

COMENTÁRIOS SOBRE O TRABALHO 'ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO: ESTUDO DE CASO NO ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ϵ -CAPROLACTAMA COM DETERMINAÇÃO POR CG-DIC'

Belo Horizonte, 15 de setembro de 2014.

Prezados Editores da Química Nova,

Em suas páginas 1664-1667 do número 5 do volume 35 de 2012 a Química Nova publicou o artigo de Fabio Silvestre Bazilio, Marcus Vinícius Justo Bomfim, Rodrigo Justo de Almeida e Shirley de Mello Pereira Abrantes, intitulado "Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de ϵ -caprolactama com determinação por CG-DIC" (cromatografia gasosa com detector de ionização de chama), apresentando a estimativa da incerteza de medição do ensaio de migração de ϵ -caprolactama.¹ Constatamos que, esse artigo apresenta inconsistências conceituais nas duas Equações 3 e 6, que comprometem seus cálculos, como mostraremos na sequência.

A Equação 3 do artigo,¹ abaixo reproduzida, calcula uma incerteza combinada relativa, $u_{(dil)}$ para o produto ou a divisão das concentrações dos três padrões usados na calibração do CG-DIC, conforme prevê o caso particular da lei de propagação de incertezas, dado pela Equação 12 da seção 5.1.6 do GUM² para $p_i = 1$ e Regra 2 da seção 8.2.6 do QUAM³.

$$u_{(dil)} = \sqrt{\left(\frac{u_{(P_1)}}{C_{P_1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{(P_2)}}{C_{P_2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{(P_3)}}{C_{P_3}}\right)^2} \quad (3)$$

Assim, a Equação 3 está associada a equações do tipo: $dil = C_{P_1} \times C_{P_2} \times C_{P_3}$ ou $dil = C_{P_1} / C_{P_2} / C_{P_3}$. Essas duas equações, nenhuma delas presentes no artigo, não representam nenhuma grandeza física mensurável, uma vez que diluição (dil) não é uma grandeza, mas um procedimento experimental. Elas apenas calculam produtos ou divisões de valores. Logo, a Equação 3 não tem nenhum significado metrológico. Além do mais, ela também apresenta uma incoerência de notação, pois usa o símbolo u , seguido de um índice, para significar ao mesmo tempo incerteza relativa ($u_{(dil)}$) e incerteza padrão (u_{P_1} , u_{P_2} e u_{P_3}), dificultando a compreensão do trabalho.

O mensurando é especificado no artigo como sendo a concentração C_0 da ϵ -caprolactama, que migrou da embalagem plástica contendo poliamida 6 para um solvente simulante (etanol 95%), por meio de sua Equação 1. A incerteza padrão combinada do mensurando (u_{C_0}) é corretamente calculada pela Equação 4, a clássica equação para o desvio padrão de previsão sobre uma reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados ordinário, a qual os autores chamam de "incerteza associada à curva analítica". Estranhamente, uma outra incerteza combinada para C_0 é calculada, combinando a incerteza padrão relativa do próprio mensurando com a incerteza relativa combinada de diluição dos padrões ($u_{(dil)}$) e com uma incerteza de repetibilidade ($u_{(rep)}$) por meio de sua Equação 6:

$$u_{Comb} = C_0 \times \sqrt{\left(u_{(dil)}\right)^2 + \left(\frac{u_{(rep)}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{(C_0)}}{C_0}\right)^2} \quad (6)$$

A Equação 6 apresenta três inconsistências conceituais. A primeira delas reside no fato de que C_0 é ao mesmo tempo grandeza de saída e grandeza de entrada, já que, segundo os autores, u_{comb} seria a

incerteza padrão combinada do mensurando C_0 e u_{C_0} seria a incerteza padrão de C_0 . Essa equação não pode ser deduzida aplicando a lei de propagação de incertezas à Equação 1, inclusive porque as concentrações dos padrões de calibração, que não aparecem explicitamente na Equação 1, não se relacionam funcionalmente com o mensurando por simples multiplicações e divisões.

A segunda inconsistência da Equação 6 advém do fato de que ela contempla em duplicidade a incerteza de repetibilidade da resposta instrumental na amostra de ensaio. Isso porque a parcela $1/p$, dentro do radical da Equação 4, já contempla essa contribuição para a incerteza de C_0 . Lembramos que desde a publicação do VIM⁴ e da Portaria do INMETRO n.º 232, de 08 de maio de 2012, a denominação oficial para o termo *repetitividade*, que aparece no artigo, passou a ser *repetibilidade*.

Finalmente, a terceira inconsistência da Equação 6 decorre do fato de que a única forma de corretamente transferir as incertezas dos padrões de calibração para a concentração do analito na amostra de ensaio é fazendo o ajuste da curva de calibração por meio de um método de mínimos quadrados bivariado (MMQB). Essa inconsistência fica ainda mais patente no seguinte raciocínio lógico: a Equação 3 prevê que, se a curva de calibração for obtida com um maior número de padrões de calibração, maior será o valor de u_{dil} , pois mais parcelas haveria no seu radical. Assim, contrariamente aos conceitos básicos da estatística, a incerteza combinada do resultado da medição, dada pela Equação 6, crescerá se aumentássemos o número de pontos da curva de calibração.

Um terceiro erro conceitual é cometido na definição de $u_i(y)$, presente na equação de Welch-Satterthwaite, quando se escreve: " $u_i(y)$ é a incerteza padrão da componente i ". De fato, $u_i(y)$ é a contribuição da grandeza de entrada i para a incerteza combinada da grandeza de saída, y . No presente caso, no entanto, esse equívoco não tem efeito sobre o valor do grau de liberdade efetivo calculado, uma vez que os coeficientes de sensibilidade para as duas grandezas de entrada da função de medição que melhor representa o mensurando são ambos unitários, tornando de fato $u_i(y) = u(x_i)$.

No material suplementar que acompanha esta carta detalhamos as discussões acima e mostramos que a função de medição que melhor representa o mensurando, por nós designado C_{anal} , e a correta equação para o cálculo de sua incerteza padrão combinada são, respectivamente:

$$C_{anal} = \frac{A - a}{b} + C_{prec} = C_0 + C_{prec}$$

e

$$u(C_{anal}) = \sqrt{u^2(C_0) + u^2(C_{prec})}$$

onde, $u(C_0)$ e $u(C_{prec})$ são, respectivamente, as incertezas padrão de calibração e da correção nula de precisão intermediária ou de reprodutibilidade. Não obstante os vários erros conceituais cometidos no artigo aqui comentado, o valor da incerteza padrão combinada do mensurando ali calculado ($u(C_0) = 1,30$ mg/L) é somente 20% maior que seu valor corretamente calculado com os dados disponíveis no artigo: $u(C_{anal}) = 1,08$ mg/L. Isto porque a parcela de incerteza dos padrões de calibração, indevidamente inserida na Equação 3, é desprezível. Mas será que podemos confiar na qualidade metrológica

de um resultado de medição na esperança de que, por sorte, sua incerteza de medição seja corretamente calculada?

Atenciosamente,

Prof. Wellington Ferreira de Magalhães
 Depto. De Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais
 – UFMG
 Email: welmag@ufmg.br, welmag@terra.com.br

REFERÊNCIAS

1. Bazilio, F. S.; Bomfim, M. V. J.; Almeida, R. J.; Abrantes, S. M. P.; *Quim. Nova*; **2012**, *35*, 1664.
2. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. *Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição* – GUM 2008. 1ª Edição Brasileira da 1ª Edição do

BIPM de 2008: Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, ISBN: 978-85-86920-13-4, **2012**.

3. EURACHEM/CITAC/CITAC Guide CG 4. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd. ed. S. L. R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams (Editors). 133p. **2012**. Disponível em: http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf. Visitado em 20/10/2013.
4. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. *Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados* (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012. (Traduzido de: International Vocabulary of Metrology: basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012. 3rd. ed. 2012. Traduzido por: grupo de trabalho luso-brasileiro, ISBN: 978-85-86920-09-7.). Disponível em http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf. Visitado em 20/10/2013.

