se a utilização de uma amostra para ensaio relativamente grande de aproximadamente 40 g - 50 g e não apenas de 2 g a 10 g, conforme indicado no método oficial do CEN (EN 12823 1). Como a incerteza analítica (na amostra para ensaio de 40 g) foi superior à incerteza analítica usual do laboratório, pode-se considerar o uso de amostras de tamanhos superiores a 40 g.

9 Resumo

Incerteza de medição para amostras para ensaio de 40 g				Amostra
	Amostragem	Análítica	Total	Variação típica “entre os alvos” RSD _B (%) dos valores médios de análises dos lotes nos ensaios de validação (ver TabelaA4.15)
Incerteza-padrão u (%) = RSD (%)	4,95	8,3	9,7	8,2
#Incerteza expandida U (%) = $2 \times u$	9,9	16,6	19,4	16,4

Com um **fator de expansão|abrangência** 2 (i.e. com aproximadamente 95 % de nível de confiança)

10 Agradecimentos

Agradecemos à Nestlé (Noruega) pela sua cooperação entusiástica e também, por fornecer dados e amostras para o projeto (estudo de validação e **controle|controle da|de** qualidade). Agradecemos à Smaafolk - Tine Norske Meierier por gentilmente nos oferecer amostras para o estudo de **controle|controle da|de** qualidade. Agradecemos ao Institute and Seafood Research (NIFES) pela contribuição analítica (análises e informações sobre o sistema de garantia da qualidade (QA) do laboratório). O estudo foi realizado com apoio financeiro do Nordic Innovation Center e da Norwegian Food Safety Authority.

11 Cálculos ANOVA, vitamina A em papas em pó para bebê - detalhes

Cálculo da incerteza das análises, ANOVA unidirecional, amostra para ensaio de 40 g

Tabela A4.14 – Cálculos ANOVA – incertezas das análises – soma dos quadrados da diferenças, dentro dos grupos (Erro SS)

Amostra	Análises ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)		Valor médio – cada amostra ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Quadrado das diferenças - dentro dos grupos ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²
	A1 = x_{i1} = x_{i1}	A2 = x_{i2} = x_{i2}	$\bar{x}_i = (x_{i1} - x_{i2})/2$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
B1-S1	402	325	363,5	B1-S1
B2-S1	382	319	350,5	B2-S1
B3-S1	332	291	311,5	B3-S1
B4-S1	280	278	279	B4-S1
B5-S1	370	409	389,5	B5-S1
B6-S1	344	318	331	B6-S1
B7-S1	297	333	315	B7-S1
B8-S1	336	320	328	B8-S1
B9-S1	372	353	362,5	B9-S1
B10-S1	407	361	384	B10-S1
B1-S2	361	351	356	B1-S2
B2-S2	349	362	355,5	B2-S2
B3-S2	397	348	372,5	B3-S2
B4-S2	358	321	339,5	B4-S2
B5-S2	378	460	419	B5-S2
B6-S2	381	392	386,5	B6-S2
B7-S2	341	315	328	B7-S2
B8-S2	292	306	299	B8-S2
B9-S2	332	337	334,5	B9-S2
B10-S2	322	382	352	B10-S2
Valor médio das medições: $\bar{X}_a = \frac{1}{20} \times \sum_{i=1}^{20} \bar{x}_i = 347,85 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$			² Erro SS (SS_E): $= \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{X}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{X}_i)^2] = \sum_{i=1}^{20} 2 \times (x_i - \bar{X}_i)^2$	
SS_E ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Graus de liberdade (df) ($N \times 2 - N$) = 20	Variância = SS_E/df ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Desvio padrão, $SD_{anal} = \sqrt{SS_E/df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	SS_E ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²
16595	20	829,75	28,80538	8,280978

Notas na Tabela A4.14.

1. Cálculo de Erro SS – neste caso, analisaram-se duas amostras para ensaio por cada amostra de laboratório, portanto:

$$(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 = (x_{i2} - \bar{x}_i)^2 \Rightarrow SS_E = \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = 2 \sum_{i=1}^{20} (x_{i1} - \bar{x}_i)^2$$

Se o número de amostras analisadas for superior a dois, os quadrados das diferenças não são iguais e realiza-se o cálculo

$$\text{por: } SS_E = \sum_{i=1}^{20} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

2. $df = (N \times n - N) = (20 \times 2 - 20) = 20$ onde N é o número de amostras e n é o número de amostras para ensaio analisadas de cada lote..

Cálculo da incerteza da amostragem, ANOVA unidirecional, amostra para ensaio de 40 g ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ pó)

Tabela A4.15: Cálculos ANOVA - incerteza de amostragem - soma dos quadrados das diferenças

$S1A1 = x_{i1}$	$S1A2 = x_{i2}$	$S2A1 = x_{i3}$	$S2A2 = x_{i4}$	\bar{x}_i	$\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$	$\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$
402	325	361	351	359,75	14,0625	14,0625
382	319	349	362	353	6,25	6,25
332	291	397	348	342	930,25	930,25
280	278	358	321	309,25	915,0625	915,0625
370	409	378	460	404,25	217,5625	217,5625
344	318	381	392	358,75	770,0625	770,0625
297	333	341	315	321,5	42,25	42,25
336	320	292	306	313,5	210,25	210,25
372	353	332	337	348,5	196	196
407	361	322	382	368	256	256
$SS_{amost} = \sum_{i=1}^{10} \left[\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 \right]$ $= \sum_{i=1}^{10} \left[2 \times \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + 2 \times \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 \right] = 14231$						
Valor médio de todas as medições $\bar{x} = 347,85$				$RSD_{amost} (\%) = (SD_{amost}/\bar{x}) \times 100 \% = 4,95 \%$		
$SSE_{Anal} = 16595$ (ver Tabela A4.14)				$df_s = 10$ (ver nota da Tabela) $df_A = 20$ (ver Tabela A4.14)		
Variância $V_{amost} = \left(\frac{SS_S}{df_s} - \frac{SS_A}{df_{SA}}\right) / 2 =$ $= (14231/10 - 16595/20) / 2 = 296,675$				$SD_{amost} = \sqrt{V_{amost}} = 17,224$		

Notas na Tabela A4.15..

1. A diferença d entre o valor médio \bar{x} dos dois valores $\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}\right)$ e $\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2}\right)$ para cada um dos valores, é idêntica.

A expressão pode portanto ser escrita como $SS_{Amost} = \sum_{i=1}^{10} 4 \times d_i^2 = \sum_{i=1}^{10} 4 \times \left[\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2\right]$

2. $df_s = (NB \times n - NB) = (10 \times 2 - 10)$ onde NB é o número de lotes e n é o número de amostras primárias (= amostras laboratoriais) analisadas para cada lote.

Exemplo A5: Enzima em rações para frangos

Mensuranda Mensurando				Estimativa de incerteza		
Analito/ Técnica	Unidade ¹	Setor/ Matriz	Alvo de amostragem	Objetivo	Design	Estatística
Enzima/ HPLC	% m/m (isto é, fração massica)	Alimentos & Rações/ Ração para frangos	Saco de 25 kg	Incerteza Total (elos fracos na cadeia de medição)	Modelo de acordo com a teoria de amostragem (de Gy)	Somatório das variâncias das componentes em unidades relativas

¹ Incluir a base de apresentação dos resultados

1 Âmbito||Escopo

O **âmbito||escopo** é estimar a incerteza de amostragem com um protocolo de amostragem estabelecido, aplicando a teoria de amostragem de Gy (Secção 10.2). O analito é um ingrediente enzimático adicionado à ração. A teoria da amostragem fornece estimativas realistas apenas se todas as operações de amostragem e de separação de amostras forem realizadas obedecendo às regras de correta amostragem; assume-se neste exemplo que não existem erros grosseiros e que “erros de amostragem incorretos” são desprezáveis.

2 Cenário e alvo de amostragem

Um produto enzimático é usado como aditivo na ração para frangos (densidade = 0,67 g cm⁻³). A concentração nominal da enzima é de 0,05 % m/m. O pó da enzima tem uma densidade de 1,08 g cm⁻³. Os pós são cuidadosamente misturados. A distribuição de tamanho das partículas da enzima era conhecida e estimou-se que o tamanho de partícula característico era $d = 1,00$ mm e o fator de tamanho era $g = 0,5$. O objetivo deste exercício é estimar a incerteza total do protocolo (isto é, como erro fundamental de amostragem, Secção 10.2.7 e Figura 4) usado para estimar o conteúdo médio em cada saco de 25 kg utilizado para enviar o produto aos clientes.

3 Design de estudo, usando a abordagem da modelação (‘bottom-up’)

Constrói-se um modelo com base na teoria da amostragem, como descrito na Secção 10.2. Mediram-se os parâmetros diretamente ou estimaram-se, e assume-se tratar-se de valores únicos e constantes dentro e entre cada saco.

4 Amostragem e análise no laboratório

Para estimar a concentração real da enzima no alvo de amostragem, identificado como um saco de 25 kg, retira-se uma amostra primária de 500 g.

O material da amostra primária é moído a granulometria < 0,5 mm. Em seguida, extrai-se a enzima numa toma de ensaio de 2 g usando um solvente adequado e a determinação da concentração realiza-se por cromatografia líquida. O desvio padrão relativo da medição cromatográfica, estimado a partir dos dados de **controle||controle da||de** qualidade do laboratório, é de 5 %.

5 Resultados

Para estimar o erro fundamental de amostragem (FSE, Secção 10.2.7, Figura 4) das duas etapas de amostragem, temos que avaliar as propriedades do material (Tabela A5.1).

