

Estimação da Incerteza de Medição de um Procedimento Analítico Gravimétrico Aplicado À Hidrossedimentologia Fluvial – Um Exemplo Didático para o Ensino Técnico e de Graduação em Química

Pinto, M. C. F.; Magalhães, W. F.

Rev. Virtual Quim., 2016, XX (XX), S1-S31. Data de publicação na Web: 24 de abril de 2016

<http://rvq.sbg.org.br>

MATERIAL SUPLEMENTAR 1 – MS1

Sumário

1. Discussão de alguns erros comumente encontrados na literatura quando da estimação da incerteza de medição.....	2
2. Amostragem de água de rio para determinação da concentração de sedimento em suspensão.....	7
3. Diagrama de causa e efeito da correção de precisão intermediária C_p	8
4. A precisão intermediária como função do mensurando concentração do sólido em suspensão.....	10
5. Os coeficientes de sensibilidade da lei de propagação de incertezas dada pela Equação 11.....	11
5.1. Demonstrando a equivalência entre as duas formas da Equação 1S.....	11
5.2. Demonstrando a equivalência entre as duas formas da Equação 4S.....	12
6. A dedução da Equação 15 para a incerteza combinada do mensurando C_{SS} , usando as regras particulares para a propagação de incertezas para somas e subtrações (Regra 1) e para multiplicações e divisões (Regra 2).....	13
7. A dependência da incerteza instrumental (VIM §4.24), geralmente chamada de incerteza de calibração, de uma balança analítica com a massa pesada.....	16
8. Cálculo da incerteza combinada usando a Equação 12.....	19
9. Cálculo da incerteza combinada usando a Equação 15.....	24
10. Planilha de cálculo de incerteza da concentração de sedimento em suspensão de acordo com a Equação 12.....	26
11. Descarga sólida em suspensão.....	27
11.1. Incerteza combinada de Q_{SS}	28
11.2. Considerações sobre a medição de velocidade, área e vazão de um rio.....	32
12. A incerteza expandida U e suas diversas formas de cálculo encontradas na literatura.....	33
13. Referências.....	39

Esse material suplementar apresenta discussões, figuras e tabelas complementares àquelas apresentadas no artigo. Dessa forma, ele ajuda na compreensão do artigo justificando certas passagens ali apresentadas.

As equações desenvolvidas nesse material suplementar serão numeradas acompanhadas da letra S no formato (#S), onde o símbolo # representa um número com um ou dois dígitos. Quando as equações apresentadas no artigo forem reproduzidas citadas nesse material suplementar, elas serão numeradas de acordo com seu número original no artigo, no formato (#). As equações apresentando resultados de cálculos numéricos realizados sob equações do artigo foram numeradas com seu número original do artigo sucedido pela letra R maiúscula. As equações reproduzidas de outras publicações guardam o número original que tinham naquelas publicações, sucedidos pelo número da referência da publicação em sobrescrito, no formato (#[#]).

Nos cálculos que apresentaremos nesse material suplementar, os valores serão digitados na calculadora conforme estão escritos nas expressões em que aparecem, tendo no máximo quatro dígitos após a vírgula e no máximo sete algarismos significativos. O resultado final de cada expressão calculada será obtido usando a

memória interna da calculadora e todos os dígitos da mesma. Porém eles serão grafados com quatro dígitos após a vírgula e no máximo sete algarismos significativos, com o devido arredondamento obedecendo a norma ABNT 5891:1977 “Regras de arredondamento na numeração decimal”.

1. Discussão de alguns erros comumente encontrados na literatura quando da estimação da incerteza de medição

Campino de la Cruz *et al.*¹ estimaram a incerteza da análise de carbamato de etila em cachaça com quantificação feita por cromatografia gasosa acoplada à massa – GC-MS com diluição isotópica, usando como padrão interno isotopicamente marcado o carbamato de etila deuterado (CE 5-d). Esse trabalho apresenta inúmeros erros conceituais, citaremos apenas quatro. A incerteza da recuperação foi devidamente incluída na estimativa da incerteza do mensurando, no entanto, a correção ou o fator de correção devido à recuperação não foi incluído na função de medição mostrada na Equação 1¹:

$$W_{[\text{analito}]} = \left(\frac{A_{\text{analito}}}{A_{\text{PI}}} - b \right) \times \frac{p \times m_{\text{PI}}}{a \times m_{\text{amostra}}} \quad (1^1)$$

Nessa equação a pureza do padrão de calibração (p), chamado naquele trabalho de padrão analítico, foi erradamente incluída, quando deveria ter sido incluída a pureza do padrão interno (p_{PI}). Corrigir a massa de uma substância pelas impurezas de outra não tem nenhum significado físico! A incerteza devido ao intercepto, à inclinação da curva de calibração e sua covariância, foi inadequadamente separada da incerteza da resposta instrumental na amostra de ensaio. Sua Tabela 4¹ apresenta uma combinação de contribuições relativas para a incerteza do mensurando ($u_i(y)/y = c_i u(x_i)/y$) com incertezas relativas de grandezas de entrada ($u(x_i)/x_i$), em flagrante inconsistência com a lei de propagação de incertezas e com a função de medição, a qual não envolve apenas multiplicações e divisões das grandezas de entrada.

No trabalho de Batista, L.B. *et al.*² a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) foi usada na determinação de vários elementos traços em urina para determinar valores de referência para a interpretação de resultados clínicos da população brasileira. Embora se afirme neste trabalho que as incertezas de seus resultados são obtidas da soma das incertezas de “calibração” e “repetibilidade”, aplicando os princípios do QUAM,³ não foi apresentado o detalhamento referente às quatro etapas básicas do procedimento de estimação da incerteza. Nem mesmo a função de medição da determinação da concentração do metal, primeira etapa do procedimento de estimação da incerteza, é apresentada.

Franklin, R.B. *et al.*⁴ apresentaram os resultados de validação e de incerteza para a determinação de mercúrio total e orgânico em sedimentos por espectrofotometria de absorção atômica de vapor frio. Neste trabalho, foi usada a abordagem chamada “top down” constante no QUAM³ para estimação das três fontes de incerteza: a incerteza de precisão intermediária, obtida dos resultados de uma série histórica de análises de três soluções de controle, a incerteza de repetibilidade da análise da amostra de ensaio, no caso do mercúrio total, e a incerteza da análise repetida de um material de referência certificado, no caso do mercúrio orgânico. A incerteza da curva de calibração foi obtida pelo método dos mínimos quadrados na qual teriam sido incluídas as incertezas dos padrões.⁴ Em assim sendo, a maior incerteza da curva de calibração não poderia ser menor que a incerteza dos padrões usados na calibração, uma vez que a inclinação da curva de calibração foi maior que a unidade e a função de medição, não apresentada no trabalho, é a concentração diretamente prevista na curva de calibração. Dessa forma, é incoerente que o maior valor da incerteza (0,044 µg/L, p. 47) da curva de calibração seja até três vezes menor que as incertezas de três dos padrões usados para calibração do instrumento analítico.⁴ Suspeitamos que nesse trabalho tenha sido usada a clássica regressão univariada pelo método dos mínimos quadrados ordinário – MMQO, que não somente considera nula as incertezas dos padrões de calibração, como também não leva em consideração a heterocedasticidade da resposta instrumental,⁵⁻¹³ característica dos transdutores fotônicos dos métodos instrumentais espectrofotométricos (pp. 161-162 e pp. 282-284 em Skoog, D. A.⁹). Vale ressaltar que as incertezas dos padrões da curva de calibração somente podem ser transferidas para a incerteza de previsão na curva de calibração, e dessa para o resultado analítico, com a utilização de um procedimento de regressão bivariado, o qual leve em consideração tanto a

heterocedasticidade das incertezas das respostas instrumentais (absorvâncias) como aquela das incertezas das soluções padrão de calibração.^{5,6,8,10,11} Mas o trabalho não apresenta nenhuma informação relativamente ao método de regressão usado para a curva de calibração.