RESPOSTA À CARTA ENVIADA AOS EDITORES

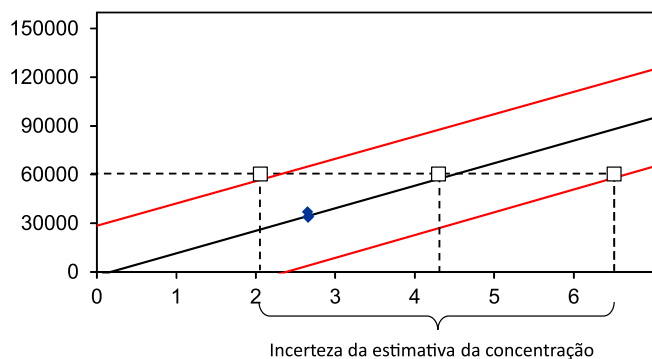
Rio de Janeiro, 1 de outubro de 2014.

Prezados Editores da Química Nova,

Primeiramente, gostaríamos de parabenizar o autor da carta aos editores pela minuciosa avaliação dos conceitos empregados e pelo enorme esforço para disseminar o assunto. É necessário que haja uma maior conscientização a cerca do tema e as discussões devem sempre ser bem recebidas.

A Equação 4 foi chamada de “incerteza associada à curva analítica” pois é associada somente à variabilidades decorrentes da estimativa da equação da reta pelo método dos mínimos quadrados ordinários - MMQO. A equação é decorrente do intervalo de confiança da reta estimada, onde para uma determinada área, proveniente da análise cromatográfica da amostra, é definido um intervalo de possíveis concentrações, como observado na figura a seguir.

Intervalo de Confiança da Reta



A “incerteza associada à curva analítica” não engloba nenhuma fonte de incerteza associada ao ensaio de migração, sendo esta estimada através da repetibilidade do método. Vale lembrar que o termo repetibilidade foi adotado pelo Vocabulário Internacional de Metrologia - VIM, em sua edição de 2012, publicado posteriormente à publicação do referido artigo. A incerteza combinada u_{comb} (Equação

6) combina as incertezas associadas à curva analítica u_{co} , à repetibilidade do método u_{rep} e ao preparo dos padrões u_{dil} . A incerteza C_0 é somente grandeza de saída, uma vez que apesar de a “incerteza associada à curva analítica” ser representada por u_{co} , esta é somente uma contribuição da estimativa da reta pelo MMQO para a concentração final do analito. A incerteza associada à repetibilidade apresentada no artigo não é somente relacionada às variações das respostas instrumentais, como sugerido pela carta entregue aos editores. Tal incerteza engloba todas as fontes de variações decorrentes do ensaio de migração, tais como tamanho da amostra, tempo e temperatura de migração, transferência do analito para a solução de migração, além da variabilidade do equipamento. Contudo, esta última é desprezível frente às demais. Assim, a contribuição da variabilidade do equipamento para u_{co} não pode de forma alguma, neste caso em particular, ser considerada como incerteza da repetibilidade do método, como sugerido na carta aos editores. Com base no descrito, a incerteza estimada de 1,08 mg/L, sugerida como sendo a “correta” incerteza a ser reportada, deixa de lado todas as contribuições das variações do ensaio de migração, apresentando um erro na sua estimativa. Com isso, o autor apresenta uma incerteza com a aplicação de todos os conceitos apresentados, porém incorreta.

Para o autor da carta entregue aos editores, para que seja transferida a incerteza da diluição dos padrões para a concentração do analito, seria necessária a utilização do método de mínimos quadrados bivariado (MMQB). De fato, segundo o EURACHEM (2000), o procedimento utilizado para o ajuste linear pelo MMQO assume que as incertezas dos valores da abscissa são consideravelmente menores comparados a incerteza dos valores da ordenada. Na metodologia analítica estudada, a incerteza associada ao preparo dos padrões (variação dos valores da abscissa) é consideravelmente menor em relação à incerteza associada à repetibilidade (variação dos valores da ordenada), fazendo com que o modelo possa ser aplicado. Como corretamente apontado pelo autor da carta aos editores, a inclusão desta fonte de incerteza não interfere no resultado final. No entanto, apesar de sua baixa contribuição para a incerteza combinada final é importante que esta fonte esteja presente na sua estimativa para uma melhor representação do ensaio, e ainda corroborar a correta aplicação do MMQO.

Por fim, concordamos que o método empregado pode não ser o mais adequado, porém além de relatar uma experiência passada

no laboratório, o objetivo principal do artigo foi o de trazer atenção para a importância da estimativa da incerteza de medição para os resultados analíticos. Porém, a estimativa da incerteza de medição apresentada foi baseada em referências nacionais e internacionais, de revistas e autores respeitados no assunto. Os GUIAS são referências a serem consultadas, contudo não possuem obrigatoriedade de aplicação e não devem em momento algum ser utilizados sem que se leve em consideração a experiência analítica. Existem diversas opiniões sobre o assunto, cada qual com o seu mérito e descrédito. Esta diversidade leva a extensas discussões sobre qual a melhor metodologia a ser aplicada, porém devemos observar cada caso e aplicar a que melhor atenda ao propósito. Devemos observar que

até mesmo estudiosos sobre o assunto, como o autor da carta aos editores, podem cometer falhas e desconsiderar importantes fontes de incerteza, como observado em suas colocações e discutido anteriormente.

Atenciosamente,

Fabio Silvestre Bazilio, Marcus Vinícius Justo Bomfim, Rodrigo Justo de Almeida e Shirley de Mello Pereira Abrantes
Departamento de Química, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS), Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Av. Brasil 4365, Manguinhos, 21040-900 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

COMENTÁRIOS SOBRE O TRABALHO ‘ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO: ESTUDO DE CASO NO ENSAIO DE MIGRAÇÃO DE ϵ -CAPROLACTAMA COM DETERMINAÇÃO POR CG-DIC’

Prof. Wellington Ferreira de Magalhães
 Depto. De Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG
 Email: welmag@ufmg.br, welmag@terra.com.br

INTRODUÇÃO

Em suas páginas 1664-1667 do número 5 do volume 35 de 2012 a Química Nova publicou o artigo de Fabio Silvestre Bazilio, Marcus Vinícius Justo Bomfim, Rodrigo Justo de Almeida e Shirley de Mello Pereira Abrantes, intitulado “*Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de ϵ -caprolactama com determinação por CG-DIC*” (cromatografia gasosa com detector de ionização de chama), apresentando a estimativa da incerteza de medição do ensaio de migração de ϵ -caprolactama, com determinação por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.¹ Esse é o único artigo na revista Química Nova entre os 570 artigos publicados no período de janeiro 2012 a outubro de 2013 que trata do cálculo da incerteza de medição. Nesse mesmo período, a Química Nova publicou mais de setenta artigos (12%) relacionados ao desenvolvimento ou à validação de procedimentos analíticos. Em somente três deles a palavra incerteza é citada, sem maiores informações de seu significado e como foi obtida.²⁻⁴ Como muito bem enfatizado por Bazilio, F. B. *et al.*,¹ no segundo parágrafo de sua introdução, a incerteza de medição é requisito para a acreditação de laboratórios de calibração e ensaios, aqui incluindo os laboratórios químicos, pela norma ISO 17025 junto ao INMETRO.⁵ Esse requisito demonstra a importância da incerteza de medição como critério para avaliar a qualidade do resultado de medição e para garantir sua confiabilidade, rastreabilidade, aceitabilidade e compatibilidade a outros resultados de medição da mesma grandeza. Infelizmente, a comunidade química brasileira tem dado pouca atenção a esse parâmetro metrológico nas publicações nacionais, como demonstra a escassez de artigos sobre o assunto.