Tabela A5.1: Valores de entrada para a estimativa da incerteza de amostragem pela abordagem da modelação, usando a teoria de amostragem

Amostra primária	Amostra secundária	Comentário
$M_1 = 500 \text{ g}$	$M_2 = 2,0 \text{ g}$	Tamanhos da amostra
$M_{L1} = 25000 \text{ g}$	$M_{L2} = 500 \text{ g}$	Tamanhos do lote (alvo de amostragem)
$d_1 = 0,1 \text{ cm}$	$d_2 = 0,05 \text{ cm}$	Tamanhos da partícula
$g_1 = 0,5$	$g_2 = 0,25$	Fatores de distribuição do tamanho estimados
Ambas as amostras		
$a_L = 0,05 \text{ % m/m}$		Concentração média da enzima no lote
$\alpha = 100 \text{ % m/m}$		Concentração de enzima nas partículas da enzima
$\rho_c = 1,08 \text{ g cm}^{-3}$		Densidade das partículas da enzima
$\rho_m = 0,67 \text{ g cm}^{-3}$		Densidade das partículas da matriz
$f = 0,5$		Fator de forma, por defeito, das partículas esféricas
$\beta = 1$		Fator de libertação das partículas libertadas

Estas propriedades do material indicam para o fator de constituição (Equação 7), o valor $c = 2160 \text{ g cm}^{-3}$ e para as constantes de amostragem (Equação 6) os seguintes valores C

$$C_1 = 540 \text{ g cm}^{-3} \text{ and } C_2 = 270 \text{ g cm}^{-3}$$

A Equação 6 pode ser usada para indicar estimativas de desvio padrão de cada uma das etapas da amostragem (como estimativa de incerteza padrão).

$$s_{r1} = 0,033 = 3,3 \text{ %} \quad \dots \text{ Amostra primária}$$

$$s_{r2} = 0,13 = 13 \text{ %} \quad \dots \text{ Amostra secundária}$$

$$s_{r3} = 0,05 = 5 \text{ %} \quad \dots \text{ Determinação analítica}$$

O desvio padrão relativo total (s_t , incerteza combinada) pode ser agora estimado aplicando a regra de propagação de erros; para i erros:

$$s_t = \sqrt{\sum s_{ri}^2} = 0,143 = 14,3 \text{ %}$$

A incerteza expandida relativa, com um **fator de expansão**||**abrangência** de 2, é, portanto, 28,6 % (excluindo incertezas analíticas associadas com os efeitos sistemáticos, como o **erro de justeza**||**tendência de medição analítico**||**analítica**).

6 Comentários

A maior fonte de incerteza em processo de medição global é a gerada na preparação da porção para ensaio (2 g) para a extração da enzima.

Não se adicionaram incertezas associadas aos efeitos sistemáticos durante a análise, e assumiram-se desprezáveis os erros de amostragem incorretos (e **erro de justeza**||**tendência de medição** de amostragem).

7 Avaliação da adequação ao uso dessas medições

Caso se decida que a incerteza global de 28,6 % não é adequada ao uso (Secção 16), então para reduzir a incerteza global, é necessário modificar a etapa na qual se prepara a porção para ensaio. Tanto se pode usar uma amostra maior para a extração, ou reduzir a granulometria da amostra primária a um tamanho de partícula mais fino, selecionando o que for mais económico na prática. O modelo também pode ser usado para prever se as modificações, tanto o aumento da quantidade de amostra, como a redução do tamanho das partículas, permitem atingir a incerteza considerada como adequada ao uso (por exemplo, Apêndice E).

8 Apresentação e interpretação

A medição da concentração de enzima apresentada para cada saco de 25 kg tem uma incerteza associada de 28,6 % do valor da concentração. O uso continuado deste valor de incerteza dependerá da verificação periódica da validade dos valores e premissas utilizadas no seu cálculo.

9 Resumo

Incerteza de medição *		
Amostragem	Analítica	Total
10,0 % (rel)	10,0 % (rel)	28,6% (rel)

* com **fator de expansão**||**abrangência** 2 (isto é, aproximadamente 95 % de confiança)

Exemplo A6: Cádmi e fósforo em solo agrícola pela abordagem da modelação

Mensuranda Measurando				Estimativa da incerteza		
Analito/ Técnica	Unidade	Analito/ Técnica	Unidade	Analito/ Técnica	Unidade	Analito/ Técnica
Cd: GF-ZAAS amostragem direta de sólidos	mg kg ⁻¹ peso seco ao ar	Ambiente/ solo agrícola	Solo arável – 143 x 22 m, profundidade 30 cm	Incerteza total (com contribuições de cada efeito de amostragem)	Abordagem da modelação (usando medições exploratórias para efeitos únicos)	Somatório das variâncias das componentes em unidades relativas
P: Método Ca-Acetato Lactato (CAL)						

1 Âmbito||Escopo

Estimativa da incerteza global da medição pelo somatório das contribuições individuais de incerteza da amostragem, da preparação e da análise usando a abordagem da modelação.

2 Cenário e alvo de amostragem

O estudo pretende estimar a concentração média de cádmio e fósforo em solo agrícola em que o alvo tem uma área de terra arável de 0,32 hectares (especificação **da||do mensuranda||mensurando**). A amostragem usou amostras compostas preparadas por um protocolo frequentemente aplicado em **controle||controle** agrícola.

3 Protocolo de amostragem

A amostragem da área alvo foi realizada usando um protocolo estratificado, com uma densidade de aproximadamente 20 incrementos por hectare, até uma profundidade de 30 cm, usando uma broca de solo. A amostragem aleatória estratificada está definida no Apêndice C2.3.

4 Design do estudo - abordagem da modelação de causa e efeito (Secção 10.1)

4.1 Identificação de efeitos na medição

As seguintes fontes podem ser consideradas como potenciais contribuições significativas para a incerteza, em geral.

4.1.1 Amostragem

A distribuição espacial do analito sobre um objeto bidimensional cria duas componentes diferentes de incerteza “erro de seleção pontual não periódico” (Apêndice C2.3):

- A *variância de amostragem* do teor de analito entre as amostras compostas provenientes de diferentes locais caracteriza a “distribuição estatística” do analito sobre a área alvo. Este valor depende, muitas vezes, da distância entre pontos de amostragem/locais de amostragem.

- Se o padrão espacial do analito na área não for representado pelo padrão de amostragem (estratégia de amostragem), pode ocorrer **um erro de justeza||tendência de medição** de amostragem.

O uso de uma ferramenta de amostragem, pode originar o aparecimento de efeitos diferentes, como erro de materialização de pontos (Figura 3). Isto pode ocorrer devido à má definição do um nível de referência do solo (por exemplo, devido à ondulação da superfície do solo ou a dificuldades na definição dos horizontes), ou à variação na profundidade da amostra atual ou na densidade do solo (por exemplo, pelo teor de humidade), ou por perda seletiva de material do solo no dispositivo de amostragem.

Estes efeitos apenas contribuem para a incerteza, se existir um gradiente em profundidade no teor do analito (uma “terceira dimensão” para o todo o alvo). Por este motivo, estes efeitos, que são difíceis de determinar um por um, são resumidos coletivamente como o “efeito de profundidade”

4.1.2 Preparação da amostra

A preparação física da amostra compreende a etapa desde a amostra de campo até à amostra laboratorial. O *tratamento mecânico*, tal como desagregação, peneiração, moagem e etapas de divisão, reduzem a quantidade de material do solo. Estas etapas podem originar erros devido à variação em duração e força aplicada no tratamento mecânico, heterogeneidade, segregação de diferentes frações do solo (partículas) e distribuição do tamanho das partículas. Pode ocorrer um erro de seleção do pontual periódico (Figura 3) devido à *variação do teor de humidade* na amostra de solo seco por sorção/dessorção de água do ar para um estado de equilíbrio (dependente da humidade e das propriedades do material que compõem a amostra, por exemplo, tamanho das partículas).

4.1.3 Análise

A análise é a terceira etapa do processo de medição, a qual está imputada diferentes tipos de efeitos que contribuem para a incerteza. A incerteza analítica das amostras laboratoriais pode ser estimada por procedimentos já publicados e [1, 40]. A separação da amostra laboratorial em amostras para ensaio analíticas adiciona incerteza de amostragem; especificamente, outro “erro fundamental” pode ocorrer. Porém, a componente aleatória deste efeito de amostragem está incluído na **fidelidade||precisão** em repetibilidade analítica entre as amostras para ensaio. Evita-se a ocorrência de uma componente sistemática significativa misturando adequadamente a amostra moída.

4.2 Diagrama de causa e efeito

A Figura A6.1 mostra o ‘diagrama de causa e efeito’ para o processo de medição. Nas etapas de amostragem e preparação de amostras estão indicadas as fontes de contribuições para a incerteza; para a análise, apenas se indicam os parâmetros de qualidade analíticos.

4.3 Equação modelo

As “grandezas de entrada” dos efeitos de amostragem discutidos acima não são partes constituintes da equação a partir da qual o resultado da medição é calculado. No entanto, pode-se estabelecer uma equação de modelo apropriada para o processo geral de medição, introduzindo os fatores de correção nominais respetivos no resultado analítico:

$$x_{local} = \bar{x}_{anal} \times f_{b-loc} \times f_{strat} \times f_{depth} \times f_{prep} \times f_{dry}$$

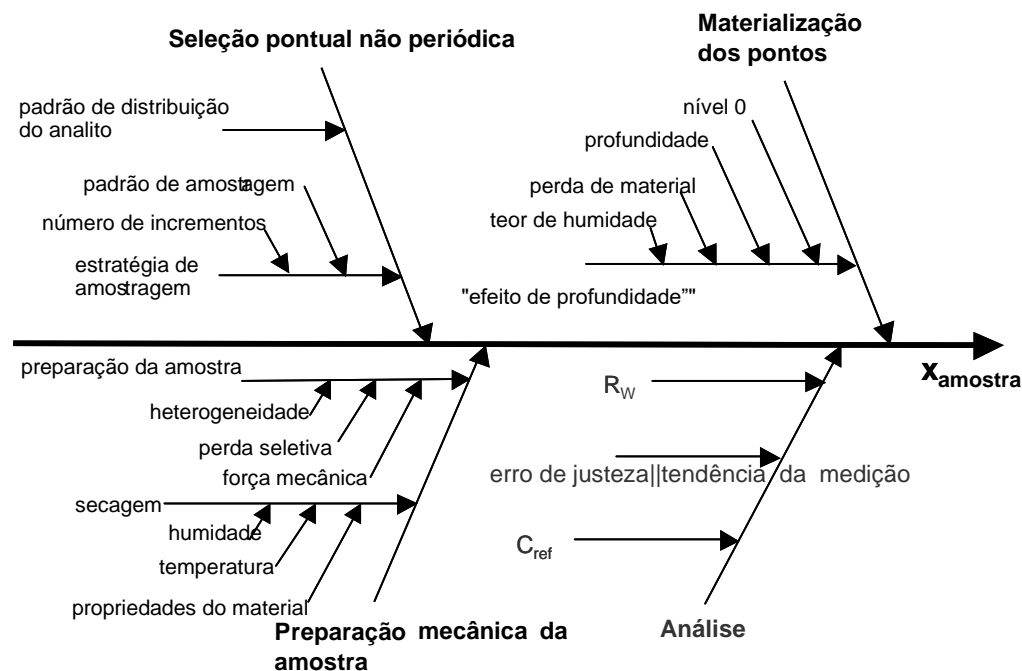
onde

x_{local} = **resultado de medição**

\bar{x}_{anal} = média da análise de amostra para ensaio

- f_{b-loc} = fator de correção para o desvio “entre os locais”
 f_{strat} = fator de correção para o **erro da justeza||tendência de medição** devido à estratégia de amostragem
 $f_{profundidade}$ = fator de correção para o “efeito profundidade”
 f_{prep} = fator de correção para erros durante o processamento mecânico da amostra
 f_{dry} = fator de correção para desvio do teor de humidade

Figura A6.1: Diagrama de causa e efeito para amostragem de solo em terras aráveis (R_w é a reprodutibilidade intra laboratorial)



Caso não se detete **erro de justeza||tendência de medição significativo||significativa**, todos os fatores de correção podem ser definidos como iguais à unidade, de modo que a melhor estimativa para a **mensuranda||mensurando** é dada por:

$$x_{local} = \bar{x}_{anal}$$

Devido à simplicidade da equação modelo (apenas fatores) e assumindo independência entre os fatores, a incerteza combinada pode ser obtida por adição das variâncias das *incertezas padrão relativas* dos vários efeitos:

$$u_{local} = \sqrt{u_{anal}^2 \times u_{b-loc}^2 \times u_{strat}^2 \times u_{depth}^2 \times u_{prep}^2 \times u_{dry}^2}$$

5 Amostragem e análise no laboratório

A massa da amostra foi reduzida por divisão em cone ou em quartos, seca ao ar e peneirada para selecionar os grãos com tamanho < 2 mm.