Maia, P.M.S. et al.¹⁴ usaram a fosforimetria à temperatura ambiente para determinar traços de camptotecina em medicamentos antitumorais. No artigo, a função de medição não foi apresentada para especificar o mensurando, a primeira etapa do procedimento de cálculo de incerteza segundo o GUM¹⁵ e o QUAM.³ As quatro incertezas padrão *i*- de repetibilidade, *ii*- de precisão intermediária das soluções preparadas em três níveis de concentração, *iii* de preparo dessas soluções e *iv*- da curva de calibração foram combinadas como uma raiz quadrada da soma de seus quadrados (Tabela 2¹⁴), como se a função de medição fosse uma simples soma de grandezas de entrada! Observa-se na Tabela 2¹⁴ desse trabalho que as incertezas de reprodutibilidade u_R são uma ordem de grandeza menores que aquelas de repetibilidade u_r , contrariando a definição das precisões de reprodutibilidade e repetibilidade que exigem que a primeira seja maior que a última! Como relatado em nosso artigo, esse mesmo erro aparece no primeiro exemplo do documento DOC-CGCRE-19_03 do INMETRO.¹⁶ Os autores do trabalho¹⁴ não apresentaram os detalhes da estimação da incerteza da curva de calibração, que é dependente da concentração do analito (padrão), a qual é crescente quando se afasta do centróide da curva de calibração, no caso de respostas instrumentais homocedásticas, ou de seu baricentro, no caso heterocedástico.^{5-8, 17} No entanto, o artigo apresenta a mesma incerteza de calibração para as três concentrações do analito estudada. Como já anunciado, a resposta instrumental em todo método espectrofotométrico costuma ser heterocedástica.⁹ Nesses casos, suas curvas analíticas devem ser ajustadas pelo método dos mínimos quadrados ponderados, generalizado ou bivariado. Relativamente às incertezas u_s das soluções do analito usadas no trabalho, apenas as incertezas do balão volumétrico, u_{vf} , e das micropipetas, u_{mp} , foram levadas em consideração. Não é apresentada a incerteza da solução mãe, outra fonte de incerteza em diluições. O artigo relata que “O valor de u_s foi calculado como a raiz quadrada da soma de quadrados desses dois valores de incertezas (u_{vf} e u_{mp} da micropipeta de maior incerteza) multiplicada pela incerteza do fator de diluição”.¹⁴ No entanto, a lei de propagação das incertezas não prevê, para nenhum caso, que a incerteza de uma grandeza de saída seja obtida pela multiplicação de incertezas!

Dash, K. et al.¹⁸ estimaram a incerteza de medição para a determinação de traços de alguns metais por espectrometria de massas acoplada a plasma (ICP-MS) no corante azul de lifazurina usado para diagnóstico de câncer de mama. Neste trabalho, a função de medição da concentração do analito, C_{anal} , é dada como função da concentração prevista na curva de calibração, C_{calib} , da massa da amostra, m_{samp} , do volume de abertura (mineralização) da amostra, V , e da recuperação, Rec , pela Equação 5¹⁸:

$$C_{anal} = \frac{C_{calib}}{m_{samp}} \frac{V}{1000} \frac{1}{Rec} \quad (5^{18})$$

Em ensaios que envolvem curva de calibração, como do referido artigo, é bastante recorrente a não explicitação das grandezas de entrada da equação de ajuste obtida para a curva de calibração: a inclinação, o intercepto da curva de calibração e a contagem (resposta instrumental) da amostra de ensaio, todas essas, fontes de incerteza para a concentração prevista na curva de calibração, C_{calib} , portanto, para C_{anal} . Para o cálculo da incerteza combinada do resultado analítico é apresentada a Equação 6¹⁸:

$$\frac{u(C_{anal})}{C_{anal}} = \sqrt{u_{samp}^2 + u_{count}^2 + u_{rep}^2 + u_{cal}^2 + u_{rec}^2} \quad (6^{18})$$

sendo que as parcelas no radicando são, respectivamente, segundo os autores, as incertezas relativas devido ao preparo da amostra (mineralização), à contagem na amostra de ensaio, à repetibilidade, à inclinação da curva de calibração e à recuperação. Essa equação apresenta um erro de digitação, pois cada uma das cinco parcelas no radicando deveria estar elevada ao quadrado. Além do mais, observa-se também um equívoco conceitual, pois a Equação 6¹⁸ não pode ser deduzida da função de medição dada pela Equação 5¹⁸, usando-se a lei de propagação de incertezas, uma vez que as grandezas de entrada ou as correções associadas à u_{samp} , a incerteza do preparo de amostra, à u_{count} , a incerteza da contagem na amostra de ensaio e à u_{rep} , a incerteza de

repetibilidade, não aparecem em sua função de medição (Equação 5¹⁸). Também, não aparecem na Equação 6¹⁸ as parcelas de contribuição das incertezas de m_{samp} e de V , que são grandezas de entrada na Equação 5¹⁸ e, obrigatoriamente, são fontes de incerteza do resultado analítico. A Tabela 3¹⁸ do artigo apresenta as concentrações dos metais seguidas do sinal \pm e de um valor de σ , mas não é explicado qual é o significado de σ . A Tabela 4¹⁸ apresenta valores das cinco incertezas relativas da Equação 5¹⁸, mas ao combinar fazendo a raiz da soma de seus quadrados e multiplicando pela concentração da amostra, conforme a Equação 6¹⁸, somente para o cobre obtém-se o valor da incerteza combinada relatada naquela tabela. Finalmente, os valores das incertezas combinadas da Tabela 4¹⁸ são dezenas de vezes maiores que os valores de σ na Tabela 3¹⁸!

Bazílio, F. S. et al.^{19,20} apresentam a estimativa da incerteza de medição do estudo de caso no ensaio de migração de ϵ -caprolactama com determinação por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. O artigo apresenta erros conceituais que foram amplamente discutidos em nossa Carta ao Editor de Química Nova e em seu material suplementar publicados em dezembro 2014.²⁰ Na resposta dos autores do artigo à nossa Carta ao Editor eles escrevem: *“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”*. Aparentemente não perceberam que esse valor é o correto se considerada a função de medição por eles escrita, a qual não contemplava a correção da precisão intermediária do procedimento. Eles omitem em sua resposta que no material suplementar, que acompanha aquela carta, procedemos à correção de sua função de medição incluindo a correção nula de precisão intermediária, C_{prec} , como fonte de incerteza, resultando na função de medição da Equação 12²⁰. Essa correção é aquela que de fato contempla a variabilidade do procedimento de medição como um todo, e não a de repetibilidade, como afirmam aqueles autores, numa flagrante confusão de interpretação dos vocábulos “repetibilidade” e “precisão intermediária” definidos no VIM, confusão essa que também ocorre no artigo original. Feito essa correção, calculamos naquele material suplementar, por meio das Equações 13²⁰ e 13R²⁰, a incerteza do resultado da medição como 1,2693 mg/L, bem próximo ao valor 1,3 mg/L por eles calculado, apesar dos erros conceituais ali cometidos. Portanto, a incerteza calculada no material suplementar em nossa Carta ao Editor não *“deixa de lado todas as contribuições das variações do ensaio de migração”* e muito menos estaria incorreta.

2. Amostragem de sedimento fluvial para determinação da concentração de sedimento em suspensão

No procedimento IIL de amostragem de sedimento em suspensão, a seção transversal é dividida numa série de verticais igualmente espaçadas entre elas, como mostrado na Figura 1S(a). Já no procedimento IID, as posições das verticais na seção transversal representam iguais incrementos de descarga líquida (Figura 1S(b)). Cada coleta em uma das verticais resulta em uma subamostra.

O número de verticais representativas para determinar a concentração de sedimentos em suspensão no fluxo de uma seção transversal depende do tipo de informação desejada em relação aos aspectos hidráulicos da calha fluvial,²¹ da variação da concentração de sedimento em suspensão (horizontal e verticalmente) e do grau de confiança requerido ao uso pretendido. O número de verticais estabelecido para amostragem determina o número de subamostras, as quais são encaminhadas ao laboratório nas próprias garrafas de coleta (subamostra) ou todas reunidas em um único recipiente (amostra composta).