O trabalho publicado segue as quatro etapas básicas do procedimento de cálculo de incerteza preconizados pelo Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, o GUM⁶ e pelo Guia Eurachem/Citac de cálculo de incerteza em medições analíticas, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement – QUAM.⁷ No entanto, ele apresenta inconsistências conceituais nas duas Equações 3^B e 6^B, abaixo reproduzidas, que comprometem os cálculos e sua mais importante afirmação, e, por que não dizer, conclusão: “*A incerteza proveniente do preparo dos padrões, estimada para o ensaio de migração, foi a de menor contribuição para a incerteza combinada final, enquanto a incerteza associada à curva analítica foi a de maior impacto*”.

Ressalte-se que o artigo apresenta considerável semelhança com aqueles de suas referências 8, 13 e 16, os quais apresentam inconsistências conceituais similares.

Como apresentado no parágrafo anterior e no restante do texto deste material suplementar, indicaremos os números das equações e figuras constantes no artigo pelos respectivos números naquela publicação, seguidos do expoente B. As equações que mostram apenas os cálculos e o resultado numérico de equações previamente apresentadas, guardarão o número da equação original, seguido da letra R. Usaremos os vocábulos metrológicos definidos no Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM⁸ e os termos estatísticos associados à incerteza de medição definidos no GUM.⁶ A partir desse ponto e em todo primeiro uso desses vocábulos, eles serão colocados entre aspas e seguido das referências de suas definições.

De acordo com a abordagem de baixo para cima (bottom-up) do GUM⁶ o cálculo da “incerteza de medição”^{6,8} de uma “grandeza”^{6,8} mensurável, denominada de “mensurando”^{6,8} ou “grandeza de saída”,^{6,8} se faz por meio da transferência das incertezas de medição das “grandezas de entrada”^{6,8} e de possíveis “grandezas de influência”^{6,8} para a grandeza de saída, aplicando a “lei de propagação de incertezas”⁶ à “função de medição”,^{6,8} fisicamente consistente e definidora do mensurando. Assim, o valor obtido desse procedimento representa a incerteza de uma grandeza mensurável. O caso mais simples de função de medição é aquela associada a uma “medição direta”⁹, como por exemplo, o volume em uma bureta ou pipeta graduada. Nesse caso, a função de medição do mensurando volume (V) é definida pela soma do volume indicado (leitura) pelo instrumento de medição (V_{ind}) com as “correções”^{6,8} de calibração (C_{cal}) de “precisão”⁸ (C_{prec}) (“repetibilidade”⁸) de “resolução”⁸ (C_{res}) e de variação da temperatura do laboratório em torno de sua temperatura média ($C_{vartemp}$):¹⁰

$$V = V_{ind} + C_{cal} + C_{prec} + C_{res} + C_{vartemp} \quad (1)$$

A expressão matemática da função de medição acima decorre da natureza aditiva dos “erros sistemáticos”⁸ ou “efeitos sistemáticos”⁶ e dos “erros aleatório”⁸ ou “efeitos aleatórios”⁶ sobre cada replicação do valor medido de um mensurando, obtido por medição direta. Esse tipo de modelo constituído da soma de parcelas sistemáticas e estocásticas também é usado em análise de variância – ANOVA e em regressão linear. A “indicação”⁸, no caso a V_{ind} , não tem incerteza, pois uma leitura equivocada da indicação é um erro humano grosseiro (a maioria dos metrologistas preferem atribuir a incerteza de calibração à indicação; essa não é a nossa preferência). No entanto, quando fazemos a correção para qualquer erro sistemático isso implica em mais uma fonte de incerteza, pois toda correção é estimada por medição ou calibração. A incerteza associada à interpolação entre duas marcas na leitura da “escala dum instrumento de medição mostrador”⁸ analógico (ver seções 3.3 a 3.5 do VIM⁸) está contemplada na correção de “resolução dum dispositivo mostrador”⁸ (ver seção 4.15 do VIM⁸). Na Equação 1 todas as fontes de incerteza recaem sobre as correções, sendo aquelas para precisão e resolução sempre nulas, mas suas incertezas não são nulas. A grande maioria dos mensurandos da química é de medição indireta. Nesses casos, os resultados de uma ou mais medições diretas – as grandezas de entrada – são funcionalmente relacionados ao mensurando – a grandeza de saída – por meio da função de medição ou equação do mensurando. O caso particular da lei de propagação das incertezas, quando a função de medição envolve apenas somas e subtrações (ver exemplo na seção 5.1.5 do GUM⁶ e Regra 1 da seção 8.2.6 do QUAM⁷), estabelece que a incerteza padrão da grandeza de saída é a raiz quadrada da soma das

incertezas padrão das grandezas de entrada, que no caso da Equação 1 se torna:^{6,7,9,11}

$$u(V) = \sqrt{u^2(C_{\text{cal}}) + u^2(C_{\text{prec}}) + u^2(C_{\text{res}}) + u^2(C_{\text{vartemp}})} \quad (2)$$

Outro exemplo simples de função de medição é aquele para a concentração final, c_f , de uma solução, obtida da diluição de uma solução de concentração inicial, c_i , da qual se pipeta um volume inicial (V_i) e se dilui para o volume final (V_f):

$$c_f = c_i V_i / V_f \quad (3)$$

O caso particular da lei de propagação das incertezas, para quando a função de medição envolve apenas multiplicações e divisões, estabelece que a incerteza padrão relativa da grandeza de saída é igual à raiz quadrada da soma das incertezas padrão relativas das grandezas de entrada (Equação 12 da seção 5.1.6 do GUM⁶ para $p_i = 1$ e Regra 2 da seção 8.2.6 do QUAM⁷. Ver outro exemplo nas Equações 1 e 2 do artigo de Oliveira EC¹²). No caso da Equação 3 a incerteza relativa da concentração final de diluição se torna:^{6,7,9,11}

$$\frac{u(c_f)}{c_f} = \sqrt{\left(\frac{u(c_i)}{c_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V_i)}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2} \quad (4)$$

CÁLCULO DA INCERTEZA RELATIVA DADA PELA EQUAÇÃO 3^B, A QUAL NÃO REPRESENTA A INCERTEZA DE NENHUMA GRANDEZA FÍSICA

É fácil perceber, a partir de uma simples comparação com a Equação 4, que a Equação 3^B do artigo, abaixo reproduzida, calcula uma incerteza combinada relativa para o produto ou para a divisão das concentrações dos três padrões usados na calibração do CG-DIC.

$$u_{\text{dil}} = \sqrt{\left[\left(\frac{u_{P_1}}{C_{P_1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_2}}{C_{P_2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_3}}{C_{P_3}}\right)^2\right]} \quad (3^B)$$

Do acima exposto, fica evidente que a Equação 3^B está associada a equações do tipo:

$$\text{dil} = C_{P_1} \times C_{P_2} \times C_{P_3} \quad \text{ou} \quad \text{dil} = C_{P_1} / C_{P_2} / C_{P_3} \quad (5)$$

Essas duas equações, nenhuma delas presentes no artigo, não representam nenhuma grandeza física mensurável, uma vez que diluição (dil) não é uma grandeza, mas um procedimento experimental. Elas apenas mostram produtos ou divisões de valores. Evidentemente, à toda diluição está associada concentrações iniciais e finais, essas sim grandezas mensuráveis às quais podemos atribuir incertezas. Como consequência, o valor calculado pela Equação 3^B também não representa a incerteza de nenhum mensurando fisicamente realizável, por esse motivo não chamamos as Equações 5 de função de medição. Além do mais, a Equação 3^B também apresenta uma incoerência de notação, pois usa o símbolo u , seguido de um índice, para significar ao mesmo tempo incerteza relativa, em u_{dil} , e incerteza padrão, em u_{P_1} , u_{P_2} e u_{P_3} , dificultando a compreensão do trabalho. Considerando a primeira das Equações 5, os valores de x e de $u(x)$ apresentados na última linha da Tabela 3^B do artigo estão incorretos. O valor de x não deveria ser 1 e sim aquele resultado do produto das concentrações dos três padrões de calibração (ver cálculos dessas três concentrações nas Equações 6a, 6b e 6c abaixo), a saber:

$x = \text{dil} = 2,0022 \text{ mg/L} \times 16,9254 \text{ mg/L} \times 31,7444 \text{ mg/L} = 1075 \text{ (mg/L)}^3$, enquanto que o valor de $u(x)$ deveria ser $23,7 \text{ (mg/L)}^3$. Isso implicaria na incerteza relativa $u_{\text{dil}} = u(x)/x = 23,7 \text{ (mg/L)}^3 / 1075 \text{ (mg/L)}^3 = 0,022$, apresentada na última coluna da Tabela 3^B do artigo.

