

CÁLCULO DE INCERTEZAS: FOLHA DE CÁLCULO *VERSUS* PROGRAMA DEDICADO

Manuel Matos, Helena Paulo, Hugo Silva, Vasco Matos, Nelson Silva

ISEL - Departamento de Engenharia Química, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1950-062 Lisboa, Portugal

Palavras Chave: cálculo de incertezas, software, métodos não-rotineiros, análise química.

Introdução

A realização de análises quantitativas em laboratórios químicos conduz à obtenção de resultados analíticos cuja credibilidade necessita de ser validada. Importantes decisões são tomadas com base nestes resultados. A validação de um resultado, como suporte à decisão, é impossível sem o conhecimento da incerteza associada ao próprio resultado. É a incerteza que define a qualidade do resultado analítico.

Para avaliar a incerteza é usual usar-se o procedimento preconizado pela ISO [1] em que os passos envolvidos são a especificação do processo de medida, identificação das fontes de incerteza, cálculo da incerteza combinada e cálculo da incerteza expandida. No processo de especificação obtém-se uma relação matemática entre o resultados analítico e todos os factores que o influenciam. A dificuldade em obter uma expressão matemática entre o resultado analítico e os factores de que este depende é apenas, e na maior parte dos casos, aparente. Geralmente opta-se por estabelecer relações simples envolvendo cada um dos factores. No processo de identificação, são identificadas as fontes de incerteza associadas ao processo e são quantificadas aquelas que se espera tenham uma contribuição razoável para o processo. Estes componentes de incerteza podem ser calculados a partir de trabalho experimental (Tipo A) ou através de da utilização de dados oriundos da experiência do analista (Tipo B). A incerteza combinada (u_c) é obtida através do princípio da propagação de erros em que se combinam todas as fontes de incerteza na forma de incertezas padrão (Eq. 1). Nesta equação x_i ($i=1,\dots,n$) referem-se aos parâmetros individuais que afectam o resultado analítico, $u(x_i)$ é a incerteza do parâmetro i e $cov(x_{ij})$ é a covariância entre x_i e x_j . Assumindo que todos os parâmetros que contribuem para o resultado medido são independentes, o termo de covariância é zero.

$$u_c(y(x_1, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} (\partial y / \partial x_i)^2 u(x_i)^2 + 2 \sum_{i=1, n-1} \sum_{j=i+1, n} ((\partial y / \partial x_i)(\partial y / \partial x_j) \cdot cov(x_{ij}))} \quad \text{Eq. 1}$$

Se forem usados componentes de incerteza do Tipo B, é necessário converter um intervalo de confiança numa incerteza padrão. Neste caso será necessária informação sobre o modo de distribuição dos valores e dos graus de liberdade. Se esta informação não estiver disponível assume-se uma distribuição rectangular.

O cálculo da incerteza expandida fornece-nos um intervalo de confiança em que é expectável situar-se o valor verdadeiro da medida. A incerteza expandida é obtida multiplicando o valor da incerteza combinada por um factor de cobertura, k , em que se assume que a distribuição do resultado da medida é normal. No entanto, atendendo que a incerteza combinada é obtida a partir da combinação de diversos tipos de distribuição, será mais correcto usar o t para a probabilidade de confiança escolhida e para o número de graus de liberdade efectivos dado por ν_{eff} . Este valor é calculado através da aproximação de Welch-Satterthwaite [2] em que ν_i se refere aos graus de liberdade do componente de incerteza i . Se os graus de liberdade efectivos, ou os graus de liberdade correspondentes ao componente predominante, forem elevados, a distribuição t aproxima-se da distribuição normal e o valor de k será 2 ou 3 para probabilidades de confiança de 95% ou 99% respectivamente. Em análise química, o valor de $k=2$ é o recomendável para a maioria das situações.