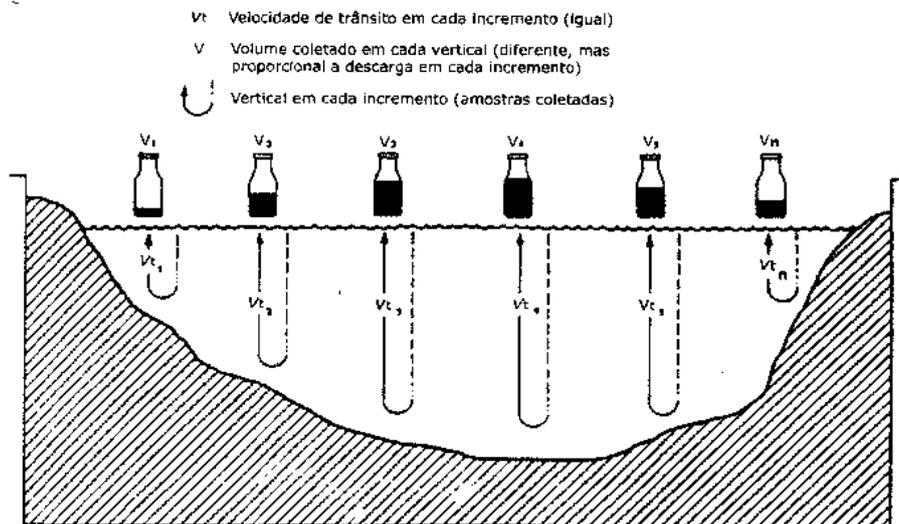


Figura 1S(a). Seções transversais de amostragem sedimento-água pelo procedimento IIL, com verticais igualmente espaçadas, destacando as verticais para amostragem de subamostras²¹

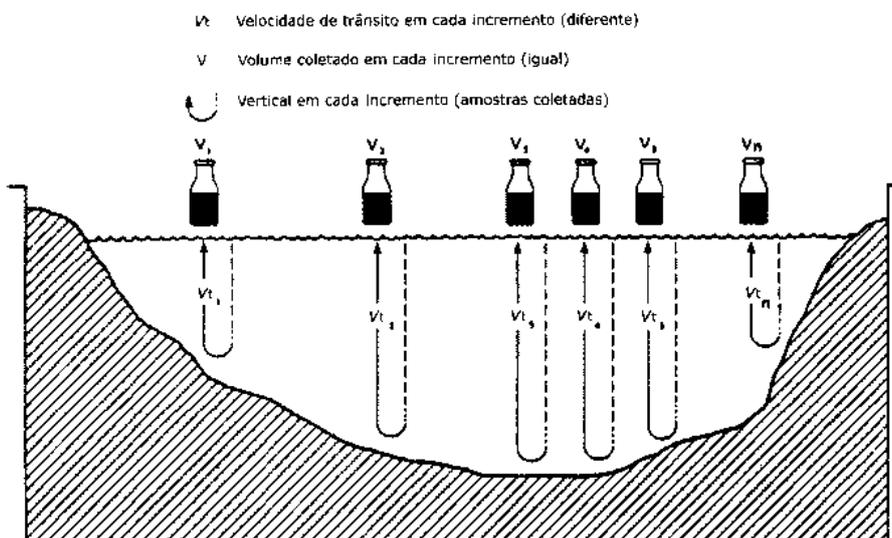


Figura 1S(b). Seções transversais de amostragem sedimento-água pelo procedimento IID, com verticais de igual incremento de vazão, destacando as verticais para amostragem de subamostras²¹

3. Diagrama de causa e efeito da correção de precisão intermediária C_p

A Figura 2S mostra as diversas fontes de incertezas que contribuem para a incerteza de precisão intermediária do procedimento analítico gravimétrico de determinação da concentração de sedimento em suspensão. A correção de precisão C_p é nula, mas sua incerteza padrão não é nula, sendo estimada como um desvio padrão obtido da repetição do ensaio em um dado valor do mensurando em condições de precisão intermediária, conforme definido na seção 2.22 do VIM²²⁻²³. Como a incerteza de precisão pode depender da própria concentração do analito, ela pode também ser obtida de um modelo matemático, obtido do ajuste dos desvios padrão em diferentes concentrações em função da concentração (*e.g.* Figura 10.10 pag. 201 em Massart D. L. et la.).⁶ Essa foi a abordagem do artigo.

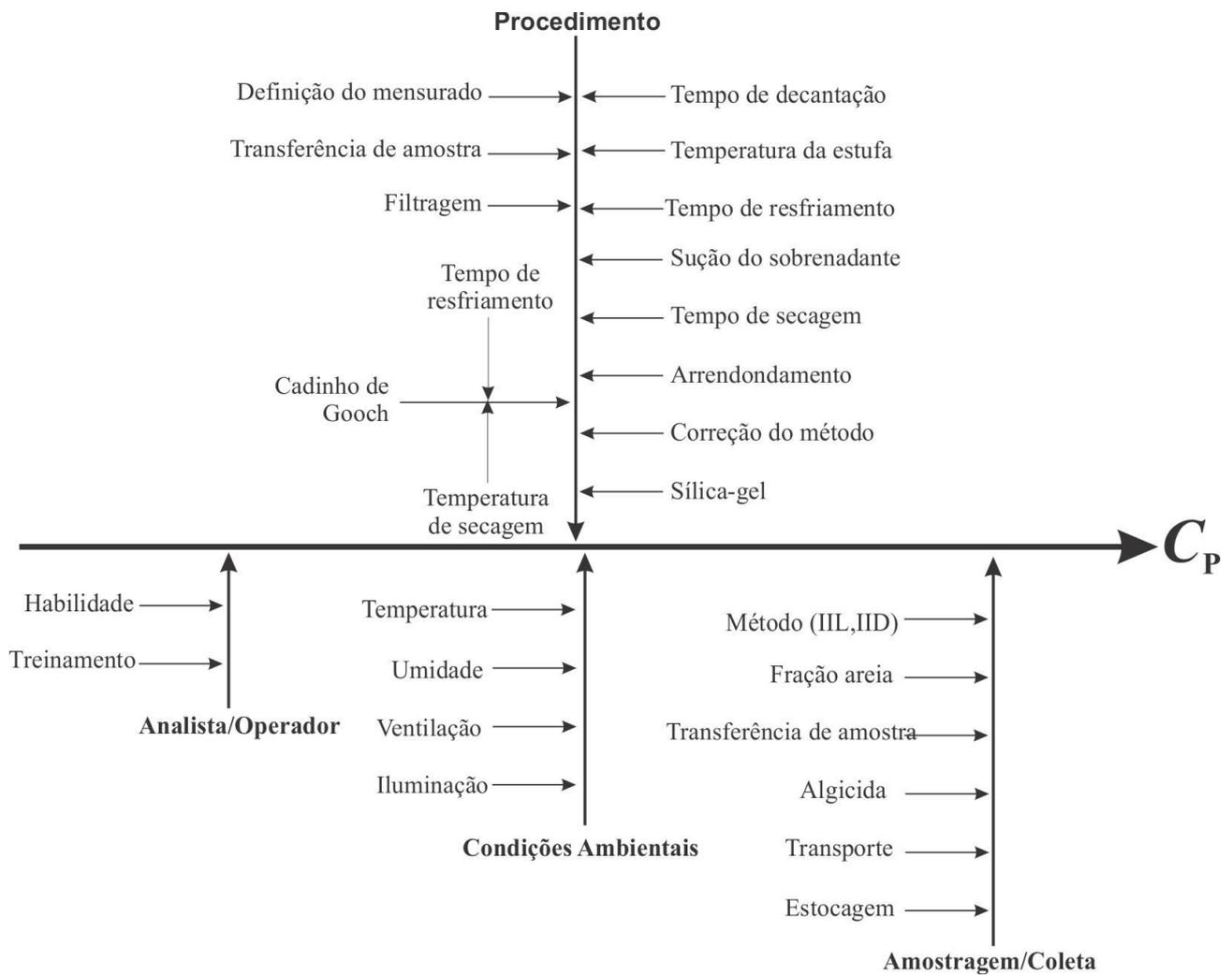


Figura 2S. Diagrama de causa e efeito das fontes de incertezas que constituem a incerteza da precisão intermediária na análise da concentração de sedimento em suspensão pelo método de filtração. Exceto as contribuições da amostragem, as demais fontes de incerteza se devem ao laboratório, e são avaliadas em conjunto por meio da incerteza da correção de precisão intermediária, obtida como um desvio padrão de replicações de análise de amostras de referência/controle de qualidade em diferentes concentrações por um período longo de tempo (ver seção 4 desse material suplementar MS1)

4. A precisão intermediária como função do mensurando concentração do sólido em suspensão

A Figura 3S mostra que a precisão intermediária não é constante e depende funcionalmente da concentração de sedimento em suspensão. Essa dependência é mostrada pelo gráfico do desvio padrão amostral das concentrações de sedimento em suspensão em função da concentração de sedimento em suspensão, obtido dos ensaios da precisão intermediária realizados com amostras de referência/controlado de qualidade. A esse gráfico foi ajustado, pelo método dos mínimos quadrados ponderados, o polinômio de segundo grau da Equação 9, fixando o intercepto em 1,6 para evitar o mínimo apresentado pelo ajuste quando todos os três parâmetros do polinômio são ajustados livremente. O coeficiente de determinação desse ajuste é $R^2 = 0,8646$. As barras de incerteza para a incerteza de precisão $u(C_p)$ foram obtidas de acordo com a equação aproximada do desvio padrão relativo do desvio padrão amostral (CV_s) dada pela Equação E.7¹⁵ da seção E.4.3 do GUM¹⁵: $CV_s = \sigma[s(\bar{q})]/\sigma(\bar{q}) = [2(n-1)]^{-1/2}$, as quais diminuem com o aumento das replicações de medição usadas na determinação dos desvios padrão amostrais (ver discussão na seção 7 desse material suplementar MS1, onde também se discute a qualidade dos ajustes de gráficos de precisões como o da Figura 3S e da Figura 4S).