A Equação 2^B foi utilizada para calcular as incertezas das concentrações dos padrões de calibração. Ela é facilmente obtida aplicando-se a lei de propagação de incertezas na Equação 3 de diluição. Reescrevemos-a abaixo, usando a notação do artigo, como Equação 3':

$$c_{P_n} = C_e v_e / v_p \quad (3')$$

A Equação 3', não mostrada no artigo dos autores, define o mensurando cuja incerteza combinada é dada pela Equação 2^B, considerando que suas grandezas de entrada não são covariadas.

$$u_{P_n} = \sqrt{\left(\frac{C_e}{v_p} u_{(v_e)}\right)^2 + \left(\frac{v_e C_e}{v_p^2} u_{(v_p)}\right)^2 + \left(\frac{v_e}{v_p} u_{(C_e)}\right)^2} \quad (2^B)$$

A Tabela 1^B apresenta os dados dos volumes, suas incertezas expandidas e fatores de abrangências usados para calcular a incerteza padrão das três soluções padrão, de acordo com a Equação 2^B. Usando esses dados, refizemos os cálculos das três concentrações (ver Equações 6a, 6b e 6c) e de suas incertezas usando a Equação 2^B (ver Equações 7a, 8a, 9a). Calculamos também os valores das incertezas relativas das concentrações dos padrões, utilizando a Equação 4 acima (ver Equações 7b, 8b, 9b). Em seguida calculamos a incerteza de diluição de acordo com a Equação 3^B (ver Equação 10a) e encontramos o valor $u_{\text{dil}} = 0,022$, que corresponde ao valor de apresentado na Tabela 3^B e na Figura 3^B. Para confirmar o valor de u_{dil} , refizemos seu cálculo (ver Equação 10b) com as incertezas relativas dadas nas Equações 7b, 8b, 9b e obtivemos evidentemente o mesmo resultado 0,022, uma vez que a Equação 4 é equivalente à Equação 2^B.

$$C_{P_1} = \frac{0,2 \times 1000,8}{99,97} = 2,0022 \text{ mg/L} \quad (6a)$$

$$C_{P_2} = \frac{1,69 \times 1000,8}{99,93} = 16,9254 \text{ mg/L} \quad (6b)$$

$$C_{P_3} = \frac{3,17 \times 1000,8}{99,4} = 31,7444 \text{ mg/L} \quad (6c)$$

$$u_{P_1} = \sqrt{\left(\frac{1000,8}{99,97} \frac{0,01}{2,32}\right)^2 + \left(\frac{0,2 \times 1000,8}{99,97^2} \frac{0,06}{2,11}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{99,97} \frac{3,0}{2}\right)^2} = 4,325885 \times 10^{-2} \text{ mg/L} \quad (7a)$$

$$\left(\frac{u_{P_1}}{C_{P_1}}\right)^2 = \left(\frac{0,01/2,32}{0,2}\right)^2 + \left(\frac{0,06/2,11}{99,97}\right)^2 + \left(\frac{3,0/2}{1000,8}\right)^2 = 4,6680 \times 10^{-4} \quad (7b)$$

$$u_{P_2} = \sqrt{\left(\frac{1000,8}{99,93} \frac{0,01}{2,32}\right)^2 + \left(\frac{1,69 \times 1000,8}{99,93^2} \frac{0,06}{2,11}\right)^2 + \left(\frac{1,69}{99,93} \frac{3,0}{2}\right)^2} = 5,030118 \times 10^{-2} \text{ mg/L} \quad (8a)$$

$$\left(\frac{u_{P_2}}{C_{P_2}}\right)^2 = \left(\frac{0,01/2,32}{1,69}\right)^2 + \left(\frac{0,06/2,11}{99,93}\right)^2 + \left(\frac{3,0/2}{1000,8}\right)^2 = 8,8324 \times 10^{-6} \quad (8b)$$

$$u_{P_3} = \sqrt{\left(\frac{1000,8}{99,94} \frac{0,02}{2,32}\right)^2 + \left(\frac{3,17 \times 1000,8}{99,94^2} \frac{0,06}{2,11}\right)^2 + \left(\frac{3,17}{99,94} \frac{3,0}{2}\right)^2} = 9,89836583 \times 10^{-2} \text{ mg/L} \quad (9a)$$

$$\left(\frac{u_{P_3}}{C_{P_3}}\right)^2 = \left(\frac{0,02/2,32}{3,17}\right)^2 + \left(\frac{0,06/2,11}{99,94}\right)^2 + \left(\frac{3,0/2}{1000,8}\right)^2 = 9,7228 \times 10^{-6} \quad (9b)$$

$$u_{\text{dil}} = \sqrt{\left(\frac{4,325885 \times 10^{-2}}{2,0022}\right)^2 + \left(\frac{5,030118 \times 10^{-2}}{16,9254}\right)^2 + \left(\frac{9,898366 \times 10^{-2}}{31,7444}\right)^2} = 2,2031 \times 10^{-2} \quad (10a)$$

$$u_{\text{dil}} = \sqrt{4,6680 \times 10^{-4} + 8,8324 \times 10^{-6} + 9,7228 \times 10^{-6}} = 2,2031 \times 10^{-2} \quad (10b)$$

Portanto, embora o valor de u_{dil} calculado não tenha nenhum significado físico, seu valor concorda com as equações e dados apresentados. A concordância entre os valores da Equação 10a e da Equação 10b é um bom exemplo numérico de que, para o caso de multiplicações e divisões das grandezas de entrada não correlacionadas, o cálculo da incerteza combinada usando a lei de propagação na sua forma com coeficientes de sensibilidade ou, na sua forma particular com incertezas relativas, leva ao mesmo resultado.

CÁLCULO DA INCERTEZA COMBINADA DO MENSURANDO DADA PELA EQUAÇÃO 6^B, A QUAL INCLUI ERRADAMENTE AS INCERTEZAS DOS PADRÕES DE CALIBRAÇÃO

No artigo especifica-se o mensurando como sendo a concentração C_0 da ϵ -caprolactama, que migrou da embalagem plástica contendo poliamida 6 para um solvente simulante (etanol 95%), por meio de sua Equação 1^B:

$$C_0 = \frac{A - a}{b} \quad (1^B)$$

Onde, reproduzindo o texto do artigo, “ A é a média das áreas dos picos referentes às amostras obtidas pelo ensaio de migração, C_0 a concentração média do analito encontrada na amostra, b o coeficiente angular da reta, e a o coeficiente linear”.¹ A incerteza combinada padrão do mensurando, u_{C_0} , é calculada pela Equação 4^B do artigo, reproduzida abaixo, a qual os autores chamam de “incerteza associada à curva analítica”.

$$u_{C_0} = \frac{S_{\text{residual}}}{b} \sqrt{\frac{11}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}} \quad (4^B)$$