A análise de cádmio foi realizada por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (Zeeman-GF-AAS) (e “amostragem direta de sólidos”) e para o fósforo usou-se o método Cálcio-Acetato-Lactato (CAL).

6 Resultados da avaliação dos efeitos individuais neste caso de estudo

A estimativa da incerteza padrão da distribuição do analito na área alvo tem por base uma amostragem de incremento modificada com base no protocolo de amostragem. Para elucidação da contribuição dos efeitos únicos, realizaram-se medições exploratórias adicionais.

6.1 Variação “entre os locais”

A área foi dividida em nove quadrados (A, B, C × 1, 2, 3) e **colheram-se||coletaram-se** três incrementos em cada um de cinco quadrados (“transversalmente” sobre a área). Combinaram-se os incrementos em cada quadrado, resultando cinco amostras compostas. Estas amostras são tratadas e analisadas separadamente. A média dos resultados individuais constitui o resultado da medição de acordo com a especificação **da mensuranda||do mensurando**.

Os resultados analíticos para ambos os analitos em estudo apresentam-se na Tabela A6.1. O desvio padrão entre estes valores (s_{sqr}) reflete a variação entre as amostras compostas de cada um dos quadrados.

A incerteza padrão do valor médio global (isto é, o resultado da medição) devido a este efeito pode ser estimada considerando o número de amostras “entre os locais” pelo o erro padrão da média:

$$u_{b-loc} = \frac{s_{sqr}}{\sqrt{n_{b-loc}}}$$

Tabela A6.1: Concentração de cádmio e fósforo medidas em cinco quadrados

Quadrado	Cd mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹
A1	0,270	124
A3	0,285	112
B2	0,343	120
C1	0,355	118
C3	0,343	105
\bar{x}_{sqr}	0,319	116
s_{sqr}	0,039 (12 %)	8,0 (6,5 %)
u_{b-loc}	5,4 %	2,9 %

A Tabela mostra o valor médio para os cinco quadrados (o resultado da medição), o desvio padrão calculado a partir desses valores (s_{sqr}) e a contribuição da incerteza estimada do erro padrão da média (u_{b-loc})

6.2 Estratégia de amostragem

A avaliação da concentração do analito entre os quadrados (Tabela A6.1) não mostra diferenças assinaláveis para o fósforo em nenhuma das direções (vertical, horizontal e diagonal). Assim, não é expectável existir **erro de justeza||tendência de medição significativo||significativa** (isto é, $\leq 0,5 \%$) no resultado da medição para este analito devido a esta fonte.

Para o cádmio, os quadrados A apresentam um teor consideravelmente menor aos obtidos nos quadrados B e C. Este gradiente não é inesperado para esta área em particular, porque os

quadrados C situam-se numa zona limite de uma floresta, enquanto que os quadrados A fazem fronteira com pastagens e os quadrados 1 e 3 situam-se entre outras áreas de terra arável. Sabe-se que a acumulação de metais ocorre na camada superior dos solos florestais, o que pode influenciar as áreas adjacentes.

Para investigar este efeito aplicou-se um padrão de amostragem "baseado em hipóteses". Porém, os valores medidos com esta estratégia de amostragem apenas detetaram um efeito sistemático menor. No balanço de incerteza para o cádmio inseriu-se uma incerteza padrão $\leq 1\%$ para a estratégia de amostragem.

6.3 “Efeito de profundidade”

Designou-se o conjunto de efeitos referidos como “efeito de profundidade”, e realizou-se a seguinte experiência exploratória.

Tomaram-se incrementos testemunhos a uma profundidade de 35 cm nos cinco “quadrados para ensaio”. Separaram-se e combinaram-se os segmentos (25-30) cm e (30-35) cm dos testemunhos. Os resultados analíticos destas amostras apresentam-se na Tabela A6.2.

Tabela A6.2: Experiências da profundidade

	Cd mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹
c_- (25–30 cm)	0,14	47
c_+ (30–35 cm)	0,10	35
x_-	0,34	124
x_+	0,30	109
Δx	0,04	15
$u_{\text{profundidade}}$	3,5 %	3,7 %

A tabela mostra o teor médio dos horizontes em profundidade dos cinco testemunhos de diferentes localizações, os limites do teor calculado e a contribuição para a incerteza estimada.

Ambos os analitos mostram um gradiente negativo, estatisticamente significativo, em relação à profundidade. A estimativa da incerteza, devido ao efeito da profundidade, considera o teor do analito nas camadas de solo abaixo e acima da profundidade de referência (c_- , c_+) do modelo seguido.

Assume-se que a variação máxima na profundidade de amostragem não seja superior a $\pm 10\%$ (isto é, 27 cm – 33 cm). Destes dados os limites mínimos e máximos dos teores (x_- , x_+), relativos ao teor médio do núcleo de broca de profundidade nominal estimam-se de acordo com:

$$x_- = \frac{\bar{x} - 0,1c_-}{0,9} \quad x_+ = \frac{\bar{x} + 0,1c_+}{1,1}$$

Para o desvio máximo do teor médio devido a variação de profundidade dos incrementos assume-se a diferença entre x_- e x_+ (Δx_{depth}).

A incerteza padrão do valor médio (Tabela 6.2) estima-se a partir do desvio em profundidade assumindo uma distribuição retangular, por:

$$u_{\text{profundidade}} = \frac{\Delta x_{\text{profundidade}}/2}{\sqrt{3}}$$

6.4 Divisão

As amostras de campo primárias foram divididas em metades, sete vezes pelo procedimento do cone e quartejamento, resultando numa amostra laboratorial com 1/64 da amostra original.

Para conhecer o “efeito de divisão” realizou-se a seguinte experiência.

Na primeira etapa de divisão a segunda metade do material não foi rejeitada, mas considerada como um duplicado de amostra, a qual foi tratada como a amostra original e analisada separadamente. A Tabela A6.3 apresenta o desvio padrão relativo entre os duplicados dos cinco quadrados para ambos os analitos.

Com uma aproximação simples, considerou-se a média dos desvios padrão relativos como a incerteza padrão da etapa de divisão

$$u_{split} = \bar{s}_{split}$$

Nota: É expectável observar uma grande variação de desvios padrão entre os duplicados. A distribuição de χ^2 para $df = 1$ apresenta probabilidade elevada para valores muito baixos e probabilidade moderada para valores altos.

Tabela A6.3: Desvio padrão relativo entre os duplicadas das amostras e a média destes desvios padrão para ambos os analitos

Quadrado	Cd (%)	P (%)
A1	0,44	1,49
A3	9,17	2,80
B2	5,32	0,84
C1	3,24	8,88
C3	0,44	1,81
\bar{s}_{split}	3,7	3,3

6.5 Secagem

Para estimar o efeito secagem não se realizaram experiências, mas utilizou-se informação da literatura para estimar o efeito. Para um grande número de amostras de solo secas ao ar o teor de humidade encontrado variava entre 1 % e 3 % [62]. De acordo com o protocolo de amostragem a||o mensuranda||mensurando refere o material de solo seco ao ar.

Consequentemente, não é necessário corrigir as medições de concentração pelo teor de humidade. Porém, deve-se considerar uma variação de $\Delta x_{dry} = 2\%$ devido às diferenças no teor de humidade. Assumindo uma distribuição retangular nesta gama||faixa, a incerteza padrão, para ambos os analitos, pode ser estimada como:

$$u_{dry} = \frac{\Delta x_{dry}}{\sqrt{3}} = 0,6\%$$

6.6 Análise

A incerteza do processo analítico para cádmio e fósforo (Tabelas A6.4 e A6.5) foi estimada a partir de dados de controlo||controle da||de qualidade, usando a abordagem Nordtest [37].

Tabela A6.4: Componentes da incerteza padrão e incerteza combinada associada à análise de cádmio em amostras de solo

R_w	Incerteza da reprodutibilidade intralaboratorial, avaliada a partir do desvio padrão em repetibilidade da média de $n=10$ amostras para ensaio e a estabilidade instrumental durante a sessão diária de trabalho.	$u_{Rw} = 3,6 \%$
c_{ref}	Incerteza do valor certificado de um CRM	$u_{ref} = 2,7 \%$
erro de justeza tendência de medição (bias)	Não foi associada nenhuma contribuição de incerteza de erro de justeza tendência de medição do laboratório, porque os resultados são corrigidos para o erro de justeza tendência de medição diário das medições de CRM	-
s_{bias}	Contribuição de incerteza a partir do desvio padrão da média ($n=3$) das análises diárias de CRM	$u_{bias} = 2,7 \%$
	Incerteza analítica combinada	$u_{anal} = 5,2 \%$

Tabela A6.5: Componentes da incerteza padrão e incerteza combinada associada à análise de fósforo em amostras de solo

R_w	Incerteza da reprodutibilidade intralaboratorial, avaliada a partir do desvio padrão em repetibilidade da média de $n=1$ amostra para ensaio	$u_{Rw} = 1,7 \%$
c_{ref} erro de justeza tend ência de medição (bias) s_{bias}	Incerteza da justeza veracidade dos resultados estimados em precisão em condições de reprodutibilidade s_R de uma comparação interlaboratorial (estimativa do pior caso)	$u_{bias} = 9,5 \%$
	Incerteza analítica combinada	$u_{anal} = 9,7 \%$

6.7 Balanço de incertezas e resultados de medição

A Tabela A6.6 lista a incerteza padrão avaliada para os efeitos considerados. A incerteza combinada é calculada a partir destas contribuições.