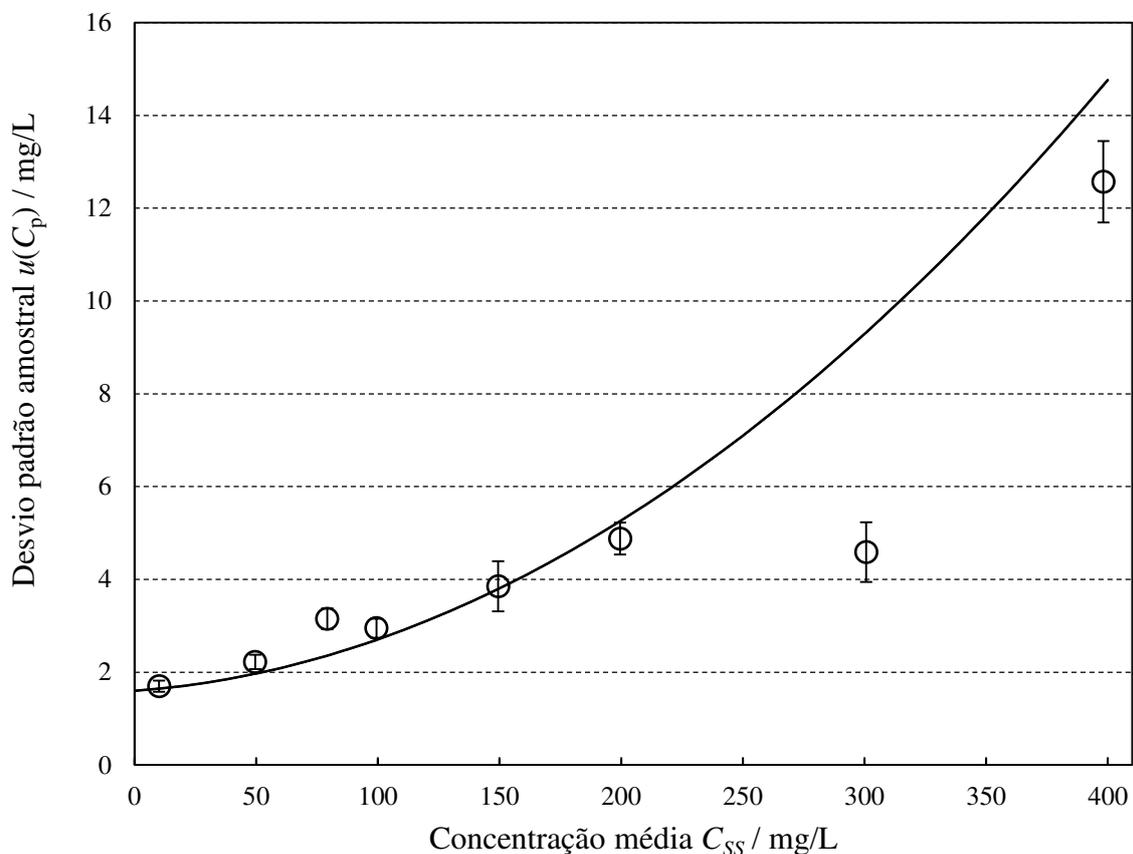


Figura 3S. Estimação da incerteza de precisão intermediária do ensaio de determinação da concentração de sedimento em suspensão pelo procedimento analítico normalizado de filtração

5. Os coeficientes de sensibilidade da lei de propagação de incertezas dada pela Equação 11

$$c_{m_{SB}} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{SB}} = \frac{10^6 \times f_c}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = \frac{C_{SS}}{m_{SB} - m_{ST}} = \frac{C_{SS}}{m_S} \quad (15)$$

$$c_{m_{ST}} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{ST}} = -\frac{10^6 \times f_c}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = -\frac{C_{SS}}{m_{SB} - m_{ST}} = -\frac{C_{SS}}{m_S} = -c_{m_{SB}} \quad (25)$$

$$c_{m_{AB_i}} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{AB_i}} = -\frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{\left[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})\right]^2} = -\frac{C_{SS}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = -\frac{C_{SS}}{m_A} \quad (3S)$$

$$c_{m_{AT_i}} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{AT_i}} = \frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{\left[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})\right]^2} = \frac{C_{SS}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = \frac{C_{SS}}{m_A} = -c_{m_{AB_i}} \quad (4S)$$

$$c_{m_{AB_1}} = c_{m_{AB_2}} = \dots = c_{m_{AB_n}} \equiv c_{m_{AB}} \quad (5S)$$

$$c_{m_{AT_1}} = c_{m_{AT_2}} = \dots = c_{m_{AT_n}} \equiv c_{m_{AT}} \quad (6S)$$

$$c_{m_{AB}} \equiv -c_{m_{AT}} \quad (7S)$$

$$c_{f_c} = \frac{C_{SS}}{f_c} \quad (8S)$$

$$c_{C_p} = 1 \quad (9S)$$

As expressões nas Equações 1S a 4S e 8S, contendo C_{SS} , a grandeza de saída, facilitam a programação em planilhas eletrônicas dos coeficientes de sensibilidade, aumentando a robustez desses cálculos.¹⁷ Para obter essas expressões contendo C_{SS} , basta comparar as expressões para as derivadas, após a segunda igualdade, com a expressão de C_{SS} da Equação 2, identificando-se a expressão de C_{SS} nas expressões das derivadas, ou a expressão pela qual o numerador e/ou o denominador das derivadas precisam ser multiplicados para se obter a expressão de C_{SS} em seu interior, lembrando-se que $C_p = 0$. Alternativamente, a equivalência dessas equações podem ser demonstradas substituindo a expressão de C_{SS} dada pela Equação 2 nas Equações 1S a 4S e 8S, que leva de volta à expressão das derivadas. A título de exemplo, essa equivalência é demonstrada para as Equações 1S e 4S nas subseções 5.1 e 5.2 a seguir. Como se verá nessas demonstrações, as expressões dos coeficientes de sensibilidade contendo o mensurando e suas expressões, não são obtidas pela simples divisão das derivadas pelo mensurando. Essa abordagem de escrever os coeficientes de sensibilidade como função da grandeza de saída é, inclusive, exemplificada na seção 5.1.3 do GUM,¹⁵ quando os coeficientes de sensibilidade da potência dissipada de um circuito elétrico são calculados a partir de sua função de medição dada, na seção 4.1.1. do GUM.¹⁵ Essa abordagem também foi usada em nosso trabalho sobre a incerteza na análise cromatográfica de aflatoxina M1,^{17a}

5.1. Demonstrando a equivalência entre as duas formas da Equação 1S

Primeiramente reescrevemos a Equação 1S:

$$c_{m_{SB}} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{SB}} = \frac{10^6 \times f_c}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = \frac{C_{SS}}{m_{SB} - m_{ST}} = \frac{C_{SS}}{m_S} \quad (1S)$$

A função de medição é dada pela Equação 2:

$$C_{SS} = \frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c + C_p \quad (2)$$

Inserindo a Equação 2 na expressão após a terceira igualdade da Equação 1S, obtemos:

$$\frac{C_{SS}}{m_{SB} - m_{ST}} = \frac{\frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c + C_p}{m_{SB} - m_{ST}}$$

Como C_p é nulo podemos reescrever a equação acima como:

$$\frac{C_{SS}}{m_{SB} - m_{ST}} = \frac{\frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c}{m_{SB} - m_{ST}} = \frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c \times \frac{1}{m_{SB} - m_{ST}}$$

Após o cancelamento da expressão $m_{SB} - m_{ST}$ presente no numerador e no denominador na última igualdade da equação acima, obtemos:

$$\frac{C_{SS}}{m_{SB} - m_{ST}} = \frac{10^6 \times f_c}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{SB}}$$

Que é justamente a primeira expressão do coeficiente de sensibilidade na Equação 15.