Essa é a clássica equação do desvio padrão de previsão (predição, interpolação ou extrapolação) de x sobre uma reta ajustada pelo MMQO, a partir de um dado valor médio medido de y .^{7,14-19} Ela é uma incerteza combinada de x , que leva implicitamente em consideração as incertezas padrão da medição de y , $s_{y_{\text{padrão}}}$ e $s_{y_{\text{amostra}}}$, do intercepto, $s(a)$, e da inclinação da reta de calibração, $s(b)$, assim como a covariância entre elas, $\text{cov}(a,b)$, mas só pode ser usada no contexto do MMQO. A referida equação foi usada na seção A5.4 e é apresentada na Equação E3.5 da seção E.4 do QUAM.⁷ A Equação 4^B é também um caso particular da equação geral (Equação 11) para a incerteza combinada de predição de x , $u(x_{\text{pred}})$, sobre uma reta obtida de qualquer ajuste pelos métodos dos mínimos quadrados univariado (MMQU), seja o ordinário (MMQO), o ponderado (MMQP) ou o generalizado (MMQG). Os quais consideram que a incerteza (erro aleatório) em x é nula,¹⁴⁻²⁰ portanto, nesse caso x não é variável estocástica (ver também a Equação E3.3 do QUAM,⁷ a Equação A.IV.1a em Pereira M. C. e Magalhães, W. F.¹³ e a Equação 34 em Carvalho K. L. *et al.*¹⁰):

$$u(x_{\text{pred}}) = \sqrt{\frac{u_{y_{\text{amostra}}}^2 + u^2(a) + x_{\text{pred}}^2 u^2(b) + 2x_{\text{pred}} \text{cov}(a,b)}{b^2}} \quad (11)$$

No contexto do artigo, $x_{\text{pred}} = (y_{\text{amostra}} - a)/b$ corresponde a C_0 e y_{amostra} corresponde à área (A) do pico de uma amostra.

Inserindo os valores apresentados no artigo na Equação 4^B e assumindo que de fato a calibração do CG-DIC tenha sido homocedástica, obtemos a incerteza combinada do mensurando – a concentração do analito na amostra de ensaio analisada – como 1,1 mg/L, o que confirma o valor da Tabela 3 do artigo:

$$u_{C_0} = \frac{27.470,25}{17.207,97} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{9} + \frac{(13,03 - 16,9807)^2}{1326,90}} = 1,0776 \text{ mg/L} \quad (4^{\text{BR}})$$

Surpreendentemente recalcula-se no artigo outra incerteza combinada para a concentração do analito na amostra de ensaio, a grandeza de saída ou mensurando, C_0 , combinando-se a incerteza padrão relativa do próprio mensurando com a incerteza relativa combinada de diluição dos padrões $u_{(\text{dil})}$ e uma incerteza de repetibilidade $u_{(\text{rep})}$ por meio de sua Equação 6^B:

$$u_{\text{comb}} = C_0 \sqrt{\left(u_{(\text{dil})}\right)^2 + \left(\frac{u_{(\text{rep})}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{(C_0)}}{C_0}\right)^2} \quad (6^{\text{B}})$$

A Equação 6^B apresenta três inconsistências conceituais.

A primeira reside no fato de que C_0 é ao mesmo tempo grandeza de saída e de entrada, já que, segundo os autores, u_{comb} seria a incerteza combinada do mensurando (C_0) e $u_{(C_0)}$, a incerteza padrão de C_0 . Por causa disso, ela não pode ser deduzida da aplicação da lei de propagação de incertezas à Equação 1^B, e também porque as concentrações dos padrões de calibração, que não aparecem explicitamente na Equação 1^B, não se relacionam funcionalmente ao mensurando por meio de simples multiplicações e divisões.

Para iniciar a discussão da segunda inconsistência da Equação 6^B, primeiramente lembramos que, desde a publicação do VIM⁸ e da Portaria do INMETRO n.º 232 de 08 de maio de 2012, a denominação oficial para o termo *repetitividade*, que aparece no artigo, passou a ser *repetibilidade*.

A incerteza de repetibilidade, em unidades de concentração, foi calculada usando a Equação 5^B, a partir do desvio padrão das três respostas instrumentais (áreas de pico) para uma amostra de ensaio, apresentadas na Tabela 2, $S_{\text{área}} = 19.994,69$:

$$u_{\text{rep}} = \frac{S_{\text{área}}}{\sqrt{p}} \frac{1}{b} = \frac{19.994,69}{\sqrt{3}} \frac{1}{17.207,97 \text{ L/mg}} = 0,6708 \text{ mg/L} \quad (5^{\text{B}})$$

O valor acima é então dividido pela concentração média da amostra (13,03 mg/L), resultando na incerteza relativa 0,051 (ver Tabela 3^B página 1667), que é inserida na Equação 6^B, juntamente com os demais valores, para se obter a incerteza padrão combinada do resultado da medição:

$$u_{\text{comb}} = 13,03 \sqrt{\left(2,2031 \times 10^{-2}\right)^2 + \left(\frac{0,6708}{13,03}\right)^2 + \left(\frac{1,0776}{13,03}\right)^2} = 1,3014 \text{ mg/L} \quad (6^{\text{BR}})$$

Esse valor é exatamente igual àquele declarado na página 1667 do artigo logo após a Tabela 2^B. Em assim procedendo, a incerteza combinada calculada pela Equação 6^B contempla em duplicidade a incerteza de repetibilidade da resposta instrumental na amostra de ensaio, o que constitui a segunda inconsistência dessa equação. Isso porque a parcela $1/p$ dentro do radical da Equação 4^B usada para se calcular a incerteza da calibração (incerteza de predição de C_0), já contempla essa contribuição. Isso pode ser facilmente demonstrado, a partir da Equação 11, supondo que a repetibilidade da resposta instrumental média na amostra de ensaio é igual à repetibilidade comum para todas as respostas instrumentais dos padrões de calibração, a qual é estimada pelo desvio padrão residual, dividido pela raiz quadrada do número de replicações: $u_{y_{\text{amostra}}} = s_{y_{\text{amostra}}} = s_{y_{\text{padrões}}} / \sqrt{p} = S_{\text{área}} / \sqrt{p} = S_{\text{residual}} / \sqrt{p}$. Essa hipótese decorre justamente da condição de homocedasticidade necessária para o correto uso do MMQO. Obtendo-se assim a Equação 4^B usada no artigo, a qual aparece em quase todo livro de estatística que trata da regressão pelo MMQO.^{14,16-19} Chamamos a atenção para o fato de que o valor $S_{\text{área}} = 19.994,69$ na Tabela 2^B, diferente do valor $S_{\text{residual}} = 27.470,25$ (final da página 1666), é um forte indício de que as respostas instrumentais do CG-DIC não são homocedásticas. Em sendo heterocedásticas, somente o MMQP ou o MMQG ou ainda um método de mínimos quadrados bivariado (MMQB) poderia ser usado para o ajuste da reta de calibração do CG-DIC e a Equação 4^B não seria apropriada para calcular a incerteza padrão de C_0 , devendo ser empregada a equação geral da incerteza

de predição dada na Equação 11. Parece-nos estranho, também, que o desvio padrão residual da regressão de MMQO da curva de calibração tenha sido maior que o desvio padrão das áreas dos picos da amostra de ensaio, $S_{residual} > S_{área}$, uma vez que as áreas de pico foram obtidas de replicações genuínas do ensaio. Assim, seu desvio padrão deve contemplar, pelo menos parcialmente, a variabilidade inter ensaios de migração (extração) do analito. Esse, por sua vez, inclui a variabilidade da área do filme plástico ensaiado, da temperatura e do tempo de contato entre o filme e a solução simulante, do volume dessa solução e da eficiência de extração do analito, dentre outros. Por outro lado o desvio padrão residual contempla apenas a variabilidade da resposta instrumental das áreas dos picos dos padrões de calibração das três reinjeções de cada solução dos padrões de calibração (as soluções de calibração não foram repreparadas para cada uma de suas três replicações, conforme mostra o texto da página 1665, no primeiro parágrafo, logo após a Tabela 1^B).