Tabela A6.6: Incertezas padrão relativas dos efeitos considerados e incerteza combinada para ambos os analitos

Efeito	Incerteza padrão relativa (%)	
	Cd	P
Varição "entre os locais"	5,4	2,9
Estratégia de amostragem	1,0	0,5
Profundidade	3,5	3,7
Divisão	3,7	3,3
Secagem	0,6	0,6
Análise	5,2	9,7
Incerteza combinada	9,1	11,3

Resultado de medição:Cd: $(0,32 \pm 0,06) \text{ mg kg}^{-1}$ P: $(116 \pm 26) \text{ mg kg}^{-1}$

(fator de expansão|abrangência 2 para aproximadamente 95 % de nível de confiança)

7 Comentários

7.1 Contribuição dos efeitos

A Tabela A6.6 mostra que o processo de amostragem/preparação da amostra contribui bastante para a incerteza de medição global. Para reconhecer e avaliar a relevância destas etapas do processo/ efeitos únicos deve-se ter em consideração vários aspectos:

7.1.1 O efeito "entre os locais" depende da homogeneidade da área alvo e do número total de incrementos **colhidos|coletados** em cada quadrado. Estudos anteriores mostram que 20 incrementos por hectare de terra arável conduz a uma contribuição para a incerteza na ordem da incerteza analítica.

7.1.2 O erro devido à estratégia de amostragem é difícil de quantificar, e pode, muitas vezes, ser muito superior ao observado neste caso de estudo. Praticamente, só pode ser controlado pela "avaliação de especialistas" da distribuição em larga escala do analito sobre a área e a escolha de uma estratégia de amostragem adequada.

7.1.3 Com o modelo de cálculo do efeito de profundidade, este é tratado como um erro sistemático *desconhecido*, isto é o desvio em profundidade ocorre com todos os incrementos (mais ou menos) na mesma direção. Isto pode ser real em condições específicas; por exemplo, um solo arenoso e seco tende a cair para a extremidade inferior da broca de modo a que o incremento médio da profundidade será muito pequeno. Se tal efeito for detetado, é possível a correção do desvio sistemático mas só se deve considerar a componente de erro aleatório (isto é, a incerteza diminui com o fator de $1/\sqrt{n_{incr}}$). O treino do técnico de amostragem pode reduzir o "erro de materialização pontual".

7.1.4 O efeito de divisão é difícil de controlar porque a redução de massa inicial é frequentemente realizada no campo. Pode contribuir significativamente se o método de redução de massa for inadequado ou realizado de modo descuidado. Consequentemente, é de grande importância a formação do pessoal de amostragem.

7.1.5 O efeito do teor de humidade para amostras de solo seco ao ar parece ser desprezável, neste caso.

7.1.6 A incerteza do processo analítico pode contribuir como a proporção dominante para a incerteza de medição combinada (por exemplo, para cádmio). Pode ser controlado caso se respeitem os métodos normalizados de garantia da qualidade analítica (por exemplo, utilização periódica de CRM e participação em comparações interlaboratoriais). A incerteza desta fonte pode ser dominante quando a concentração do analito está próxima do limite de deteção analítica.

7.1.7 Os efeitos que não foram considerados neste caso de estudo incluem a duração e extensão das forças no interior dos processos de moagem e peneiração, e a humidade do solo durante o processo de amostragem. Considerou-se que a influência destes efeitos não é significativa, mas estes pressupostos devem ser verificados.

8 Avaliação da adequação ao uso destas medições

Em rotina e de acordo com o protocolo de amostragem, deve-se analisar em duplicado uma amostra composta de aproximadamente 10 incrementos.

Neste caso de estudo para a estimativa das contribuições de incerteza provenientes de efeitos únicos, são **colhidos** **coletados** 10 incrementos adicionais e prepararam-se e analisaram-se 20 amostras (compostas) no total.

Este esforço e custo adicional não é adequado para medições de rotina. No entanto, se as medições em terras aráveis forem o principal objeto do estudo conduzidas pelo laboratório, pode ser útil realizar uma investigação exploratória para se obter um valor típico da componente “erro de amostragem” para estas medições. Além disso, uma avaliação das componentes do erro (isto é, balanço de incerteza) também pode ser útil para otimizar o processo de medição.

9 Apresentação e interpretação

As medições da concentração média para esta área do solo agrícola têm valores de incerteza expandida que podem ser expressos como 0,06 mg kg⁻¹ ou 18,2 % do valor da concentração de cádmio, e 26 mg kg⁻¹ ou 22,6 % para o fósforo.

10 Resumo

Analito	Incerteza de medição *		
	Amostragem	Analito	Amostragem
Cd	15,0 %	10,4 %	18,2 %
P	11,6 %	19,4 %	22,6 %

* com fator de **expansão** **abrangência** 2 (isto é, para 95 % de confiança)

Apêndice B: Terminologia

Exatidão de medição	<p>Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro duma dum mensuranda mensurando.</p> <p>Notas:</p> <p><i>1 Na prática, o valor de referência aceite é substituído pelo valor verdadeiro.</i></p> <p><i>2 O termo “exatidão”, quando aplicado a um conjunto de resultados de ensaios ou medições, envolve uma combinação de componentes aleatórias e um erro sistemático comum ou componente do erro de justeza tendência de medição.</i></p> <p><i>3 Exatidão refere-se a uma combinação de justeza veracidade e fidelidade precisão (3.3.4) ISO 3534-2: (2006) [63]</i></p>
Erro de justeza tendência da medição	<p>Diferença entre o valor esperado de um resultado de ensaio ou resultado de medição e um valor verdadeiro.</p> <p>Notas:</p> <p><i>1 Erro de justeza tendência de medição é o erro sistemático total em comparação com o erro aleatório. Pode haver um ou mais componentes de erro sistemáticos contribuindo para o erro de justeza tendência da medição. Uma diferença sistemática maior no valor verdadeiro é refletida por um maior valor de erro de justeza tendência da medição.</i></p> <p><i>2 O erro de justeza tendência de medição de um instrumento de medição é normalmente estimado pela média do erro de indicação num número apropriado de medições repetidas. O erro de indicação é a: “indicação de um instrumento de medição menos um valor verdadeiro da correspondente quantidade de entrada”.</i></p> <p><i>3 Na prática, o valor de referência aceite é substituído pelo valor verdadeiro.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Amostra composta (também média e agregada)	<p>Dois ou mais incrementos/subamostras misturadas em porções apropriadas, discreta ou continuamente (amostra composta misturada), a partir da qual pode ser obtido o valor médio de uma característica desejada.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
Duplicado de amostra Réplica de amostra	<p>Uma das duas (ou mais *) amostras ou subamostras obtidas separadamente ao mesmo tempo pelo mesmo procedimento de amostragem ou procedimento de subamostragem. * para réplicas de amostra.</p> <p><i>Nota: Cada duplicado de amostra obtém-se a partir de um “ponto de amostragem” em separado dentro do “local de amostragem”.</i></p> <p>AMC (2005) [64]</p>

Erro de resultado	<p>Resultado do ensaio ou resultado da medição menos o valor verdadeiro.</p> <p><i>Notas:</i></p> <p>1 Na prática, o valor de referência aceite é substituído pelo valor verdadeiro.</p> <p>2 Erro é a soma dos erros aleatórios e erros sistemáticos.</p> <p>Adaptado da ISO 3534-2: (2006) [63] (Nota excluída)</p>
Adequação ao uso	<p>O grau em que os dados produzidos por um processo de medição permite a um utilizador tomar decisões tecnicamente e administrativamente corretas para um uso estabelecido.</p> <p><i>Nota: Conforme definido para a ciência analítica.</i></p> <p>Thompson and Ramsey (1995) [16]</p>
Homogeneidade, heterogeneidade	<p>O grau em que uma propriedade ou constituinte está uniformemente distribuída em toda uma quantidade de material.</p> <p><i>Notas:</i></p> <p>1. Um material pode ser homogéneo//homogêneo em relação a um analito ou propriedade, mas heterogéneo//heterogêneo em relação a outro.</p> <p>2. O grau de heterogeneidade (o oposto de homogeneidade) é o fator determinante do erro de amostragem</p> <p>IUPAC (1990) [9]</p>
Incremento	<p>Porção individual de material colhido//coletado por uma operação única de um dispositivo de amostragem.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
Amostra laboratorial	<p>Amostra preparada para enviar ao laboratório e destinada a inspeção ou ensaio.</p> <p>ISO 78-2 (1999) [65]</p>
Mensuranda Mensurando	<p>Grandeza que se pretende medir.</p> <p>JCGM 200:2012 [43]</p>
Incerteza de medição	<p><i>ver</i> Incerteza de medição</p>

Fidelidade precisão	<p>Grau de concordância entre ensaios independentes/resultados de medição obtidos sob condições especificadas.</p> <p><i>Notas:</i></p> <p>1. A fidelidade precisão depende apenas da distribuição de erros aleatórios e não está relacionada com o valor verdadeiro ou com o valor especificado.</p> <p>2. A medição de fidelidade precisão é geralmente expressa em termos de imprecisão e calculada como um desvio padrão dos resultados dos ensaios ou dos resultados da medição. Menos precisão reflete-se por um desvio padrão maior.</p> <p>3 As grandezas de medição da fidelidade precisão dependem criticamente das condições estipuladas. As condições de repetibilidade e as condições de reprodutibilidade são conjuntos particulares de condições extremas estipuladas.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Amostra primária	<p>A colheita coleta de um ou mais incrementos ou unidades inicialmente tomadas de uma população.</p> <p><i>Nota: O termo primário, neste caso, não se refere à qualidade da amostra, mas sim ao facto da amostra ter sido tomada durante a fase inicial da medição.</i></p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
Erro aleatório do resultado	<p>Componente do erro do resultado que, no decurso de uma série de resultados de ensaio ou resultados de medição, para a mesma característica ou grandeza, varia de forma imprevisível.</p> <p><i>Nota: Não é possível corrigir o erro aleatório</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Amostra aleatória	<p>Amostra selecionada por amostragem aleatória.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63] (Nota omitida)</p>
Amostragem aleatória;	<p>Amostragem em que uma amostra de n unidades de amostragem é retirada de uma população, de tal modo a que todas as combinações possíveis de n unidades de amostragem tenham uma probabilidade particular de serem retiradas.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Amostragem aleatória simples	<p>Amostragem em que uma amostra de n unidades é retirada de uma população de tal modo que todas as combinações possíveis de n unidades de amostragem tenham a mesma probabilidade de serem retiradas.</p> <p><i>Nota 1: Na amostragem a granel, se a unidade de amostragem é um incremento, o posicionamento, delimitação e extração de incrementos é tal que todas as unidades de amostragem têm a mesma probabilidade de serem selecionadas</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>

