Jubilee Volume (1946-2001) : pp. 165-168, December, 2001
ISSN 1516-8913 Printed in Brazil

BRAZILIAN ARCHIVES OF BIOLOGY AND TECHNOLOGY

A N I N T E R N A T I O N A L J O U R N A L

Regra Prática Para a Limitação das Repetições nas Medidas Físico-Químicas[℘]

Arthur O. Schwab
Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas

ABSTRACT

In order to obtain a limitation of the number of repetitions in physico-chemical measurements, the author proposes formula 8 of this paper. Δ *is the difference between the maximum and minimum value of the measurements (form. 3) and A the approximation desired or imposed.*

Key Words: Physico-chemical measurements

INTRODUÇÃO

Toda medida físico-química, efetuada em condições adequadas, está inevitavelmente sujeita a pequenas flutuações de caráter fortuito (“erros acidentais”) e que ora lhe aumentam, ora lhe diminuem o resultado. O experimentador costuma pôr-se ao abrigo dessas flutuações, repetindo a medida grande número de vezes e admitindo como certa, ou mais plausível, a média aritmética de todos os resultados. Teoricamente, quando o número de repetições atingir valor infinito, a média obtida representará o valor exato da grandeza a determinar, - supondo excluído todo erro sistemático.

A regra prática, assim formulada, parece simples, lógica e suficiente. Não obstante, ela encerra grave indeterminação no que tange ao *número de repetições*, pois este, na prática, nunca é elevado.

É evidente, óbvio mesmo, que os diversos métodos usados no laboratório não são equivalentes, não são igualmente *precisos*. Uns exigem menor, outros maior número de repetições, mas, até agora, nenhuma regra prática foi estabelecida para calcular o número mais adequado a cada processo. Tal número é absolutamente arbitrário e fixado apenas pelo bom senso do experimentador.

Diante desta indeterminação, a clássica “teoria dos erros” recomenda repetir a medida um número de vezes maior possível e aplicar à série de resultados cálculos estatísticos previamente postulados e que tem por fim avaliar a “precisão” da série, isto é, o “erro” com que se deve contar no resultado global. Para este fim, preconiza o cálculo do “erro médio”, “erro provável”, “erro da média”, etc.

O *erro mé*dio de cada medida,

$$d = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n}} = const.$$

dado o seu caráter de média, é independente do número de repetições e, do ponto de vista estatístico, representa um “parâmetro” característico da série. Mede sua “precisão” ou “dispersão” e está relacionado com o módulo de

[℘] Artigo publicado no *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, v. 2, pp. 33-40, 1947.

convergência ou constante *h* da lei de *Gauss* pela expressão

$$d = \frac{1}{h\sqrt{2}}$$

Nota – Para simplificar os cálculos, o erro "e" da fórmula acima representa o "erro verdadeiro", que, na prática, é substituído pelo "erro aparente", determinável apenas com *n* – 1 graus de liberdade. Por este motivo, encontra-se geralmente *n* substituído por *n* – 1.
O "erro da média"

$$m = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n^2}}$$

evidentemente é função de *n*; diminui, quando *n* aumenta e anula-se quando $n = \infty$, isto é, neste limite, a média coincide com o valor exato da grandeza a avaliar.
Das duas definições citadas deduzimos:

$$\mathrm{n}\, d^2 = \sum^{n} e^2 \qquad (1)$$

$$\mathrm{n}^2\, m^2 = \sum^{n} e^2 \qquad (2)$$

Para limitar o número *n* de repetições, partimos dos seguintes fatos de observação banal, quotidiana:

1º Numa série suficientemente longa de medições observamos, desde o início, uma medida máxima, *Mx*, e outra mínima, *Mn*, só excepcionalmente ultrapassadas: a série se "estabiliza" prontamente.