Dependendo da quantidade de fontes de incerteza a incluir, o esforço de cálculo envolvido pode ser considerável, tornando o processo difícil e moroso se realizado manualmente. Este esforço é ainda mais notório nos métodos de análise não rotineiro como são os processos de investigação. De modo a fazer face à complexidade das situações procurou-se facilitar o cálculo das incertezas desenvolvendo no nosso laboratório duas aplicações informáticas: uma folha de cálculo (EXCEL) à qual se seguiu um programa dedicado (Visual Basic), ambos para o cálculo de incertezas.

Do trabalho realizado verificou-se que a maior dificuldade a ultrapassar se prende com o desenvolvimento de aplicações que permitam resolver problemas de aplicabilidade global, devido às especificidades encontradas nos diferentes tipos de análises realizadas em laboratórios químicos.

A solução proposta utilizando a folha de cálculo tem aceitação imediata devido à grande familiarização que existe com este tipo de software. Contudo, devido ao facto dos utilizadores poderem não ter formação adequada no cálculo de incertezas, o interface deve ser criado de modo a que o utilizador seja orientado na forma de utilização da folha de cálculo. Para o conseguir, a simples utilização das funções da folha de cálculo não são suficientes, devendo recorrer-se à programação de macros em VBA (Visual Basic for Applications). A integridade da informação constante na folha de cálculo também não é garantida, dado que todos os algoritmos se encontram disponíveis para o utilizador [3].

Desenvolvimento da Aplicação

O programa dedicado UCal, desenvolvido usando a linguagem de programação Visual Basic.NET, é uma aplicação independente podendo ser instalada em qualquer computador correndo o sistema operativo Windows.

A utilização da linguagem de programação Visual Basic.NET apresenta-se como uma solução actual e adequada para o desenvolvimento de software compatível com o sistema operativo Windows e aplicações do Microsoft Office. Esta plataforma de desenvolvimento permite a compilação do código realizado para uma linguagem MSIL (Microsoft Intermediate Language), podendo ser colocado em qualquer máquina que contenha .NET FRAMEWORK. O .NET FRAMEWORK tem um compilador JIT (Just in Time), permitindo que o código MSIL do programa seja compilado para linguagem máquina de acordo com o hardware específico e sistema operacional do computador

Este programa incorpora funcionalidades das aplicações do MS Office do sistema, com a criação de objectos de automatização, nomeadamente a utilização da função TINV do Microsoft Excel para obtenção do valor da distribuição estatística t .

A aplicação desenvolvida tem um interface com características idênticas aos programas do tipo Windows, com janelas, caixas de edição, botões, e outros objectos que permitem uma fácil adaptação à utilização do UCal. É também um interface criado com bastante orientação para o tipo de informação que deve ser fornecida, garantindo que a sua utilização pode ser realizada por pessoas cuja experiência/conhecimentos no domínio das incertezas seja relativamente reduzido.

Ambas as aplicações permitem o cálculo da incerteza combinada, e conseqüentemente a quantificação da incerteza expandida, com aplicação do factor de expansão adequado. Esta determinação é possível através da estimativa da contribuição da incerteza, de cada uma das fontes de incerteza associada aos resultados de medição. Estas aplicações têm actualmente incluído a especificação de componentes de incerteza associados a operações de determinação de massa e volume, pureza dos reagentes, massa molecular e utilização da curva de calibração. Para outros componentes vulgarmente presentes nos processo de análise química, estão a ser desenvolvidas rotinas que permitem a sua inclusão no programa.