5.2. Demonstrando a equivalência entre as duas formas da Equação 4S

Para iniciar reescrevemos a Equação 4S:

$$c_{m_{AT_i}} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{AT_i}} = \frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} = \frac{C_{SS}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = \frac{C_{SS}}{m_A} = -c_{m_{AB_i}} \quad (4S)$$

Escrevendo o quadrado no denominador da equação acima como um produto, obtemos:

$$\frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} = \frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})][\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]}$$

Rearranjando a equação acima, escrevemos:

$$\frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} = \frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]} \times \frac{1}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]}$$

Como C_p é nulo, podemos adicioná-lo à primeira fração da equação acima sem alterar seu valor:

$$\frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} = \left\{ \frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]} + C_p \right\} \times \frac{1}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]}$$

Mas a expressão dentro das chaves na equação acima é justamente a definição de C_{SS} dada pela Equação 2, logo podemos substituir a referida expressão por C_{SS} , então:

$$\frac{(m_{SB} - m_{ST}) \times 10^6 \times f_c}{\left[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})\right]^2} = C_{SS} \times \frac{1}{\left[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})\right]} = \frac{C_{SS}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} = \frac{\partial C_{SS}}{\partial m_{AT_i}}$$

6. A dedução da Equação 15 para a incerteza combinada do mensurando C_{SS} , usando as regras particulares para a propagação de incertezas para somas e subtrações (Regra 1) e para multiplicações e divisões (Regra 2)

A função de medição (Equação 2) pode ser reescrita como:

$$C_{SS} \equiv A + C_P \quad (10S)$$

onde, por definição:

$$A \equiv \frac{B}{D} \times 10^6 \times f_c \quad (11S)$$

$$B \equiv m_{SB} - m_{ST} \quad (12S)$$

$$D \equiv \sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i}) \quad (13S)$$

Aplicando a Regra 1 para somas e subtrações mostrada na Equação 14 do artigo sobre a Equação 10S obtemos a incerteza padrão combinada da concentração de sedimento em suspensão como:

$$u_c(C_{SS}) = \sqrt{u^2(A) + u^2(C_P)} \quad (14S)$$

Aplicando a Regra 2 para multiplicações e divisões (Equação 13) na definição de A (Equação 11S) e inserindo o resultado na Equação 14S, a incerteza padrão combinada do mensurando se torna:

$$u_c(C_{SS}) = \sqrt{A^2 \left[\left(\frac{u(B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 + \left(\frac{u(f_c)}{f_c}\right)^2 \right] + u^2(C_P)} \quad (15S)$$

Lembramos que o fator de conversão de unidades 10^6 não tem incerteza, portanto não aparece na equação acima. Aplicando novamente a Regra 1 (Equação 14) nas Equações 12S e 13S obtém-se:

$$u^2(B) = u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST}) \quad (16S)$$

$$u^2(D) = \sum_i^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_i^n u^2(m_{AT_i}) \quad (17S)$$

Inserindo essas duas equações e as definições das Equações 12S e 13S na Equação 15S obtém-se a expressão final para a incerteza padrão combinada da concentração do sedimento em suspensão, dada pela Equação 15 do artigo:

$$u_c(C_{SS}) = \left\{ \left(\frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c \right)^2 \times \left(\frac{u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})}{(m_{SB} - m_{ST})^2} + \frac{\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} + \left(\frac{u(f_c)}{f_c} \right)^2 \right) + u^2(C_P) \right\}^{1/2} \quad (15)$$

A demonstração acima é simples e trivial. Infelizmente, muitos são os trabalhos publicados em que apenas uma das Regras 1 ou 2 é erradamente utilizada para o cálculo da incerteza combinada do mensurando, quando sua função de medição envolve uma combinação de somas ou subtrações com multiplicações ou divisões.^{1,18,19} Assim, incluímos essa demonstração para exemplificar didaticamente o correto e conjugado uso das Regras 1 e 2, quando possível e necessário.

7. A dependência da incerteza instrumental (VIM §4.24), geralmente chamada de incerteza de calibração, de uma balança analítica com a massa pesada

Como discutido no artigo, cada balança apresenta características metrológicas diferentes, e que podem ou não variar com a massa pesada e também com o tempo de formas diferentes. Por isso a necessidade de se encontrar o modelo matemático mais adequado para representar empiricamente qualquer propriedade metrológica de um instrumento de medição. A princípio esses modelos se alteram após cada calibração do instrumento de medição. As incertezas de calibração da balança analítica usada no trabalho encontram-se no seu certificado de calibração no material suplementar MS3 e são mostradas na Tabela 1S e na Figura 4S. Usando essas incertezas obtemos por ajuste a Equação 16 na Tabela 2 do artigo. As incertezas de calibração das outras duas balanças se encontram e seus certificados de calibração nos materiais suplementares MS4 e MS5. Essas incertezas foram usadas para obter por ajuste as Equações 17 e 18 na Tabela 2 do artigo.

A Figura 4S mostra o ajuste, usando a função “atingir meta” do EXCEL[®], de três funções aos dados da incerteza de calibração da balança analítica. O ajuste polinomial de segundo grau (linha contínua) Equação 33: $u_{Cal}(m) = 1,61 \times 10^{-8}m^2 - 1,04 \times 10^{-6}m + 5,76 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0,9943$, o ajuste da reta (linha pontilhada): $u_{Cal}(m) = 4,26 \times 10^{-7}m + 3,34 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0,5766$ e o ajuste exponencial (linha tracejada): $u_{Cal}(m) = 3,70 \times 10^{-5}e^{7,05 \times 10^{-3}m}$, $R^2 = 0,5441$. Nitidamente os valores de R^2 indicam que o ajuste polinomial é o melhor dos três.

Em geral, nos gráficos da incerteza de calibração em função dos valores indicados de um instrumento de medição, como aquele da Figura 4S, assim como outros gráficos da incerteza de precisão (repetibilidade, intermediária ou reprodutibilidade) como o da Figura 3S, os pontos não se alinham muito próximo de uma dada linha ajustada por uma função matemática, ao contrário do que ocorre com as curvas de calibração de instrumentos analíticos, apresentando grandes dispersões em torno da curva ajustada. Implicando portanto em baixa qualidade de ajuste com R^2 não muito próximos da unidade, quando se usa para esse ajuste o MMQO, que é o caso da função atingir meta do EXCEL[®]. Isso porque o MMQO não leva em consideração para o ajuste e para o cálculo de R^2 as incertezas específicas de cada valor das ordenadas. Dois são os motivos para essa maior dispersão. O primeiro deles advém do fato de que a incerteza de calibração e de precisão, como qualquer outra incerteza, mede os efeitos puramente aleatórios. Desse modo, não se espera que ela tenha uma relação funcional bem definida com os valores dos padrões de calibração, contrariamente ao que ocorre com a resposta instrumental nas curvas de calibração, a qual mede um efeito sistemático, em muitos casos fisicamente modelados, relacionando a resposta instrumental aos valores dos padrões de calibração, *e.g.*, lei de Beer-Lambert. O segundo motivo se deve ao fato de que a incerteza de calibração tem como um dos principais componente de incerteza aquela associada à precisão de repetibilidade. A incerteza de repetibilidade da calibração é por sua vez estimada por um desvio padrão amostral obtido, em geral, de apenas cinco replicações em cada nível calibrado. Assim, conforme mostrado na Equação E.7¹⁵ na seção E.4.3 do GUM¹⁵ e em sua

Tabela E.1, a incerteza relativa de um desvio padrão amostral (CV_s) obtido de n replicações é dada pela expressão aproximada:

$$CV_s = \sigma [s(x_{\text{med}})] / \sigma(x_{\text{med}}) = (2\nu)^{-1/2} \quad (\text{E.7}^{15})$$

Com $\nu = n - 1$. Dessa forma, para $n = 5$ replicações, $CV_s = 35,4\%$ é relativamente grande (o valor mais correto desse CV_s é 36%, como mostrado na Tabela E.1 da seção E.4.4 do GUM¹⁵). Assim, obtivemos as barras de incertezas $u[u_{\text{Cal},b1}(m)]$ mostradas na Figura 4S como sendo aproximadamente: $u[u_{\text{Cal},b1}(m)] = CV_s \times u_{\text{Cal},b1}(m)$. Essas grandes barras de incertezas das incertezas das massas mostram que mesmo uma constante (reta com inclinação nula) seria estatisticamente um bom ajuste para o comportamento observado na Figura 4S. Isso mostra não ser necessário um tratamento estatístico pormenorizado da qualidade do ajuste, tais como gráficos de resíduos, análise de variância, teste de falta de ajuste, teste de r , teste de qui-quadrado, etc., para os ajustes de funções que descrevem o comportamento de desvios padrão amostrais ou incertezas de repetibilidade. A título de exemplo, Massart et al. chegam a utilizar o ajuste de três segmentos de retas em diferentes faixas de um gráfico de variância versus a resposta instrumental, para representar a heterocedasticidade da calibração de um espectrofluorímetro (ver Figura 8.11, p. 201 em Massart D. L. et al.⁶). Finalmente, parafraseando a seção E.4.3 do GUM¹⁵, podemos dizer: *“A incerteza da incerteza da média, que decorre de motivo puramente estatístico referente à amostragem limitada, pode ser surpreendentemente grande, para tamanhos de amostras, n , pequenos”*.