Amostragem de referência	<p>Caracterização de uma área, usando um dispositivo de amostragem único e um laboratório único, detalhando a configuração de um modelo de distribuição para prever concentrações de elementos, com incerteza conhecida, em qualquer ponto de amostragem.</p> <p>IUPAC (2005) [66]</p>
Alvo de amostragem de referência	<p>O análogo em amostragem de um material de referência ou material de referência certificado (em análise química).</p> <p><i>Nota: Um alvo de amostragem em que uma ou mais concentrações de elementos são bem caracterizadas em termos de variabilidade espacial/temporal. O análogo em amostragem de um material de referência ou de um material de referência certificado (em análise química) na amostragem (notas adaptadas do projecto de recomendações da IUPAC (2003); originalmente definido no Guia ISO 30: 1992).</i></p> <p>Thompson and Ramsey (1995) [16]</p>
Amostra representativa	<p>Amostra resultante de um plano de amostragem em que pode ser expectável refletir adequadamente as propriedades de interesse na população-mãe.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
Amostra	<p>Uma porção de material selecionada de uma quantidade maior de material.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
Preparação da Amostra	<p>Conjunto das operações necessárias para transformar uma amostra agregada ou a granel, numa amostra laboratorial ou para ensaio.</p> <p><i>EXEMPLO Redução da dimensão da partícula, mistura e divisão de uma amostra.</i></p> <p><i>Notas:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Para materiais particulados, a conclusão de cada operação da divisão da amostra define o início da etapa seguinte de preparação da amostra. 2. A preparação da amostra não deve, na medida do possível, modificar a capacidade da amostra para representar a população da qual foi retirada <p>Adaptado da ISO 3534-2: (2006) [63] (redação alterada incluindo amostra agregada ou a granel, e relevância para a medição química).</p>
Pré-tratamento da amostra	<p>Substantivo coletivo que designa todos os procedimentos utilizados no acondicionamento de uma amostra num estado definido o qual permite subsequente inspeção, ou análise, ou armazenamento a longo prazo.</p> <p><i>Nota 1: O prétratamento da amostra inclui, por exemplo, mistura, divisão, secagem, esmagamento, estabilização.</i></p> <p>Adaptado da ISO 11074:2015 [67] (restrição removida para amostras de solo)</p>
Tamanho da amostra	<p>Número de itens ou a quantidade de material que constitui uma amostra.</p> <p>ISO 11074:2015 [67], ISO 7002: A.40 (1986) [68]</p>

Técnico de amostragem	Pessoa ou grupo de pessoas que realizam os procedimentos de amostragem no local de amostragem.
Pessoal de amostragem	<i>Nota 1: As ferramentas e os outros dispositivos utilizados para obter as amostras são, por vezes, também designados como "amostradores". Neste caso, recomenda-se a designação de "dispositivos de amostragem" ou "equipamento de amostragem".</i> ISO 11074:2015 [67]
Amostragem	Ato de planear ou constituir uma amostra. ISO 3534-2: (2006) [63]
Erro de justeza tendência de medição de amostragem	A componente de <i>erro de justeza tendência de medição</i> total que é imputável à amostragem. AMC (2005) [64]
Local de amostragem	O local onde ocorre a amostragem dentro do alvo de amostragem. Pode também ser utilizado como a localização da colheita coleta de duplicados (ou replicados) de amostras em determinados pontos de amostragem.
Plano de amostragem	Procedimento prédefinido para a seleção, colheita coleta , preservação, transporte e preparação das porções a serem removidas de uma população como amostra. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Ponto de amostragem	O ponto onde ocorre a amostragem dentro da localolização da amostragem. Pode também ser utilizado como a localização de um ponto específico da colheita coleta do duplicado (ou replicado) da amostra, dentro da localização da amostragem. <i>Nota: A exatidão da localização do ponto de amostragem no espaço ou no tempo depende do método de levantamento. Os duplicados das amostras são colhidos coletados nos pontos de amostragem que refletem essa exatidão.</i>
Fidelidade precisão da amostragem	A componente da fidelidade precisão da medição total que é imputável à amostragem. AMC (2005) [64]
Procedimento de amostragem	Requisitos operacionais e/ou instruções relativas à utilização de um determinado plano de amostragem (isto é, as instruções para a implementação do plano) AMC (2005) [64]

Alvo de amostragem	<p>Porção de material, que num momento específico, pretende representar a amostra.</p> <p><i>Notas</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. O alvo de amostragem deve ser definido antes do design do plano de amostragem 2. O alvo de amostragem pode estar definido em documentos regulamentares (por exemplo o tamanho do lote) 3. Se existir interesse em conhecer as propriedades e características específicas (por exemplo a composição química) de uma determinada área de interesse ou período então estas devem ser consideradas um alvo de amostragem <p>AMC (2005) [64]</p>
Incerteza de amostragem	<p>ver Incerteza de amostragem</p>
Subamostra	<p>Parte selecionada de uma amostra.</p> <p><i>Nota: Pode-se selecionar a subamostra pelo mesmo método utilizado na seleção da amostra original, mas não necessita de o ser.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63] (“subamostra”)</p>
Subamostragem (divisão da amostra)	<p>Processo de seleção de uma ou mais subamostras de uma amostra de uma população.</p> <p>ISO 11074:2015 [67]</p>
Erro sistemático do resultado	<p>Componente do erro do resultado que, no decorrer de vários resultados de ensaio ou resultados de medições, para a mesma característica ou quantidade, permanece constante ou varia de modo previsível.</p> <p><i>Nota: Os erros sistemáticos e as suas causas podem ser conhecidos ou desconhecidos.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Amostragem sistemática	<p>Amostragem de acordo com um plano metódico.</p> <p>Adaptado de ISO 3534-2: (2006) [63] (Notas omitidas)</p>
Porção para ensaio	<p>Quantidade de material, de tamanho adequado para medição da concentração ou de outra propriedade de interesse, retirada da amostra para ensaio.</p> <p>IUPAC (1990) [9], ISO 11074: 2015 [67], AMC (2005)] [64]</p>
Amostra para ensaio	<p>Amostra, preparada a partir da amostra do laboratório, de onde foram retiradas as porções para ensaio ou análise.</p> <p>IUPAC (1990) [9], ISO 11074:2015 [9], Erro! Marcador não definido.AMC (2005) [64]</p>

Justeza||Veracidade Grau de concordância entre a expectativa de um resultado de ensaio ou de medição e um valor verdadeiro.

Notas:

1. A medida **da justeza||veracidade** é expressa habitualmente em termos de **erro de justeza||tendência da medição**

2. A **justeza||veracidade** é por vezes designada como "exatidão da média". Este termo não é recomendado.

3. Na prática, o valor de referência aceite é substituído pelo valor verdadeiro.

ISO 3534-2: (2006) [63]

**Incerteza
(de medição)**

Parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos **à|ao mensuranda||mensurando**.

Notas:

1. O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão (ou um múltiplo deste) ou a "metade da largura de um intervalo para um nível de confiança estipulado.

2. A incerteza de medição inclui, de um modo geral, muitas componentes. Algumas destas componentes podem ser avaliadas a partir da distribuição estatística dos resultados de uma série de medições e pode ser caracterizada pelos desvios padrão experimentais. As outras componentes, que podem ser também caracterizadas pelos desvios padrão, são avaliadas com base em distribuições de probabilidade assumidas, baseadas na experiência ou noutra informação disponível.

3.. Entende-se que o resultado da medição é a melhor estimativa do valor **da||do mensuranda||mensurando**, e que todos as componentes da incerteza, incluindo aquelas com origem em efeitos sistemáticos, como as componentes associadas com correções e padrões de referência, são contribuições para a dispersão.

4. (adicionado) Se **a||o mensuranda||mensurando** é definida em termos da grandeza existente no alvo de amostragem, então a incerteza de amostragem inclui-se na incerteza de medição.

JCGM 100 (2008) / ISO/IEC Guide 98-3:2008 [2]

Fator de incerteza O fator pelo qual o valor medido é multiplicado e dividido com vista a obter os limites de um intervalo da incerteza.

Ramsey and Ellison (2015) [23].

Incerteza de amostragem

A parte da incerteza de medição total atribuível à amostragem.

IUPAC (2005) [66].

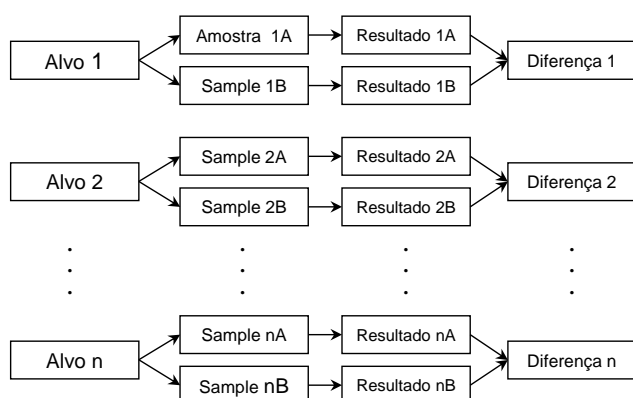
Apêndice C: Procedimentos estatísticos úteis

C1. Estimativa do erro de justeza||tendência de medição entre dois métodos de amostragem, usando amostras emparelhadas

O método de amostras emparelhadas realiza-se pela **colheita||coleta** de uma amostra, de acordo com os dois protocolos de amostragem considerados, com um número de pontos ($n > 20$, preferencialmente) para cada um dos alvos. O método é especialmente adequado para comparar um novo protocolo com um protocolo usado em rotina, mas que também é geralmente aplicável. Para cada método, o procedimento de amostragem deve ser, de algum modo, aleatório, por exemplo, iniciando a **colheita||coleta** de incrementos numa posição aleatória dentro do alvo e orientando a rede de incrementos numa direção aleatória. As amostras **colhidas||coletadas** são analisadas sob condições de repetibilidade aleatória, de modo a que, o **erro de justeza||tendência de medição analítico||analítica** seja anulado.