Para determinação dos componentes de incerteza, os blocos de cálculo estão preparados para avaliarem a incerteza a partir da distribuição estatística dos resultados de séries de medições e caracterizados por desvios padrões (Avaliação Tipo A) ou a partir da sua caracterização por desvios padrão e são avaliados por uma distribuição de probabilidades, baseada na experiência e em fontes de informação adicionais (Avaliação Tipo B) [4]. Encontram-se predefinidas as distribuições de probabilidades: rectangular, triangular, normal(50%), normal(66.7%), normal(99.7%). Exemplo de utilização do módulo da massa apresentado na figura 1 e figura 2. (Folha de cálculo/programa dedicado)

A incerteza na determinação da massa molar considera a incerteza de cada elemento com base nos dados fornecidos pela IUPAC (<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/>). Para cada substância o operador apenas terá de introduzir a fórmula elementar deste para que o programa calcule a massa molar e respectiva incerteza. A incerteza padrão calculada para cada um dos elementos é obtida a partir da incerteza estimada admitindo uma distribuição rectangular.

Para responder às necessidades impostas por vários tipos de análises químicas, por exemplo, a medição de uma concentração de uma amostra que não pode ser determinada directamente, mas sim através da utilização de outra qualquer medida física y , encontra-se disponível o módulo da curva de calibração.

Massa

Contribuição da Massa

Componente: **KHP**

u (m KHP) = **0.122 mg**

Calibração Balança

Incerteza tipo: **B**

Incerteza Tipo B

Marca/Modelo: **Mettler - Classe I**

Especificação fabricante: \pm **0.15 mg**

Distribuição: **Rectangular**

Inclui Pesagem de Tara? **Sim**

Contribuição para incerteza: **0.0866**

Incerteza Tipo A

Valores a analisar

1	11	21	31	41	51	61	71	81	91
2	12	22	32	42	52	62	72	82	92
3	13	23	33	43	53	63	73	83	93
4	14	24	34	44	54	64	74	84	94
5	15	25	35	45	55	65	75	85	95
6	16	26	36	46	56	66	76	86	96
7	17	27	37	47	57	67	77	87	97
8	18	28	38	48	58	68	78	88	98
9	19	29	39	49	59	69	79	89	99
10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Contribuição para incerteza: **Seleccionou Tipo B**

Fig. 1 - Módulo da folha de cálculo para determinação da incerteza associada à pesagem.

Para a maioria das técnicas analíticas, é usada uma equação de calibração linear[5] da forma: $y=a+bx$ (modelos não lineares e curvilineares não são ainda contemplados). São considerados problemas de calibração cujos padrões e amostras têm a mesma gama de composição e medidos com a mesma precisão.

Building Blocks

Massa

Volume

Massa Molecular

Curva de Calibração

OK

Massa | Volume | Massa Molecular | Curva de Calibração | RESULTADO

Calibração da Balança

Componente:

Incerteza Tipo: NEXT>

Medida[NaCl] = 17.2435

u m (NaCl) = 0.00123153021346081

Incerteza Tipo B

Medida: Medida = 100.02

Variação: Incerteza = 0.222

Distribuição:

OK BACK

Incerteza Tipo A

Medida =

Incerteza =

17.242

17.245

17.243

17.248

17.244

17.239

OK

BACK

Fig. 2 - Módulo do UCal para determinação de incerteza associada à pesagem.

É usado o modelo de regressão pelo método dos mínimos quadrados. A função de calibração é usada para estimar concentrações de amostras por interpolação. A precisão da estimativa da concentração da amostra está dependente do erro da medida da amostra e do intervalo de confiança da curva de calibração para o valor de concentração da amostra. Este por sua vez encontra-se relacionado com a incerteza da estimativa dos coeficientes a e b .

O intervalo de confiança do valor de y para um dado valor de x , x_0 , pode ser calculado por:

$$a + bx_0 \pm t_{n-2}^{\alpha} \left[\left(\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right) S_{y/x}^2 \right]^{1/2}$$

em que:

t_{n-2}^{α} - valor crítico da distribuição t, probabilidade α , n-2 graus de liberdade

$S_{y/x}^2$ - variância dos valores de y em relação à linha de regressão

Apresenta-se com alguma utilidade a representação gráfica do intervalo de confiança para a linha de regressão, para uma dada probabilidade α . Indicação da gama de valores dentro da qual a “verdadeira” linha de regressão se pode inserir.