Finalmente, a terceira inconsistência da Equação 6^B advém do fato de que a única forma de, corretamente, transferir a incerteza dos padrões de calibração para a concentração do analito na amostra de ensaio é fazendo-se o ajuste da curva de calibração, por meio de um método de mínimos quadrados bivariado (MMQB) (ver seção 5.6 em Lira, I.,¹¹ seção VII.4 em Helene, O.,¹⁵ seção 8.2.11 em Massart, D.L. *et al.*,¹⁶ seção 15.2 em Montgomery, D. C. *et al.*¹⁹ e a seção de metodologia em Oliveira, E.C, Aguiar, P. F.²⁰ e Lira, I. *et al.*^{21,22}). Isso ocorre porque, como bem mostrado pela Figura 1^B, adaptada do criativo Esquema 2 da referência 14²³ ali citada, as incertezas dos padrões de calibração, assim como as incertezas das respostas instrumentais, são primeiramente fontes de incertezas e de covariância para o intercepto e para a inclinação da curva de calibração (ou demais parâmetros ajustados no caso de calibração polinomial). No entanto, a Figura 1^B é conflitante com o diagrama de causa e efeito mostrado na Figura 2^B. A Figura 1^B mostra corretamente a seta das fontes de incerteza dos padrões de calibração (indicada pelo balão com o texto: “Preparo dos padrões da curva analítica”) e a seta da repetibilidade da área dos picos da amostra de ensaio (indicada pelo balão com o texto: “Variabilidade das medições no equipamento”), apontando, respectivamente, para os coeficientes linear e angular da curva de calibração e para a área *A* dos picos cromatográficos da amostra de ensaio. Por sua vez, a Figura 2^B aponta as setas de “preparo dos padrões” e de “repetitividade (área do pico)” diretamente para a concentração do analito na amostra de ensaio. Aliás, esse é outro engano comum nos artigos de cálculo de incerteza: desenhar diagramas de causa e efeito que não guardam a estrita relação causal entre as fontes de incerteza. É justamente esse engano no diagrama de causa e efeito que pode ter induzido a equivocada inclusão de u_{di} na Equação 6^B.

A inconsistência da Equação 6^B fica ainda mais patente no seguinte raciocínio lógico: a Equação 3^B prevê que, se a curva de calibração for obtida com um maior número padrões de calibração, haverá um maior número de parcelas no seu radical, aumentando o valor de u_{di} e, conseqüentemente, da incerteza padrão do mensurando, calculada pela Equação 6^B, da qual u_{di} é uma de suas parcelas. Assim, contrariamente aos conceitos básicos da estatística,¹⁴⁻¹⁹ a incerteza padrão combinada do resultado da medição, dada pela Equação 6^B, cresceria se aumentássemos o número de pontos (o tamanho da amostra na linguagem estatística) da curva de calibração. A seção 7.1.10.1 Minimizing Prediction Uncertainty no livro de Ellison S. L. R. *et al.*¹⁴ e a seção 2.2.6 Interpolate X(y) no livro de Meier, P. C. e Zund R. E.¹⁷ são particularmente interessantes quanto a essa discussão do planejamento da curva de calibração, visando à redução da incerteza de calibração (predição). Notar que essa inconsistência, causada pela inclusão inadequada da incerteza dos padrões de calibração na incerteza combinada do resultado analítico da Equação 6^B, também aparece na equação de $u_{(comb)}$ da referência 16, nas equações 9 e 13 da referência 8²⁴ e na equação 9 da referência 13 no artigo comentado, bem como na Equação 6 do documento DOQ-CGCRE 019-03 do INMETRO,²⁵ mostrando que a “propagação” desse erro, infelizmente bastante difundida, não é exclusividade das publicações brasileiras.

DEFINIÇÃO CORRETA DO MENSURANDO E SEU CÁLCULO DE INCERTEZA USANDO A EQUAÇÃO 12 E A EQUAÇÃO 13

É bem conhecido da comunidade química que a maior contribuição para a incerteza do resultado analítico é a incerteza de amostragem, em geral desconhecida.^{7,10,13,14,26} O livro de Ellison, SLR¹⁴ tem seu capítulo 13 devotado à amostragem, concluindo pela supremacia da incerteza de amostragem como fonte de incerteza do resultado analítico. Essa supremacia é também enfatizada já no primeiro parágrafo do prefácio do Guia Eurachem de incerteza de amostragem.²⁶ Muitas são as fontes de incerteza associadas à marcha analítica, de responsabilidade do laboratório, entre as quais as incertezas de precisão intermediária ou de reprodutibilidade intra laboratorial, de recuperação, de preparo de amostra e de quantificação (calibração). Essa última é uma combinação das respostas instrumentais dos padrões de calibração e da amostra de ensaio, quando um MMQU (MMQO, MMQP ou MMQG) é usado para o ajuste da curva de calibração. Mas ela pode também incluir as incertezas das concentrações dos padrões de calibração se um MMQB for usado. Entre as fontes de incerteza da marcha analítica, as duas que mais contribuem para a incerteza do resultado analítico são, em geral, a de precisão intermediária ou de reprodutibilidade e a de recuperação, nessa ordem ou em ordem inversa. Vale a pena lembrar que a precisão de reprodutibilidade só pode ser avaliada em um estudo colaborativo, raramente disponível para um procedimento analítico.

A terceira maior contribuição do laboratório para a incerteza analítica costuma ser aquela da quantificação ou calibração.^{10,13} O artigo de Basilio, F. B. *et al.*¹ não apresenta as incertezas de amostragem, de recuperação e de precisão intermediária, provavelmente as maiores fontes de incerteza desse ensaio. Assim, a única fonte de incerteza, de fato, avaliada nesse artigo é aquela da quantificação ou calibração. Com base exclusivamente nos dados disponibilizados nesse artigo, a incerteza padrão combinada do mensurando é somente aquela, corretamente calculada pela Equação 4^BR, no valor de 1,0776 mg/L. O valor 1,30 mg/L apresentado no artigo é, portanto, 20% maior.

Para levantar a incerteza de precisão intermediária, um ensaio replicado, feito em um dia, sobre uma amostra de controle, deveria ser repetido em outros dias e, também, se possível, por um longo período de tempo e com diferentes técnicos, instrumentos de medição, etc. Uma ANOVA sobre esses resultados separaria a contribuição da incerteza de repetibilidade (intra dia) daquela da incerteza de precisão intermediária (inter dias). Dessa forma, a incerteza de precisão intermediária também incluiria a incerteza do preparo da amostra, que no artigo comentado está associada à variabilidade do ensaio de migração da *e*-caprolactama do polímero da embalagem para o solvente simulante (etanol 95%). Para contemplar a contribuição da fonte de incerteza da precisão intermediária ou de reprodutibilidade, a exemplo da Equação 1, a função de medição deveria ser reescrita, incluindo uma correção aditiva e nula de precisão. O mensurando, ou grandeza de saída, seria dessa forma redefinido como:

$$C_{anal} = \frac{A - a}{b} + C_{prec} = C_0 + C_{prec} \quad (12)$$

Para contemplar a nova definição do mensurando, dada pela função de medição da Equação 12, e para garantir a devida relação de causa e efeito, já discutida anteriormente, propomos um novo desenho para o diagrama de causa e efeito como mostrado na Figura 1 a seguir.