Tabela 1S. Valores das incertezas padrão da balança analítica Shimadzu AY220, calibrada em 25/04/2013 pela Rede Brasileira de Calibração, obtidos de seu certificado de calibração no material suplementar MS3

Nominal	Massa / g		$u_{\text{Cal},b_1} (m)$ / g
	Aplicada	Média das indicações em cada ponto calibrado	
10	10,00015	10,0002	$4,8 \times 10^{-5}$
20	20,00024	20,0000	$4,3 \times 10^{-5}$
30	30,00039	30,0000	$4,2 \times 10^{-5}$
40	40,00047	39,9999	$4,2 \times 10^{-5}$
50	50,00074	49,9999	$4,4 \times 10^{-5}$
80	80,00113	79,9998	$7,8 \times 10^{-5}$

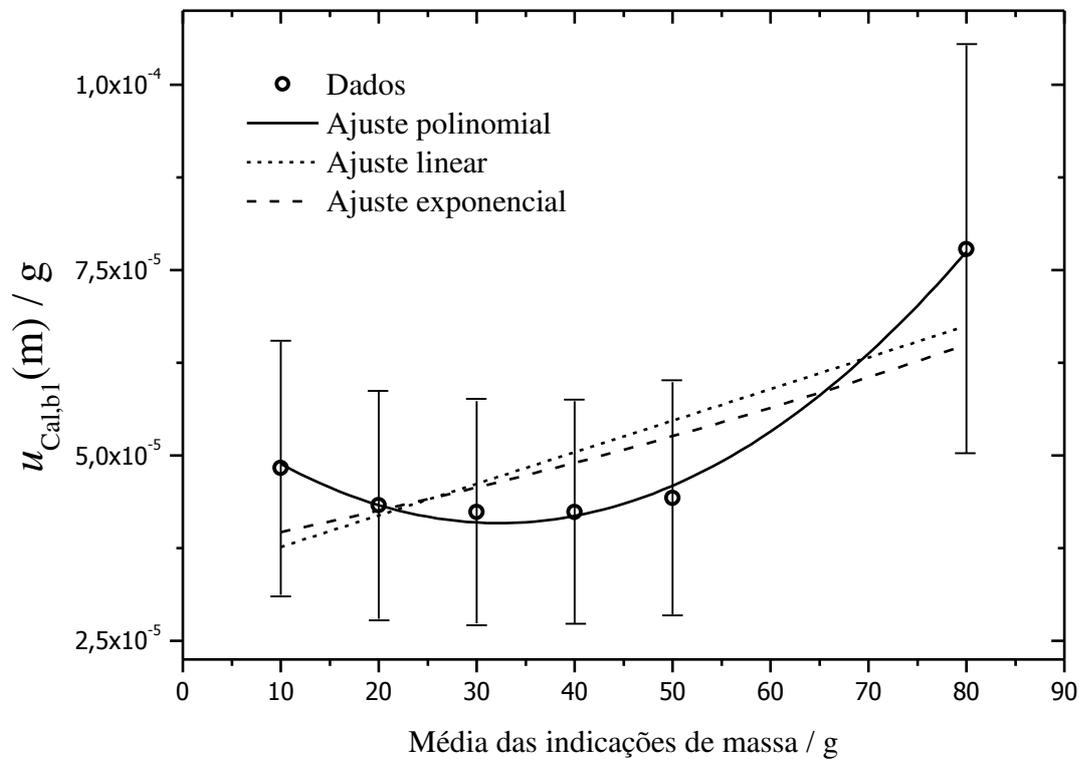


Figura 4S. Ajuste de modelos matemáticos à incerteza padrão de calibração de uma balança analítica Shimadzu AY220 (Dados da Tabela 1S). As barras de incerteza das incertezas de calibração correspondem a 35,4% dos valores das próprias incertezas de calibração, conforme a Equação E.7¹⁵, também mostrada na discussão apresentada na seção 4 desse material suplementar MS1

8. Cálculo da incerteza combinada usando a Equação 12

Primeiramente reescrevemos a Equação 12:

$$u^2(C_{SS}) = \left(\frac{C_{SS}}{m_S}\right)^2 [u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})] + \left(\frac{C_{SS}}{m_A}\right)^2 \left(\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})\right) + \left(\frac{C_{SS}}{f_c}\right)^2 u^2(f_c) + u^2(C_P) \quad (12)$$

Para facilitar a compreensão dos cálculos, eles serão feitos particionando a Equação 12. Calcularemos inicialmente a primeira parcela da Equação 12. Usando a Equação 5 e a Equação 16 no artigo, calculamos:

$$u^2(m_{SB}) = (5,8 \times 10^{-5})^2 + (1,61 \times 10^{-8} \times 47,1364^2 - 1,04 \times 10^{-6} \times 47,1364 + 5,76 \times 10^{-5})^2 = 5,3209 \times 10^{-9} \quad (18S)$$

Usando a Equação 6 e a Equação 16 no artigo, calculamos:

$$u^2(m_{ST}) = (5,8 \times 10^{-5})^2 + (1,61 \times 10^{-8} \times 46,9247^2 - 1,04 \times 10^{-6} \times 46,9247 + 5,76 \times 10^{-5})^2 = 5,3320 \times 10^{-9} \quad (19S)$$

Assim, usando os resultados numéricos da Equação 18S e da Equação 19S, calculamos o valor da primeira parcela da Equação 12:

$$\left(\frac{C_{SS}}{m_S}\right)^2 [u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})] = \left(\frac{61,0}{47,1364 - 46,9247}\right)^2 \times [5,3309 \times 10^{-9} + 5,3220 \times 10^{-9}] = 288,1436^2 \times 10,6529 \times 10^{-9} = 8,8448 \times 10^{-4} \quad (20S)$$

Agora calcularemos a segunda parcela da Equação 12. A massa da amostra, m_A , é a soma das diferenças entre a massa bruta e a massa de tara das dez subamostras:

$$m_A = \sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i}) = (710,46 - 430,06) + (761,22 - 404,08) + (719,98 - 400,13) + (706,88 - 369,80) + (727,45 - 430,52) + (809,53 - 428,43) + (797,79 - 441,06) + (790,78 - 424,19) + (827,48 - 414,61) + (800,59 - 440,18) = 3.469,10 \quad (21S)$$

Em seguida calcularemos as variâncias das massas brutas das dez subamostras, usando a Equação 3 e a Equação 17 no artigo e em seguida a soma dessas variâncias:

$$u^2(m_{AB_1}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 710,46^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 8,0019 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_2}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 761,22^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 8,8992 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_3}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 719,98^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 8,1673 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_4}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 706,88^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 7,9401 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_5}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 727,45^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 8,2981 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_6}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 809,53^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 9,7874 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_7}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 797,79^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 9,5685 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_8}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 790,78^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 9,4387 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_9}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 827,48^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 10,1258 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AB_{10}}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 800,59^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 9,6205 \times 10^{-4}$$

$$\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) = (8,0019 + 8,8992 + 8,1673 + 7,9401 + 8,2981 + 9,7874 + 9,5685 + 9,4387 + 10,1258 + 9,6205) \times 10^{-4} = 8,9848 \times 10^{-3} \quad (22S)$$

Calcularemos agora as variâncias das massas de tara das dez subamostras, usando a Equação 4 e a Equação 17 no artigo e em seguida a soma dessas variâncias:

$$u^2(m_{AT_1}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 430,06^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,7629 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_2}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 404,08^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,4370 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_3}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 400,13^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,3885 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_4}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 369,80^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,0260 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_5}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 430,52^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,7688 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_6}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 428,43^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,7421 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_7}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 441,06^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,9046 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_8}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 424,19^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,6882 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_9}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 414,61^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,5676 \times 10^{-4}$$

$$u^2(m_{AT_{10}}) = (5,8 \times 10^{-3})^2 + (1,43 \times 10^{-4} \times 440,18^{8,02 \times 10^{-1}})^2 = 3,8932 \times 10^{-4}$$

$$\sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i}) = (3,7629 + 3,4370 + 3,3885 + 3,0260 + 3,7688 + 3,7421 + 3,9046 + 3,6882 + 3,5676 + 3,8932) \times 10^{-4} = 3,6179 \times 10^{-3} \quad (23S)$$