É ainda obtido e representado graficamente o intervalo de confiança para os valores predictos usando a função de calibração, isto é, estimativa da incerteza associada a um valor predicto. Este intervalo de confiança é também frequentemente designado por banda de dispersão.

O cálculo da incerteza padrão combinada é realizado “automaticamente” sem que ao utilizador seja requerida a determinação do coeficiente de sensibilidade. O utilizador deverá apenas definir a expressão de especificação do mesurando (relação do mesurando e das quantidades de que este depende), os valores numéricos dos parâmetros e as respectivas incertezas. (estes dois últimos já calculados previamente pelo programa).

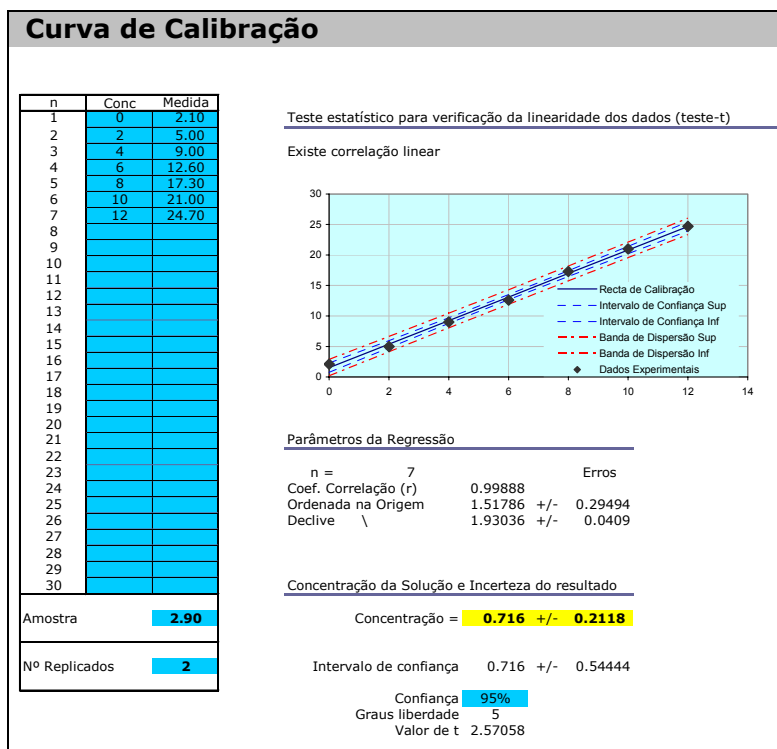


Fig. 3 - Módulo da folha de cálculo para determinação de incerteza associada à curva de calibração.

As derivadas parciais $\partial y / \partial x_i$ são obtidas numericamente por:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

Obtendo

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

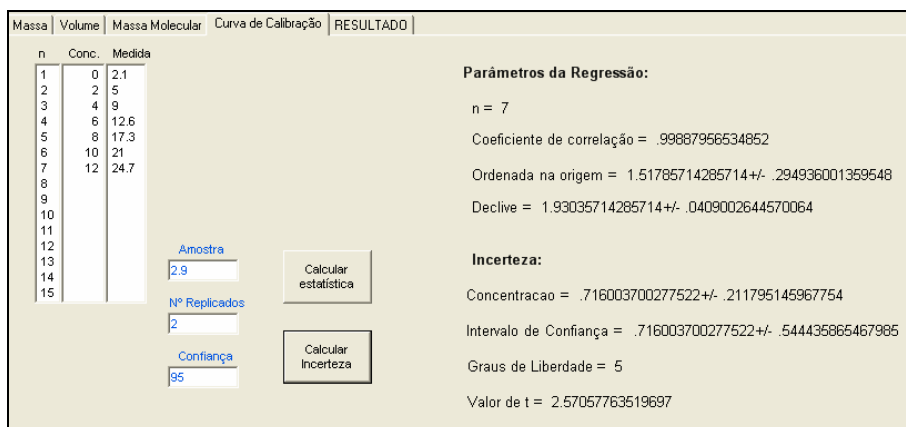


Fig. 4 - Módulo do UCal para determinação de incerteza associada à curva de calibração.