O *design*, apresentado na Figura C1.1, assegura um mínimo de trabalho extra em cada alvo, de modo a que a experiência possa ser executada com baixo custo sem interromper o fluxo de amostragem de rotina. O resultado é, também, robusto, pois deriva de dados obtidos a partir de alvos típicos mas diferentes. Portanto, representa o **erro de justeza||tendência de medição** média entre os resultados dos dois protocolos, ao invés do **erro de justeza||tendência de medição** encontrado num alvo único, o que se pode tornar atípico.

Figura C1.1: Design da experiência para estimar o erro de justeza||tendência de medição entre dois métodos de amostragem

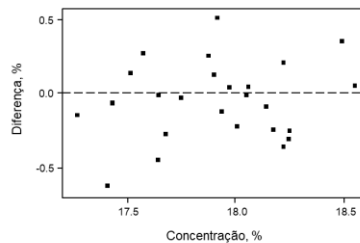


Design da experiência para estimar o **erro de justeza||tendência de medição** entre dois métodos de amostragem A e B, quando se faz a **colheita||coleta** de amostras emparelhadas em cada alvo.

A primeira etapa da avaliação dos resultados é verificar se as diferenças emparelhadas são dependentes da concentração do analito. Isto é muito provável de ocorrer se a **gama||faixa** de concentração encontrada em sucessivos alvos for larga. Uma verificação visual útil é **através||por meio** de um gráfico de dispersão. Quando não existe dependência, a estimativa do **erro de justeza||tendência de medição** é a média das diferenças emparelhadas obtidas e pode-se testar se esta média é significativamente diferente de zero da maneira usual. No exemplo apresentado na Figura C1.2, aparentemente não há uma dependência significativa entre a diferença obtida e a concentração, e o **erro de justeza||tendência de medição** entre os métodos não é significativamente diferente de zero para um nível de confiança de 95 %, pelo *t*-teste de duas amostras. Quando existe um **erro de justeza||tendência de medição** evidente que é dependente da concentração, como na Figura C1.3, o **erro de justeza||tendência de medição** deve ser expresso como uma função da concentração. No exemplo ilustrado, existe evidência

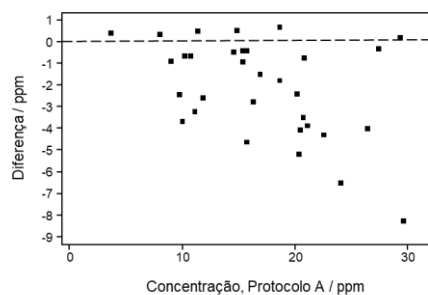
(estabelecida pelo método de relação funcional [59]) de um **erro de justeza||tendência de medição** rotacional significativo com uma tendência expressa pela equação Resultado (B) = Resultado (A) \times 1,2.

Figura C1.2: Ausência de erro de justeza||tendência de medição ou tendência significativa



Diferenças entre os resultados de dois protocolos de amostragem aplicados a 25 alvos, em função da concentração. Não existe **erro de justeza||tendência de medição** significativo e ausência de dependência significativa do **erro de justeza||tendência de medição** da concentração.

Figura C1.3: Erro de justeza||tendência significativa ou tendência



Diferenças entre os resultados de dois protocolos de amostragem aplicados a 33 alvos, traçados em função da concentração. Existe **erro de justeza||tendência de medição** significativo (porque 27/33 resultados são negativos) e o **erro de justeza||tendência de medição** absoluto aumenta com o aumento da concentração

C2. Descrição adicional dos erros de amostragem da teoria da amostragem

C2.1 Erro de ponderação (SWE) forma a sua própria classe. Acontece por exemplo, se o lote (alvo de amostragem) consiste de sublotes de tamanhos diferentes, mas estimou-se a concentração média como uma média simples, sem ter em consideração os tamanhos dos sublotes. O método correto é calcular a média ponderada usando os tamanhos dos sub-lotes como ponderação. Na análise do material em movimento, gera-se erro de ponderação se a velocidade do fluxo variar e não for levada em consideração no cálculo da média; neste caso registam-se as velocidades de fluxo simultaneamente com a amostragem e usam-se como pesos no cálculo da média. Uma outra opção é usar um equipamento de amostragem que corte amostras cujo tamanho é proporcional à velocidade do fluxo e usa o tamanho das amostras como pesos nos cálculos da média. Deve-se ter em atenção que se uma amostra composta for feita de subamostras então deve-se usar a amostragem proporcional; caso contrário gera-se um erro de ponderação na amostra composta.

C2.2 Erro de agrupamento e segregação (GSE) é o segundo termo de erro relacionado com erros pouco significativos. É causado pelo fato da amostra, normalmente, não ser retirada fragmento por fragmento, mas como um grupo de fragmentos. Se existir segregação no material, isto causa este tipo de erro. Este erro normalmente não é estimado. Entretanto, Gy tem demonstrado que se a amostragem for executada corretamente, o GSE é menor que ou, no máximo, igual ao erro fundamental de amostragem (FSE).

C2.3 Erro de seleção do ponto (PSE) Quando a média de um objeto em contínuo (por exemplo a corrente de um processo, rio, local poluído, ...) é estimada utilizando amostras discretas, a incerteza da média depende da estratégia de amostragem, pois os resultados estão geralmente *autocorrelacionados*. Este erro é designado por erro de seleção do ponto (PSE) e depende da estratégia de amostragem. Podem-se aplicar três estratégias básicas para a **colheita|coleta** das amostras (ver Figura C2.1):

- 1) **Amostragem aleatória:** Tempo ou localização dos N pontos de amostragem aleatoriamente distribuídos ao longo do alvo.
- 2) **Amostragem (aleatória) estratificada:** O lote é primeiramente dividido em N sublotes e dentro de cada sublote o ponto de amostragem é atribuído aleatoriamente.
- 3) **Amostragem (estratificada) sistemática:** Todas as N amostras são **colhidas|coletadas** em distâncias iguais (caso unidimensional) ou num padrão simétrico fixo (alvos que do ponto de vista de amostragem têm duas ou mais dimensões).

Estimativa do desvio-padrão da média do lote

$$\text{Amostragem aleatória: } s(a_L) = \frac{s_p}{\sqrt{N}}$$

$$\text{Amostragem estratificada: } s(a_L) = \frac{s_{strat}}{\sqrt{N}}$$

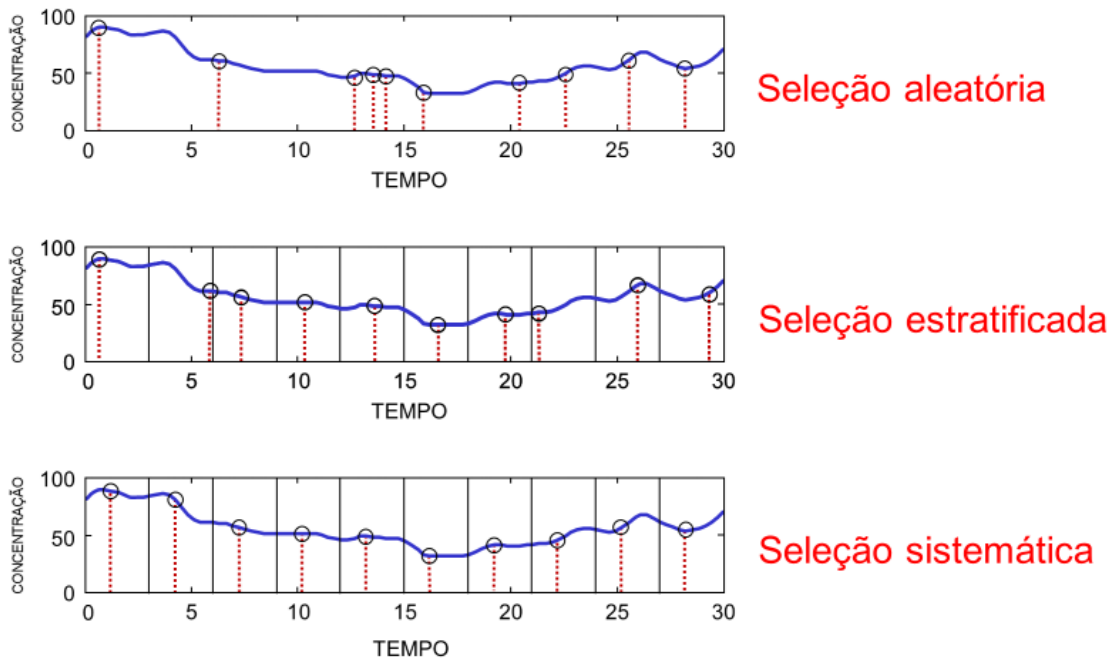
$$\text{Amostragem sistemática: } s(a_L) = \frac{s_{sys}}{\sqrt{N}}$$

s_{strat} e s_{sys} são estimativas de desvio padrão, onde foi levada em consideração a autocorrelação.

Nota: Estas equações assumem incrementos do mesmo tamanho. Para outras situações ver, por exemplo [69],

Normalmente a ordem é $s_p > s_{strat} > s_{sys}$ exceto quando na amostragem sistemática a frequência de amostragem é um múltiplo da frequência de processo. Neste caso a amostragem sistemática é a pior escolha e a média pode ser tendenciosa.

Figura C2.1: Estratégias de amostragem



Dez amostras selecionadas de um alvo utilizando-se a seleção de amostras *aleatórias*, *aleatórias estratificada* e *sistemática*.

Estimativa do PSE

A heterogeneidade de distribuição de um lote unidimensional pode ser caracterizada realizando-se uma experiência variográfica, isto é **colher**||**coletar** N amostras de um alvo usando a seleção sistemática da amostra. O valor de N deve ser pelo menos 30, preferencialmente 60...100. Deve-se usar amostragem proporcional em contra corrente ou, se não for possível (quando se amostram fluxos elevados de gás ou líquidos) a velocidade do fluxo deve ser registada em simultâneo com o tempo de amostragem. A partir destes resultados pode-se calcular a heterogeneidade experimental h_i e a variação relativa ao redor da média do lote (ou média do alvo de amostragem). Quando são **colhidas**||**coletadas** N amostras de tamanho M_i e analisadas (resultados são a_i), M_i também pode ser a velocidade do fluxo, se não for possível realizar amostragem proporcional.

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \frac{M_i}{M} \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

onde a_L é a média ponderada do lote:

$$a_L = \frac{\sum M_i a_i}{\sum M_i} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{M_i}{M}\right) a_i$$

O desvio-padrão da heterogeneidade h é igual ao *desvio padrão relativo* do lote ou processo, s_p .