Agora, usando os resultados numéricos da Equação 21S, da Equação 22S e da Equação 23S, calculamos o valor da segunda parcela da Equação 12:

$$\left(\frac{C_{SS}}{m_A}\right)^2 \left(\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i}) \right) = \left(\frac{61,0}{3,469,10}\right)^2 (8,9848 \times 10^{-3} + 3,6179 \times 10^{-3}) = 3,8966 \times 10^{-6} \quad (24S)$$

Para calcular o valor da terceira parcela da Equação 12, usaremos a incerteza do fator de correção dada pela Equação 8 no artigo:

$$\left(\frac{C_{SS}}{f_c}\right)^2 u^2(f_c) = \left(\frac{61,0}{1,00}\right)^2 \frac{(0,01)^2}{3} = 1,2403 \times 10^{-1} \text{mg}^2/\text{L}^2 \quad (25S)$$

Para calcular o valor da quarta e última parcela da Equação 12, usaremos a incerteza padrão da correção de precisão intermediária dada pela Equação 9 no artigo,:

$$u^2(C_P) = (5,8 \times 10^{-5} C_{SS}^2 + 2,1 \times 10^{-3} C_{SS} + 1,6)^2 = (5,8 \times 10^{-5} \times 61,0^2 + 2,1 \times 10^{-3} \times 61,0 + 1,6)^2 = 3,7788 \quad (26S)$$

Finalmente, inserindo na Equação 12 os valores calculados nas Equações 20S, 24S, 25S e 26S, obtemos a variância combinada da concentração de sedimentos em suspensão como:

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{SS}) &= \left(\frac{C_{SS}}{m_S}\right)^2 [u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})] + \left(\frac{C_{SS}}{m_A}\right)^2 \left(\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})\right) \\
 &+ \left(\frac{C_{SS}}{f_c}\right)^2 u^2(f_c) + u^2(C_P) = \\
 &= 8,8448 \times 10^{-4} + 3,8966 \times 10^{-6} + 1,2403 \times 10^{-1} + 3,7788 = 3,9037
 \end{aligned} \tag{12R}$$

A incerteza padrão combinada da concentração de sedimentos em suspensão é a raiz quadrada da variância combinada calculada acima. Logo:

$$u(C_{SS}) = 1,9758 \text{ mg/L}$$

Esse valor está em boa concordância com o valor 1,9760 mg/L calculado na planilha eletrônica EXCEL® no material Suplementar MS2 e mostrada na Tabela 2S nesse material suplementar MS1. A diferença observada entre esses valores recai sobre o quarto algarismo significativo, que nunca é apresentado no resultado de uma medição, uma vez que, conforme recomenda o GUM, a incerteza de medição é relatada com no máximo dois algarismos significativos. Essa diferença de 0,01% se deve aos sucessivos arredondamentos feitos entre os cálculos intermediários apresentados nessa seção, para que seus resultados tivessem no máximo quatro dígitos após a vírgula e no máximo seis algarismos significativos. Apresentando a incerteza com dois algarismos significativos tanto o valor calculado acima como aquele calculado na planilha eletrônica (Tabela 3 ou Tabela 2S) seriam o mesmo: $u(C_{SS}) = 2,0 \text{ mg/L}$.

9. Cálculo da incerteza combinada usando a Equação 15

Primeiramente reescrevemos a Equação 15:

$$\begin{aligned}
 u_c(C_{SS}) &= \left\{ \left(\frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c \right)^2 \right. \\
 &\times \left[\frac{u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})}{(m_{SB} - m_{ST})^2} + \frac{\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} + \left(\frac{u(f_c)}{f_c}\right)^2 \right] + u^2(C_P) \left. \right\}^{1/2} \tag{15}
 \end{aligned}$$

Como anteriormente, os cálculos serão feitos particionando a Equação 15 e obedecendo as mesmas regras de algarismos significativos, dígitos depois da vírgula e de arredondamentos. Primeiramente calcularemos o fator que multiplica o argumento do colchete na Equação 15:

$$\left(\frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c + C_P \right)^2 = \left(\frac{47,1364 - 46,9247}{7.652,16 - 4.183,06} \times 10^6 \times 1,00 + 0 \right)^2 \tag{27S}$$

$$= 3.723,99$$

Usando os valores calculados na Equação 18S e na Equação 19S, obtemos o valor da primeira parcela do argumento do colchete na Equação 15:

$$\frac{u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})}{(m_{SB} - m_{ST})^2} = \frac{5,3309 \times 10^{-9} + 5,3220 \times 10^{-9}}{(47,1364 - 46,9247)^2} = 2,3770 \times 10^{-7} \quad (28S)$$

Usando os valores calculados na Equação 21S, na Equação 22S e na Equação 23S, obtemos o valor da segunda parcela do argumento do colchete na Equação 15:

$$\frac{\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} = \frac{8,6484 \times 10^{-3} + 3,2829 \times 10^{-3}}{3469,10^2} = 9,9141 \times 10^{-10} \quad (29S)$$

Finalmente, inserindo na Equação 15 os valores calculados nas Equações 27S, 28S, 29S e demais valores numéricos, obtemos a incerteza padrão combinada da concentração de sedimentos em suspensão como:

$$\begin{aligned} u_c(C_{SS}) &= \left\{ \left(\frac{m_{SB} - m_{ST}}{\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})} \times 10^6 \times f_c \right)^2 \right. \\ &\quad \times \left[\frac{u^2(m_{SB}) + u^2(m_{ST})}{(m_{SB} - m_{ST})^2} + \frac{\sum_{i=1}^n u^2(m_{AB_i}) + \sum_{i=1}^n u^2(m_{AT_i})}{[\sum_{i=1}^n (m_{AB_i} - m_{AT_i})]^2} + \left(\frac{u(f_c)}{f_c} \right)^2 \right] + u^2(C_P) \left. \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (15R) \\ &= \left\{ 3,723,99 \times \left[2,3770 \times 10^{-7} + 9,9141 \times 10^{-10} + \left(\frac{0,01/\sqrt{3}}{1} \right)^2 \right] + 3,7788 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &= 3,9038^{1/2} = 1,9758 \end{aligned}$$

Esse valor é igual, exceto pelos efeitos de arredondamentos dos cálculos na quarta casa decimal, àquele calculado usando a Equação 12, conforme mostrado na Equação 12R, demonstrando numericamente a equivalência entre a Equação 12 e a Equação 15. Apresentando a incerteza com dois algarismos significativos tanto os valores calculados nas Equações 12R e 15R como aquele calculado na planilha eletrônica (Tabela 3 ou Tabela 2S) têm o mesmo valor: $u(C_{SS}) = 2,0 \text{ mg/L}$.

10. Planilha de cálculo de incerteza da concentração de sedimento em suspensão de acordo com a Equação 12

A Tabela 3 no artigo e a Tabela 2S mostram a planilha de EXCEL[®] elaborada para a realização dos cálculos com base na lei de propagação de incertezas aplicada ao mensurando concentração de sedimento em suspensão, conforme estabelecido pela Equação 12. Essa planilha está disponível no material suplementar MS2 no site da RVQ juntamente com o artigo. Nela, vários comentários nas suas células indicam as equações usadas ou explicam a origem dos valores ali inseridos, facilitando a compreensão da planilha no contexto conceitual descrito no artigo e nesse material suplementar MS1. Planilhas semelhantes são também apresentadas para a determinação de aflatoxina M1 em leite por cromatografia de camada delgada com leitura visual e densitométrica de fluorescência,^{17a} e para um procedimento analítico por absorção atômica, no Manual de Garantia da Qualidade Analítica do Ministério da Agricultura Abastecimento e Agropecuária – MAPA.^{17b}

A planilha apresenta doze colunas e tantas linhas quantas as necessárias para permitir o cálculo das contribuições de incertezas de todas as fontes de incerteza (grandezas de entrada e de influência) do procedimento analítico. As quatro primeiras colunas apresentam o símbolo, o valor, as unidades da grandeza de entrada ou de influência e um intervalo declarado como informação inicial para a estimação da incerteza padrão da grandeza em questão. As três colunas seguintes, nomeadas como tipo, nome e divisor, caracterizam o tipo de estimação de incerteza e a função densidade de probabilidade usada para a estimação da incerteza padrão daquela fonte de incerteza. As três colunas posteriores contêm a incerteza padrão, o coeficiente de sensibilidade da fonte de incerteza e sua contribuição de incerteza para uma grandeza de entrada ou de

influência ou para a grandeza de saída, dependendo se a grandeza de entrada ou de influência apresenta, ela própria, outras fontes de incerteza. As duas colunas finais auxiliam no cálculo do grau de liberdade efetivo do mensurando usando a equação de Welch-Satterthwaite. A primeira delas contém o grau de liberdade da fonte de incerteza e a segunda uma das parcelas do denominador da equação de Welch-Satterthwaite. No final da planilha, um resumo apresenta o valor nominal ou as unidades e o valor calculado da grandeza de saída, o mensurando, sua incerteza padrão, o grau de liberdade efetivo, a probabilidade de abrangência escolhida para a incerteza expandida, cujo valor o usuário do resultado da medição pode alterar em função do uso pretendido, o fator de abrangência obtido da função densidade de probabilidade – *fdp* (distribuição) de *t* de Student para o grau de liberdade efetivo calculado e probabilidade de abrangência escolhida, a incerteza expandida e as incertezas relativas ou coeficientes de variação padrão e estendido.