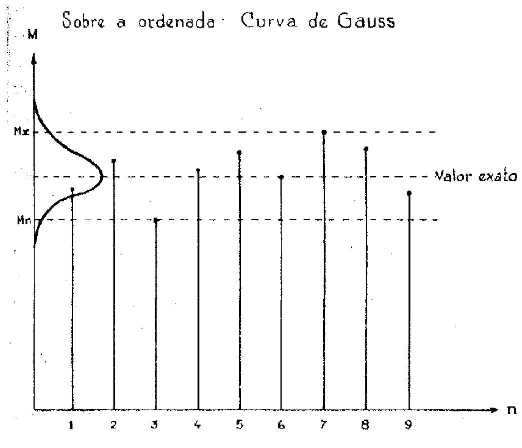

Fig. 1

Como bem o ilustra o gráfico da figura nº 1, a diferença

$$\Delta = Mx - Mn = const. \qquad (3)$$

atinge rapidamente valor máximo, constante, e que, por isso, é independente do número total de repetições, isto é, como *d*, pode servir como medida da "precisão" ou "dispersão" da série. — Este fato aparentemente contradiz a lei de Gauss, que admite erros de qualquer grandeza, mas atribui-lhes probabilidade (freqüência) tão pequena que, praticamente, são inexistentes. Além disso, a lei em apreço só se aplica a séries muito extensas, nunca observadas nos trabalhos de laboratório.
2º A sensibilidade dos nossos instrumentos ou métodos não é infinita. Toda medida de grandeza convenientemente definida é feita com certa *aproximação A*, diretamente relacionada com as causas das flutuações fortuitas (erros acidentais) e que, na melhor das hipóteses, é igual à sensibilidade do instrumento ou método. Assim, por exemplo, não é possível medir frações de milímetro com escala graduada em milímetros, nem é possível pesar centésimos de miligrama com balança sensível ao décimo de miligrama, *por maior que seja o número de repetições.*
Em virtude da existência dessa aproximação *A*, desejada (nos casos de limitação voluntária a certa aproximação previamente estabelecida) ou imposta pelas condições experimentais, todo número de repetições superior a certo limite "*m*" resulta em pura perda de tempo e trabalho. Em outras palavras, o número de repetições é necessariamente limitado a esse valor *m*. Deduz-se ainda que o erro da média, *m* não pode ser inferior a certo limite, função de *m*, o que nos permite definir imediatamente o que se pode chamar média boa ou razoável.
Estabelecemos, baseados nas considerações anteriores, que a média é "boa", "razoável" ou "adequada", quando seu erro (erro da média), *m*, é igual à aproximação *A*, desejada ou imposta. Formulamos, pois:

$$m = A \qquad (4)$$

e perguntamos: quantas vezes devemos repetir a medida para obter este resultado?
Sabemos que o erro da média é função de *n* e o gráfico da figura nº 2 nos mostra de que maneira *m* diminui quando *n* aumenta. Para certo valor $m = A$,

obtemos $n = m$ e o problema se reduz a esta pergunta: qual é o valor de m ?

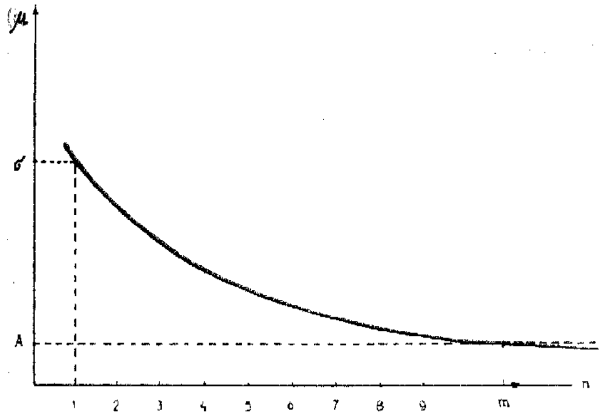

Fig. 2

Para achar resposta, partimos da relação *(3)*. É evidente, e o gráfico nº 1 demonstra, que o valor absoluto de qualquer erro de uma série de medidas é inferior à diferença máxima Δ . Portanto