Calcula-se um variograma experimental a partir das heterogeneidades para caracterizar a variabilidade do processo:

$$V_j = \frac{1}{2(N-j)} \sum_{i=1}^{N-j} (h_{i+j} - h_i)^2, \quad j=1, 2, \dots, \frac{N}{2}$$

O variograma tem de ser integrado para estimar o PSE para diferentes estratégias de amostragem. Gy usa uma integração numérica robusta.

C3. Fontes de software para cálculos

A análise clássica de variância (ANOVA) está disponível na maioria dos *softwares* com folhas de cálculo para ANOVA unidirecional, mas os dados de saída não costumam incluir valores explícitos para todas as variâncias das componentes. Os testes F e outros testes estatísticos padrão, para distribuição normal, estão também disponíveis em muitas das folhas de cálculo.

Os programas para métodos estatísticos clássicos e robustos em geral estão disponíveis a partir do RSC/AMC. Os programas desenhados para suportar aplicativos da abordagem empírica descrita neste Guia incluem o RANOVA para *designs* balanceados e não balanceados, e o RANOVA2 para o mesmo, mas também incluem a estimativa do fator de incerteza e, opcionalmente, para *designs* com mais de duas amostras em replicado. (<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>).

Os testes de valores aberrantes (por exemplo, de Grubb ou de Dixon) estão menos disponíveis em geral, como é o caso do software para o método das amplitudes. O método das amplitudes pode, contudo, ser implementado de maneira relativamente simples usando funções de máximos e mínimos numa **folha de cálculo||planilha**.

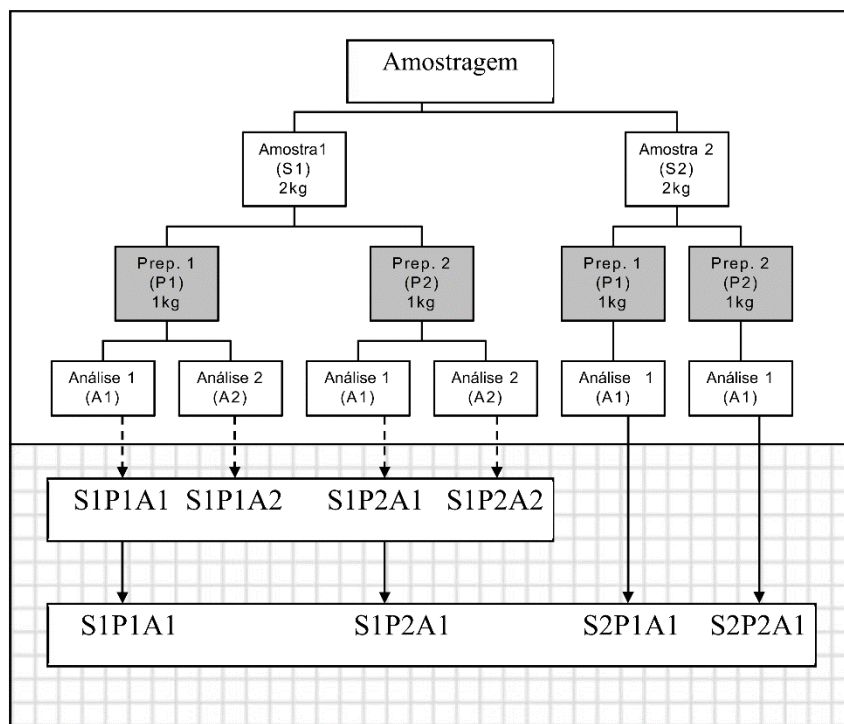
Os cálculos das amplitudes (demonstrado na secção 7 do Apêndice A3) são facilmente realizados utilizando uma **folha de cálculo||planilha** padrão.

Apêndice D: *Designs* experimentais alternativos para a estimativa de incerteza empírica

1. *Designs* multi-nível para estimar outros efeitos de componentes

Um *design* geral balanceado para uma estimativa empírica de incerteza (Figura 2) inclui a incerteza de preparação física da amostra com o passo “amostra”. Pode ser utilizado um *design* experimental alternativo (Figura D.1) para fazer uma estimativa da incerteza da fonte (s_{prep}) individualmente. Preparam-se duas subamostras, em separado, a partir das duas amostras primárias (caixas cinzas na Figura D.1). Tomam-se porções para ensaio em duplicado dessas subamostras de modo a que possa ser estimada a contribuição analítica. Para separar todas estas fontes de variância (Figura A1.2 e Apêndice C3) pode-se usar ANOVA robusta padrão selecionando dois subconjuntos diferentes de quatro medições, como se mostra na Figura D.1. Os detalhes completos da aplicação deste *design* à amostragem de alimentos são apresentados noutros tópicos [22]

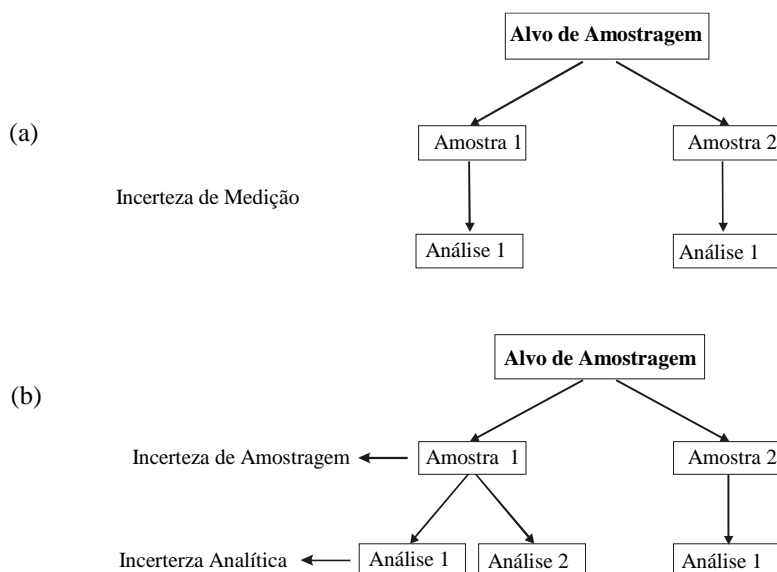
Figura D.1: *Design* experimental utilizado para a estimativa de incerteza associada à preparação da amostra, bem como as provenientes da amostragem e análise



* A secção superior mostra o *design* experimental em três camadas e não balanceado. A camada adicional neste *design* experimental, necessária para a avaliação do s_{prep} , apresenta-se nas caixas cinza. A secção inferior (sombreada) mostra os agrupamentos de dados necessários para a aplicação da ANOVA, a fim de fornecer estimativas de s_{samp} , s_{prep} e s_{anal} , isto é o *design* estatístico. Esta Figura [22] foi retirada com permissão da Royal Society of Chemistry.

2. *Designs* simplificados e não balanceados, para reduzir os custos de implementação

Figura D.2: Duas alternativas simplificadas ao *design* totalmente balanceado (Figura 2), que podem ser aplicadas para reduzir o custo de estimar a incerteza de medição usando a abordagem empírica: (a) o *design* balanceado simplificado e (b) o *design* não balanceado



O *design* simplificado (Figura D.2a) possui as mesmas amostras em duplicado que as do *design* balanceado completo (Figura 2), mas não incluem e duplicam as análises químicas em duplicado. A incerteza estimada pelo uso deste *design* corresponde à incerteza de medição total, sem qualquer valor para as componentes da incerteza de amostragem ou da análise. Se estas componentes forem necessárias, pode-se estimar a incerteza analítica externamente pelo laboratório e removida da incerteza total, para fornecer uma estimativa separada da incerteza de amostragem, usando a Equação 1. A principal vantagem deste *design* é que o custo analítico da implementação é metade em relação ao do *design* balanceado completo, para o mesmo número de amostras em duplicado. Em alternativa, podem-se tomar o dobro de amostras em duplicado para duas vezes o número de alvos para aumentar a sua representatividade para o mesmo gasto em análise química.

O *design* não balanceado (Figura D.2b) é um intermédio entre estes dois *designs*, com apenas um duplicado analítico realizado numa das amostras em duplicado. Isto tem a vantagem de fornecer estimativas das componentes de incerteza analíticas e de amostragem, bem como a incerteza total da medição (com as mesmas ressalvas expressas para o *design* balanceado completo da Secção 9.4.2). Os custos analíticos extras estão reduzidos em 33 % em comparação com o caso balanceado completo. Os graus de liberdade neste caso são semelhantes para as estimativas de variância analítica e de amostragem, que são mais económicos do que os graus de liberdade extra para a incerteza analítica no caso balanceado completo.

A ANOVA clássica pode ser aplicada aos dados de saída destes dois *designs*, usando muitas folhas de cálculo diferentes (Apêndice C3). ANOVA robusta foi desenvolvida para *designs* balanceados e não balanceados [53]. A referência [20] também fornece um exemplo prático que demonstra as vantagens de *design* não balanceado sobre o *design* balanceado.

Apêndice E: Modificação da incerteza de amostragem através de previsão da teoria de amostragem

Caso se tenha estimado a incerteza de amostragem, e se esta for considerada não adequada ao uso, pode ser necessário modificar este nível de incerteza. As previsões de como conseguir esta modificação podem ser feitas usando a teoria de amostragem (Secção 10.2). Várias teorias preveem que a variância da amostra é inversamente proporcional à massa da amostra **colhida|coletada** (por exemplo, Equação 6). Isto leva à previsão de que qualquer modificação necessária da incerteza de amostragem (de u_{samp1} para u_{samp2}) pode ser calculada alterando a massa da amostra (de m_{s1} para m_{s2}) através da relação

$$m_{s2} = (u_{samp1} / u_{samp2})^2 \cdot m_{s1} \quad \dots\dots\dots \text{(Equação E1)}$$

Esta abordagem pode ser ilustrada de forma útil usando o caso de estudo de nitrato em alface no Exemplo A1. A incerteza de amostragem mostrou-se inadequada ao uso (pelo método da Secção 16.3), e a incerteza ótima necessária foi calculada para ser menor por um fator de aproximadamente 2. A equação E1 prevê que isso deve ser alcançado aumentando a massa da amostra por um fator de 4 (isto é, 2^2). A implementação desta previsão, aumentando o número de amostras de 10 para 40 pés de alface por lote, alcançou a redução prevista na incerteza de amostragem neste caso (isto é, por um fator de 1,80, que não é em termos estatísticos significativamente diferente da melhoria prevista de 2,0) [55]. Tais previsões bem sucedidas nem sempre são alcançadas na prática. Num exemplo diferente para a determinação da humidade na manteiga, calculou-se uma redução prevista de 3,7 na u_{samp} , para exigir um aumento de m_s por um fator de 14. Na prática, este aumento na massa da amostra produziu apenas uma melhoria experimental de 1,3. A incapacidade deste modelo em prever alteração na incerteza de amostragem deve-se provavelmente à natureza da heterogeneidade dos analitos neste material em particular [70].