A implementação desta metodologia de cálculo recorrendo a métodos numéricos foi desenvolvida por Kragten [6].

A quantificação da incerteza expandida é obtida indicando o factor de expansão k, adequado. Na apresentação dos resultados finais ambas as aplicações fornecem uma súmula das contribuições de incerteza consideradas para o cálculo da incerteza combinada. É pedido o factor de expansão e apresenta-se o cálculo do valor da mesuranda e da incerteza expandida a esta associada. Está em desenvolvimento o cálculo do número de graus de liberdade através da equação de Welch-Satterthwaite.

Conclusões

Ambos as ferramentas propostas para o cálculo de incertezas apresentam vantagens e desvantagens para a sua utilização como instrumentos de cálculo de incertezas. Numa comparação generalista o programa UCal apresenta-se como uma solução adaptável a situações de análise não rotineira, por seu lado a solução através de folha de cálculo apresenta-se como vocacionada para procedimentos repetitivos de análise e conseqüente repetição dos procedimentos de cálculo de incertezas.

Na utilização do MS Excel obvia-se toda a formação dos utilizadores no funcionamento deste programa, ele é já frequentemente usado pela maioria dos técnicos. Coloca os utilizadores perante um ambiente familiar onde estes controlam a inserção total dos parâmetros e a sua manipulação. Todas as questões de cópia e exportação de dados para outras aplicações ficam também muito facilitadas. Parte dos dados podem manter-se entre utilizações facilitando as tarefas de *input* mas potenciando também as possibilidades de erro pela utilização indevida de dados de ensaios posteriores. Como principais inconvenientes temos a exposição dos procedimentos de cálculo e a possibilidade de o utilizador poder (apesar das protecções) danificar mesmo que inadvertidamente, as fórmulas de cálculo, os formatos de *input/output*, etc.

A utilização do programa UCal coloca o utilizador perante um ambiente computacional novo mas que se tentou que fosse claro e de fácil aprendizagem. A inserção de resultados é feita manualmente ou através das possibilidades de *copy/paste* do Windows. Elimina-se a possibilidade de utilização indevida de dados entre procedimentos de cálculo mas não se providencia ainda a utilização de modelos pré-definidos. A possibilidade de definir o modelo de especificação de incertezas permite a utilização do programa em diferentes situações de cálculo de incertezas.

Testaram-se ambas as aproximações com resultados de trabalhos de análise química executados no nosso laboratório e verificou-se a esperada concordância de resultados. Os programas estão em constante evolução incorporando sugestões dos utilizadores. São ferramentas ainda inacabadas mas que pretendem no futuro facilitar as sempre morosas tarefas de cálculos de incertezas.

Referências Bibliográficas

1. BIPM, IEC, IFCC, ISO; IUPAC, IUPAP, OIML, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISO, Geneva, **1993**.
2. Alicia Maroto, Ricard Boqué, Jordi Riu and F. Xavier Rius, Trends in Analytical Chemistry, **18**, 1999, p. 577
3. Suzanne Castrup, Why Spreadsheets are Inadequate for Uncertainty Analysis, 8th Annual ITEA Instrumentation Workshop, **2004**.
4. EURACHEM / CITAC Guide CG 4 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, 2ed., **2000**.
5. Alicia Maroto, Ricard Boqué, Jordi Riu and F. Xavier Rius, Analytica Chimica Acta, **446**, 2001, p 131
6. Vicki J. Barwick, Stephen L. R. Ellison, Chris L. Lucking and Malcolm J. Burn, Journal of Chromatography A, **918**, p 267