$$|e| < \Delta$$

Logo

$$e^2 < \Delta^2$$

e

$$\sum^{n} e^2 < n\,\Delta^2$$

$$\sum^{m} e^2 < m\,\Delta^2$$

Mas, segundo *(2)* e *(4)*

$$\sum^{m} e^2 < m^2 A^2 \qquad (5)$$

Portanto $$m < \frac{\Delta^2}{A^2} ,$$

ou então $$m = g\frac{\Delta^2}{A^2} , \qquad (6)$$

com $g < 1$.

Trata-se agora de precisar melhor o valor de g. De *(1)* e *(5)* deduzimos imediatamente

$$m < \frac{o^2}{\Delta^2}$$

Igualamos com *(6)*, obtemos

$$g < \frac{o^2}{\Delta^2} \qquad (7)$$

Ora, d e Δ possuem ambos o caráter de parâmetros, isto é, são independentes do número total de medidas. Ambos servem para medir a precisão ou dispersão da série e, por isso, devem variar paralelamente de uma série para outra, e independentemente da natureza da medida (mecânica, elétrica, óptica, biológica, etc.). Em outras palavras: g possui o caráter de uma constante "universal". A teoria clássica dos erros desconhece a existência de erros máximos ou mínimos e por isso pensamos ser impossível calcular teoricamente o valor de g. Resta-nos apenas o recurso de determiná-lo empiricamente a partir da relação *(7)*.
Baseados em nossa experiência, aliás, deficientíssima, admitimos provisoriamente o valor $g = 1/10$. A fórmula *(6)* toma o aspecto

$$m = \tfrac{1}{10}\frac{\Delta^2}{A^2} \qquad (8)$$

É interessante comparar os valores de m, assim calculados, com os da relação D / A, como é feito a seguir:

Relação = 5	m = 2,5
Relação = 10	m = 10
Relação = 15	m = 22,5
Relação = 20	m = 40
Relação = 30	m = 90
Relação = 40	m = 160

etc.

Da tabela acima tiramos a seguinte conclusão, perfeitamente lógica: É bem mais econômico caprichar nas medidas, isto é, reduzir o valor de Δ, do que pretender obter a mesma precisão no resultado final multiplicando o número de repetições. Esta conclusão constitui a essência e a principal vantagem da regra aqui proposta, aplicável a todos os trabalhos de rotina e especialmente nas práticas dos laboratórios de ensino. O operador, ou aluno, que trabalha sem os devidos cuidados, é automaticamente obrigado a multiplicar o número de medições, garantindo assim resultados de precisão constante.

O seguinte exemplo ilustra a aplicação da regra na prática. — Fazemos primeiramente 10 medidas e constatamos que *D/A* é igual a 12. Aumentamos para 15 o número de repetições. Nesta nova série *D/A* aumentou para 16. Com 20 medições, verificamos que *D/A* conserva seu valor. A série é então considerada suficiente e sua média pode ser calculada. O erro desta média será fatalmente igual ou inferior à aproximação desejada ou imposta.
O resultado final, média das medições deve ser escrito de tal forma que todas as cifras, menos a última, sejam exatas. Esta última tem caráter puramente simbólico: ela nos indica com que aproximação foi feita a medida. Trabalhando segundo o método aqui exposto, sabemos de antemão que todas as cifras da média são exatas até a aproximação *A*, convenientemente representada por fração decimal (0,1 — 0,01 — 0,001, etc.) da unidade adotada. Por exemplo, seja *A* = 0,1 e 33,4622 a média da série; escreveremos o resultado sob a forma "33,46", com todas as cifras exatas, menos a última.
Finalizando, advertimos que as relações aqui expostas são essencialmente estatísticas. Aplicam-se com maior ou menor rigor apenas a séries longas. Contudo, pensamos que tal fato não lhes diminui o valor prático.