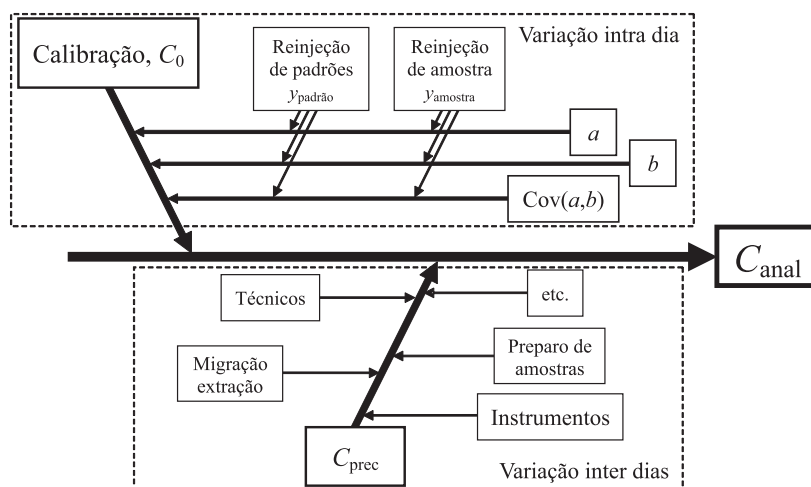


Figura 1. Diagrama de causa e efeito, ou diagrama de Ishikawa ou de espinha de peixe, para o ensaio de migração de ϵ -caprolactama de embalagens plásticas com quantificação por CG-DIC.

A Figura 1 mostra duas setas principais, uma associada ao efeito sistemático e suas variabilidades, oriundas de sua estimação, representada pela concentração C_0 interpolada ou predita na curva de calibração, e a outra associada aos efeitos puramente aleatórios da precisão intermediária, C_{prec} . Ela evidencia que a existência de fontes comuns de incerteza é a causa da covariância entre o intercepto (a) e a inclinação (b) da reta de calibração, ou entre todos os parâmetros ajustados no caso de uma calibração polinomial. Representa, além disso, um planejamento experimental diferente daquele adotado no artigo em análise, pois nesse caso as replicações de uma mesma amostra, dentro de cada dia, seriam apenas replicações de reinjeção da mesma solução do ensaio de migração (extração), como as reinjeções dos padrões de calibração (repetibilidade). Dessa forma, a variabilidade do processo de migração (extração) estaria dentro apenas da variabilidade inter dias, e, nesse caso, somente a variabilidade de repetibilidade das respostas instrumentais nas reinjeções de padrões ($y_{padrão}$) e amostras de ensaio ($y_{amostra}$) estariam contempladas na variabilidade intra dia. Na figura acima, a exemplo da figura 2 de Tomic, T. *et al.*²⁴ a seta associada às incertezas dos padrões de calibração contribuem para a incerteza da concentração prevista (C_0) na curva de calibração. Assim, enfatizando que, contrariamente a Figura 2 do artigo aqui discutido, as variabilidades das áreas de pico, tanto dos padrões de calibração quanto das amostras, constituem fontes de incerteza da calibração.

A Equação 9^B do artigo apresenta o resultado do ajuste de MMQO aos dados da curva de calibração:

$$Y = 17207,97X + 9609,93, \text{ com } S_{xx} = 1326,90 \text{ e } S_{residual} = 27470,25. \quad (9^B)$$

Como não disponibilizamos dos dados das áreas de pico (resposta instrumental) das três replicações em cada uma das três soluções dos padrões de calibração, não podemos confirmar a obediência à hipótese de homocedasticidade necessárias para o correto uso do MMQO. Por outro lado, assumindo que as incertezas das respostas instrumentais de calibração sejam da ordem do desvio padrão residual, então, mesmo a maior incerteza dos padrões de calibração, multiplicada pela inclinação, é menor que um terço do desvio padrão residual, $b \times s_x \ll s_y \cong S_{residual}$. Isso indica que as incertezas das concentrações dos padrões de calibração são de fato desprezíveis, atendendo aproximadamente a hipótese de sua nulidade exigida pelo MMQO, e portanto, não exigem o uso de um MMQB para o ajuste da reta de calibração.

Uma vez que a função de medição é mais bem representada pela Equação 12, procederemos ao cálculo da incerteza padrão combinada do mensurando, agora representado por C_{anal} , aplicando a lei de propagação de incertezas a essa equação. Derivando a Equação 12 relativamente a C_0 e C_{prec} , obtemos que ambos os coeficientes de sensibilidades para essas duas grandezas de entrada são unitários. Dessa forma, a incerteza combinada para a concentração do analito na amostra de ensaio se torna:

$$u(C_{anal}) = \sqrt{1^2 \times u^2(C_0) + 1^2 \times u^2(C_{prec})} = \sqrt{u^2(C_0) + u^2(C_{prec})} \quad (13)$$

Para realizar os cálculos com a Equação 13, usaremos, como incerteza de precisão, aquela obtida na Equação 5^B para a incerteza de repetibilidade no valor de 0,6708 mg/L. Como discutido anteriormente, estamos cientes de que assim procedendo subestimamos essa fonte de incerteza, mas por outro lado, usamos os mesmos dados usados nos cálculos do artigo e poderemos avaliar o efeito da correta definição do mensurando sobre o cálculo de sua incerteza padrão combinada e expandida. Notar que não estamos contabilizando em duplicidade a incerteza de repetibilidade das respostas instrumentais da amostra de ensaio, uma vez que, agora, o valor 0,6708 está representando uma estimativa, mesmo que subestimada, da precisão intermediária obtida da ANOVA de resultados das análises de uma amostra de controle, como havíamos discutido anteriormente. Para a incerteza de previsão na curva de calibração, usaremos o valor 1,0776 mg/L, corretamente calculado na Equação 4^BR. Assim calculamos uma nova incerteza padrão combinada do mensurando como sendo:

$$u(C_{anal}) = \sqrt{(1,0776 \text{ mg/L})^2 + (0,6708 \text{ mg/L})^2} = 1,2693 \text{ mg/L} \quad (13R)$$

Mesmo considerando um valor subestimado da precisão intermediária, esse valor é 18% maior que o valor obtido da Equação 4^BR que leva

em consideração apenas a repetibilidade das respostas instrumentais da amostra de ensaio. Isso mostra o quão importante é estimar e incluir uma incerteza de precisão intermediária no cálculo da incerteza combinada do mensurando.

CÁLCULO DO GRAU DE LIBERDADE EFETIVO PELA EQUAÇÃO DE WELCH-SATTERTHWAITE

O último erro conceitual é cometido no uso da Equação de Welch-Satterthwaite mostrada na Equação 8^B do artigo, quando se define equivocadamente o significado de $u_i(y)$ como: “ $u_i(y)$ é a incerteza padrão da componente i ”. De acordo com o GUM, $u_i(y)$ é a contribuição da grandeza de entrada i para a incerteza combinada da grandeza de saída, o mensurando, y . Como veremos posteriormente, isso não leva a um cálculo incorreto do grau de liberdade efetivo, que se torna:

$$v_{eff} = \frac{1,3014^4}{\frac{0,6708^4}{2} + \frac{1,0776^4}{7} + \frac{0,022^4}{\infty}} = 9,76 \quad (8^B Ra)$$

Notar que, para uma maior harmonia com as informações da Tabela 3^B, incluímos no denominador do cálculo acima a parcela devida a contribuição de incerteza dos padrões de calibração. O que, do nosso ponto de vista, é desnecessário e também errado, pois como discutido anteriormente as concentrações dos padrões de calibração não são grandezas de entrada na função de medição de definição do mensurando. E, portanto, a terceira linha da Tabela 3^B nem mesmo deveria existir. Em uma abordagem mais conservadora, o GUM⁶ determina em seu parágrafo G.4.1 Nota 1, que o valor calculado do grau de liberdade efetivo pode ser truncado para o inteiro menor, e não arredondado. Assim, seu valor será nove, conforme atestam os autores. O valor do fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência é igual ao valor da variável de t de Student para grau de liberdade nove e nível de significância bilateral 0,05, logo $k = t_{9;0,05} = 2,262$. Se os autores tivessem usado o fator de abrangência correto (usaram $k = 2,32$) teriam calculado a incerteza expandida do mensurando como: $2,262 \times 1,3014 \text{ mg/L} = 2,94 \text{ mg/L}$.