Bibliografia

- 1 Ellison S L R, Williams A (eds) (2012) Eurachem/CITAC Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3rd edition, ISBN 978-0-948926-30-3. Available from <http://www.eurchem.org/>
- 2 JCGM 100:2008 *Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. Sevres, (2008). <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>. Also available as ISO/IEC CD Guide 98-3, *Evaluation of measurement data - Part 3: Guide to uncertainty in measurement (GUM)*, International Organization for Standardization, Geneva (2008)
- 3 Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (1995) Eurachem Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem, 1st edition. ISBN 0-948926-08-2
- 4 Analytical Methods Committee (1995) Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst*, 120, 2303–2308.
- 5 ISO 21748:2017 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation. International Organization for Standardization, Geneva (2017)
- 6 Gy P M (1979) *Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice*. Elsevier, Amsterdam, 431pp.
- 7 Codex (2004) General Guidelines on Sampling. CAC/GL-2004 "http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10141/CXG_050e.pdf")
- 8 Nordtest (2007) Uncertainty from sampling. A Nordtest handbook for sampling planners and sampling quality assurance and uncertainty estimation. NT tec 604/TR604 (www.nordicinnovation.net)
- 9 IUPAC (1990) Nomenclature for sampling in analytical chemistry (Recommendations 1990), prepared for publication by Horwitz W, *Pure and Applied Chemistry*, 62, 1193–1208.
- 10 Lee J C, Ramsey M H (2001) Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: an example from a contaminated land investigation. *Analyst*, 126 (10), 1784–1791.
- 11 Ellison, S L R, Ramsey M H, Lawrance P, Stuart B, Minguez J, Walker M J (2017) Is measurement uncertainty from sampling related to analyte concentration? *Analytical Methods*, 9, 5989-5996. DOI: 10.1039/C7AY00752C. "<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ay/c7ay00752c>" \l"!divAbstract"
- 12 Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M, Sahlin E, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info
- 13 Gy P M (1992) *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems*. Elsevier, Amsterdam.
- 14 Magnusson B. and Örnemark U. (eds.) Eurachem Guide: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0.
- 15 Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. *Analyst*, 124 (11), 1701–1706.
- 16 Thompson M, Ramsey M H (1995) Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study. *Analyst*, 120, 261–270.
- 17 Ramsey M H, Geelhoed B, Damant, AP, Wood, R (2011) Improved evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of between-sampler bias using sampling proficiency testing. *Analyst*, 136 (7), 1313 – 1321. DOI:10.1039/C0AN00705F.
- 18 Ramsey M H (1998) Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 97–104.
- 19 Lyn J A, Ramsey M H, Coad D S, Damant A P, Wood R, Boon K A (2007) The duplicate method of uncertainty estimation: are 8 targets enough? *Analyst* 132, 1147-1152. DOI: 10.1039/b702691a.
- 20 Rostron P and Ramsey M H (2012) Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA. *Accreditation and Quality Assurance*. 17, 1, 7-14. DOI: 10.1007/s00769-011-0846-2

- 21 Ramsey M H and Ellison S L R (2017) Combined uncertainty factor for sampling and analysis. *Accreditation and Quality Assurance*, 22(4), 187-189 DOI 10.1007/s00769-017-1271-y
- 22 Lyn J A, Ramsey M H, Fussel R J, Wood R (2003) Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. *Analyst*, 128 (11), 1391 – 1398
- 23 Ramsey M H, Ellison S L R (2015) Uncertainty Factor: an alternative way to express measurement uncertainty in chemical measurement. *Accreditation and Quality Assurance*. 20, 2,153-155. doi:10.1007/s00769-015-1115-6
- 24 Ramsey M H, Argyraki A (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of the Total Environment*, 198, 243–257.
- 25 De Zorzi, Belli M, Barbina M, Fajgelj A, Jacimovic R, Jeran Z, Menegon S, Pati A, Petruzzelli G, Sansone U, Van der Perk M.(2008) Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 70, 745–752. DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.07.068
- 26 De Zorzi, Barbizzzi S, Belli M, Barbina M, Fajgelj A, Jacimovic R, Jeran Z, Menegon S, Pati A, Petruzzelli G, Sansone U, Van der Perk M.(2008) Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 70, 745–752. DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.07.068
- 27 Kurfurst U, Desaulles A, Rehnert A, Muntau H (2004). *Accreditation and Quality Assurance*, 9, 64–75.
- 28 Minkkinen P (2004) Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 85–94.
- 29 Gy P M (1998) *Sampling for Analytical Purposes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- 30 Gy P M (2004) Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. Special Issue of *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 7–70.
- 31 Pitard F F (1993) *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition.
- 32 Smith P L (2001) *A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on the Seven Sampling Errors of Pierre Gy*. ASA SIAM, USA.
- 33 Analytical Methods Committee (2001). Robust statistics: a method of coping with outliers. Technical Brief No.6, Royal Society of Chemistry, London. "http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp"
- 34 Ramsey M H (1993) Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. *Applied Geochemistry*, 2, 149–153.
- 35 Nordtest Sampler Certification, Version 1-0, Nordic Innovation Centre (2005).
- 36 Thompson M, Wood R (1995) Harmonised guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 649–666.
- 37 Magnusson B, Naykki T, Hovind H, Krysell M (2003) *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02). Can be obtained from www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm under link Rapporter.
- 38 Thompson M, Coles B J, Douglas J K (2002) Quality control of sampling: proof of concept. *Analyst*, 127, 174–177.
- 39 Farrington D, Jervis A, Shelley S, Damant A, Wood R, Thompson M (2004) A pilot study of routine quality control of sampling by the SAD method, applied to packaged and bulk foods. *Analyst*, 129, 359–363.
- 40 Codex (2004) Guidelines on measurement uncertainty CAC/GL 54-2004.
- 41 Ellison S L R and Williams A (Eds). Eurachem/CITAC guide: Use of uncertainty information in compliance assessment. (First Edition, 2007). Available from www.eurachem.org.

- 42 ISO/IEC Guide 98-4:2012(en) Uncertainty of measurement — Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment. International Organization for Standardization, Geneva (2012).
- 43 JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd edition.
- 44 Bettencourt da Silva R, Williams A (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Available from www.eurachem.org.
- 45 Ramsey M H, Thompson M, Hale M (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 23–36.
- 46 Thompson M, Fearn T (1996) What exactly is fitness for purpose in analytical measurement? *Analyst*, 121, 275–278.
- 47 Boon K A and Ramsey M H (2012) Judging the fitness of on-site measurements by their uncertainty, including the contribution from sampling. *Science of the Total Environment* 419, 196–207 <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.001>
- 48 Ramsey M H and Boon K A (2012) Can *in situ* geochemical measurements be more fit-for-purpose than those made *ex situ*? *Applied Geochemistry* 27, 969–976. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.022>
- 49 AMC (2018) Analytical Methods Committee Technical Brief No 84. Beam sampling: taking samples at the micro-scale, *Analytical Methods*, 10, 1100–1102
- 50 Rostron, P, Heathcote J A, Ramsey, M H (2015) Evaluation of uncertainties in *in situ* and *ex situ* gamma measurements on land areas with low contamination levels. *Journal of Radiological Protection* 35 (2015) 391–399. DOI: <https://dx.doi.org/10.1088/0952-4746/35/2/391>
- 51 Commission Regulation (EC) No 563/2002 of 2 April 2002 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, *Official Journal of the European Communities*, L 86/5 to L 86/6.
- 52 European Directive 79/700/EEC. OJ L 207, 15.8.1979, p26.
- 53 Robust ANOVA programs available for balanced design (RANOVA) and both balanced and unbalanced designs (RANOVA2) from website of Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/>
- 54 Ramsey M H, Lyn J A, Wood R (2001) Optimised uncertainty at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose in food analysis. *Analyst*, 126, 1777–1783.
- 55 Lyn J A, Palestra I M, Ramsey M H, Damant A P, Wood R (2007) Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement*, 12, 67–74.
- 56 Argyraki A, (1997) Estimation of measurement uncertainty in the sampling of contaminated land. PhD Thesis (Imperial College) awarded by University of London.
- 57 Thompson M, Walsh J N A (1989) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie, Glasgow.
- 58 Ramsey M H, Solomon-Wisdom G O, Argyraki A (2013) Evaluation of *in situ* heterogeneity of elements in solids: implications for analytical geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 4, 379–391. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00236.x
- 59 Analytical Methods Committee (2002) Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables, Technical Brief No.10, Royal Society of Chemistry, London. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
- 60 Ramsey M H, Taylor P D, Lee J C (2002) Optimized contaminated land investigation at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (5), 809–814.
- 61 ISO 18400-104:2018, Soil Quality – Sampling – Part 104: Strategies, Annex C.

- 62 Dahinden R, Desaulles A (1994) *Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene*. Liebefeld, Switzerland, p27.
- 63 ISO 3534-2: 2006 Statistics – Vocabulary and symbols - Part 2: Applied statistics. International Organization for Standardization, Geneva (2006).
- 64 AMC (2005) Analytical Methods Committee Technical Brief No 19. Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
- 65 ISO Standard 78-2: Chemistry – Layouts for Standards – Part 2: Methods of Chemical Analysis (Second Edition, 1999).
- 66 IUPAC (2005) Terminology in Soil Sampling (IUPAC Recommendations 2005), prepared for publication by De Zorzi P, Barbizzi S, Belli M, Ciceri G, Fajgelj A, Moore D, Sansone U, and Van der Perk M. *Pure and Applied Chemistry*, 77 (5), 827–841.
- 67 ISO 11074:2015 Soil Quality – Vocabulary. International Organization for Standardization, Geneva (2015).
- 68 ISO 7002:1986 Agricultural food products – Layout for a standard method of sampling from a lot. First edition, International Organization for Standardization, Geneva (1986)
- 69 Cochran, W.G. (1977) *Sampling Techniques*, Wiley
- 70 Lyn J A, Ramsey M H, Damant A, Wood R (2005), Two stage application of the OU method: a practical assessment, *Analyst*, 130, 1271-1279