Considerando agora o cálculo de incerteza do mensurando de acordo com nossa função de medição dada pela Equação 13, constatamos que, uma vez que os coeficientes de sensibilidade das duas grandezas de entrada são unitários, as contribuições de incerteza de cada grandeza de entrada para a incerteza do mensurando são de fato iguais às suas incertezas padrão. Dessa forma, o grau de liberdade efetivo pode ser calculado, no presente caso, empregando as incertezas padrão das grandezas de entrada que, para a nova incerteza padrão combinada do mensurando, dada pela Equação 13R, se torna:

$$v_{eff} = \frac{1,2693^4}{\frac{0,6708^4}{2} + \frac{1,0776^4}{7}} = 8,83 \quad (8^B Rb)$$

O valor do fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência é agora $k = t_{8;0,05} = 2,306$. Portanto, a nova incerteza expandida do mensurando para uma probabilidade de abrangência de 95% é:

$$U(C_{anal}) = k \times u(C_{anal}) = 2,306 \times 1,2693 \text{ mg/L} = 2,9270 \text{ mg/L} \quad (14)$$

Portanto, apesar dos vários erros conceituais cometidos, o valor final da incerteza de medição expandida calculado no artigo aqui comentado é provavelmente próximo de um valor calculado de forma conceitualmente consistente com os princípios do GUM e da estatística.

CONCLUSÃO

Embora seja verdadeira a alegação dos autores de que a incerteza de preparo dos padrões é aquela que menos contribui para a incerteza analítica e tenhamos demonstrado que de fato as incertezas dos padrões de calibração são desprezíveis relativamente às incertezas das respostas instrumentais, aquela afirmação foi baseada em procedimento de cálculo conceitual e fisicamente inconsistente, o que poderia ter levado a uma falácia.

O procedimento de regressão do MMQO usado no artigo considera como nulas as incertezas dos padrões. Assim, não poderia ser outra a segunda afirmação dos autores de que a incerteza de calibração foi a de maior contribuição para a incerteza analítica, uma vez que essa foi a única fonte de incerteza realmente estimada em seu trabalho. A estimação da incerteza padrão combinada para a concentração do analito foi realizada por uma combinação inadequada das incertezas das respostas instrumentais de calibração, com aquelas da repetibilidade das respostas instrumentais da amostra de ensaio e com aquelas das concentrações dos padrões de calibração, dada pela Equação 6^B, resultando em um conceitualmente inconsistente valor de 1,3 mg/L. Portanto, a correta incerteza padrão combinada para a concentração do analito, com base exclusivamente nos dados disponibilizados no artigo, seria aquela no valor de 1,1 mg/L (ver Tabela 3^B), obtida da Equação 4^B, que despreza as incertezas das concentrações dos padrões de calibração. A diferença entre esses dois valores é pequena, aproximadamente 20%, mas os erros conceituais cometidos são grandes. Finalmente, enfatizamos que a correta propagação das incertezas das concentrações dos padrões de calibração para a de incerteza analítica somente poderia ser realizada por meio de um ajuste da curva de calibração, utilizando um método de regressão bivariado, não usado pelos autores.

Procuramos fazer nesse material complementar uma exaustiva argumentação no sentido de demonstrar, de forma facilmente compreensível, as inconsistências conceituais apresentadas no artigo de Bazilio, F. B. *et al.*¹ Nossa esperança é de que, assim, tenhamos contribuído para que esses erros não continuem se “propagando”, como temos observado, com frequência.

Por tudo aqui discutido, concluímos que se deve tomar uma grande cautela quando da comparação da qualidade metrológica de uma mesma medição feita em diferentes laboratórios. Para isso deve-se verificar com atenção se os cálculos de incerteza estão bem embasados nos princípios do GUM e se erros conceituais não foram cometidos nos cálculos.

REFERÊNCIAS

1. Bazilio, F. S.; Bomfim, M. V. J.; Almeida, R. J.; Abrantes, S. M. P.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1664.
2. Hernández-Mendoza, H.; Conde, E.; Fernández, M.; Yllera, A.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 865.
3. Tambani, P. C.; Santos, J. L. D.; Hirayama, D. E.; Mendonça, M. A.; Antonoff, H. B.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 870.
4. Souza, R. R.; Martins, E. A. J.; Otomo, J. I.; Furusawa, H. A.; Pires, M. A. F.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1453.
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR ISO/IEC 17025; *Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*, 2a ed., Rio de Janeiro, **2005**.
6. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. *Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008*. 1ª Edição Brasileira da 1ª Edição do BIPM de 2008: Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, ISBN: 978-85-86920-13-4, **2012**.
7. EURACHEM/CITAC/ Guide CG 4. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd. ed. S. L. R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams (Editors). 133p. **2012**. Disponível em: http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf. Visitado em 20/10/2013
8. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. *Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012)*. Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012. (Traduzido de: International Vocabulary of Metrology: basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012. 3rd ed. 2012. Traduzido por: grupo de trabalho luso-brasileiro, ISBN: 978-85-86920-09-7.). Disponível em http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf. Visitado em 20/10/2013.
9. Gonçalves Jr, A. A.; Sousa A. R.; *Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial*, 1ª ed., Editora Manole Ltda.: Barueri, 2008.
10. Carvalho, K. L.; Gonçalves, G. A. A.; Lopes, A. L.; Santos, E. A.; Vargas, E. A.; Magalhães, W. F.; *Food Additives and Contaminants* **2012**, *29*, 679.
11. Lira, I.; *Evaluating The Measurement Uncertainty, Fundamentals and practical Guidance*, Institute of Physics, Bristol, 2002
12. Oliveira, E. C.; Aguiar, P. F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1655.
13. Pereira, M. C.; Magalhães, W. F.; *Manual de Garantia da Qualidade Analítica – Resíduos e Contaminantes em Alimentos*. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA/ACS, **2011**. ISBN: 978-85-7991-055-5 Disponível em: www.agricultura.gov.br/animal/laboratorios/publicacoes. Visitado em 20/10/2013.
14. Ellison, S. L. R.; Barwick, V. J.; Duguid Farrant, T. J.; *Practical statistics for the Analytical scientist*, 2nd ed., RSC Publishing: Cambridge, 2009.
15. Helene, O.; *Método dos Mínimos Quadrados com Formalismo Matricial*, 1ª ed., Editora Livraria da Física: São Paulo, 2006.
16. Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics – Part A*, Elsevier: Amsterdam, 1997.
17. Meier, P. C.; Zund, R. E.; *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc.: New York, 2000.
18. Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th ed., Pearson Education: Upper Saddle River, 2005.
19. Montgomery, D. C.; Peck, E. A.; Vining, G. C.; *Introduction to Linear Regression Analysis*, 4th ed., John Wiley & Sons, 2006; Gonçalves Jr, A. A.; Souza, A. R.; *Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial*, 1ª ed., Editora Manole Ltda.: São Paulo, 2008.
20. Oliveira, E. C.; Aguiar P. F.; *Quim. Nova* **2013**, *33*, 885.
21. Lira, I.; *Metrologia* **2000**, *37*, 677.
22. Lira, I.; *Metrologia* **2007**, *44*, 379.
23. Leito, S.; Leito, I.; *Accred. Qual. Assur.* **2004**, *9*, 666.
24. Tomic, T.; Nasipak, N. U.; Babic, S.; *Accred. Qual. Assur.* **2012**, *17*, 291.
25. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO, Exemplos de Estimativa de Incerteza de Medição Ensaio Químicos, Documento de caráter orientativo, DOQ-CGCRE-019, Revisão: 03 – AGO/ 2013
26. Ramsey, R. H.; Ellison, S. R. L (Editores); *Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches*; Eurachem/Citac, **2007**. Disponível em http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/UfS_2007.pdf. Visitado em 20/10/2013.