Tabela 25. Planilha EXCEL® para o cálculo da incerteza de medição da concentração de sedimento em suspensão, usando a Equação 12, para a amostra coletada na estação Cipó-BA (código 50540000) em 29/07/2013. $C_{SS} = (61,0 \pm 2,0)$ mg/L. No arquivo EXCEL® disponível no material suplementar MS2, algumas células têm comentários indicando o número das equações do artigo programadas naquela célula.

Grandezas de entrada ou de influência		Fontes de incerteza (uncertainty sources)		Função Densidade de probabilidade (Probability density function)			Contribuição de incerteza: $u_i(y,x)$ (Uncertainty contribution)			$GL_{u_i}(y,x)$	$[u_i(y)]^2/v_i$
Simbolo	Valor	meso aleatório declarado	unidade	Tipo	Nome	Divisor k	incerteza padrão $u(x_i)$	Coef. Sens. C_i	$u(y) = u(y,x)$	$GL_{u_i} = v_i \cdot u_i$	$[u_i(y)]^2/v_i$
$M_{A1,brnha}$	710,46		g								
C_{calib}	0,0	2,7687E-02	g	B	Normal	1	2,7687E-02	-1,7591E-02	0,000487033	9,00E+99	6,25E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A1,tara}$	710,46		g				0,028282245	-1,7591E-02	0,000487509	9,78E+99	6,26E-114
$M_{A1,tara}$	430,06		g								
C_{calib}	0,0	1,8511E-02	g	B	Normal	1	0,018510849	1,7591E-02	0,000325622	9,00E+99	1,25E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A1,tara}$	430,06		g				0,019390329	1,7591E-02	0,000341093	1,07E+100	1,26E-114
$M_{A2,brnha}$	761,22		g								
C_{calib}	0,0	2,9262E-02	g	B	Normal	1	2,9262E-02	-1,7591E-02	0,000514748	9,00E+99	7,80E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A2,brnha}$	761,22		g				0,028626341	-1,7591E-02	0,000524671	9,70E+99	7,81E-114
$M_{A2,tara}$	404,08		g								
C_{calib}	0,0	1,7609E-02	g	B	Normal	1	0,01760852	1,7591E-02	0,000309749	9,00E+99	1,02E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A2,tara}$	404,08		g				0,018530875	1,7591E-02	0,000325974	1,09E+100	1,03E-114
$M_{A3,brnha}$	719,98		g								
C_{calib}	0,0	2,7984E-02	g	B	Normal	1	2,7984E-02	-1,7591E-02	0,00048226	9,00E+99	6,52E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A3,brnha}$	719,98		g				0,028573197	-1,7591E-02	0,000502627	9,76E+99	6,54E-114
$M_{A3,tara}$	400,13		g								
C_{calib}	0,0	1,7470E-02	g	B	Normal	1	0,017470339	1,7591E-02	0,000307318	9,00E+99	9,91E-115
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A3,tara}$	400,13		g				0,018398622	1,7591E-02	0,000323665	1,08E+100	1,00E-114
$M_{A4,brnha}$	706,88		g								
C_{calib}	0,0	2,7575E-02	g	B	Normal	1	2,7575E-02	-1,7591E-02	0,000485063	9,00E+99	6,15E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A4,brnha}$	706,88		g				0,028172666	-1,7591E-02	0,000485582	9,70E+99	6,16E-114
$M_{A4,tara}$	369,80		g								
C_{calib}	0,0	1,6400E-02	g	B	Normal	1	0,016400062	1,7591E-02	0,000288491	9,00E+99	7,70E-115
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A4,tara}$	369,80		g				0,017386644	1,7591E-02	0,000305946	1,12E+100	7,81E-115
$M_{A5,brnha}$	727,45		g								
C_{calib}	0,0	2,8216E-02	g	B	Normal	1	2,8216E-02	-1,7591E-02	0,000496352	9,00E+99	6,74E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A5,brnha}$	727,45		g				0,028801052	-1,7591E-02	0,000506635	9,75E+99	6,76E-114
$M_{A5,tara}$	430,52		g								
C_{calib}	0,0	1,8527E-02	g	B	Normal	1	0,018526726	1,7591E-02	0,000325901	9,00E+99	1,25E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A5,tara}$	430,52		g				0,019405487	1,7591E-02	0,000341359	1,07E+100	1,27E-114
$M_{A6,brnha}$	809,53		g								
C_{calib}	0,0	3,0742E-02	g	B	Normal	1	3,0742E-02	-1,7591E-02	0,000540787	9,00E+99	9,50E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A6,brnha}$	809,53		g				0,031279918	-1,7591E-02	0,000550241	9,63E+99	9,51E-114
$M_{A6,tara}$	428,43		g								
C_{calib}	0,0	1,8455E-02	g	B	Normal	1	0,01845456	1,7591E-02	0,000324632	9,00E+99	1,23E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A6,tara}$	428,43		g				0,019336601	1,7591E-02	0,000340148	1,07E+100	1,25E-114
$M_{A7,brnha}$	797,79		g								
C_{calib}	0,0	3,0384E-02	g	B	Normal	1	3,0384E-02	-1,7591E-02	0,000534488	9,00E+99	9,07E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A7,brnha}$	797,79		g				0,030928065	-1,7591E-02	0,000544051	9,65E+99	9,08E-114
$M_{A7,tara}$	441,06		g								
C_{calib}	0,0	1,8890E-02	g	B	Normal	1	0,01889618	1,7591E-02	0,000332285	9,00E+99	1,35E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A7,tara}$	441,06		g				0,01975224	1,7591E-02	0,000347459	1,07E+100	1,37E-114
$M_{A8,brnha}$	790,78		g								
C_{calib}	0,0	3,0170E-02	g	B	Normal	1	3,0170E-02	-1,7591E-02	0,000530718	9,00E+99	8,81E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A8,brnha}$	790,78		g				0,030717552	-1,7591E-02	0,000540348	9,66E+99	8,83E-114
$M_{A8,tara}$	424,19		g								
C_{calib}	0,0	1,8308E-02	g	B	Normal	1	0,018307941	1,7591E-02	0,000322053	9,00E+99	1,20E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A8,tara}$	424,19		g				0,019196719	1,7591E-02	0,000337687	1,08E+100	1,21E-114
$M_{A9,brnha}$	827,48		g								
C_{calib}	0,0	3,1288E-02	g	B	Normal	1	3,1288E-02	-1,7591E-02	0,000550383	9,00E+99	1,02E-113
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A9,brnha}$	827,48		g				0,031616209	-1,7591E-02	0,000559675	9,61E+99	1,02E-113
$M_{A9,tara}$	414,61		g								
C_{calib}	0,0	1,7976E-02	g	B	Normal	1	0,017975589	1,7591E-02	0,000316206	9,00E+99	1,11E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A9,tara}$	414,61		g				0,01888002	1,7591E-02	0,000332116	1,08E+100	1,12E-114
$M_{A10,brnha}$	800,59		g								
C_{calib}	0,0	3,0470E-02	g	B	Normal	1	3,0470E-02	-1,7591E-02	0,000535992	9,00E+99	9,17E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	-1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A10,brnha}$	800,59		g				0,031012062	-1,7591E-02	0,000545529	9,66E+99	9,18E-114
$M_{A10,tara}$	440,18		g								
C_{calib}	0,0	1,8859E-02	g	B	Normal	1	0,018859386	1,7591E-02	0,000331753	9,00E+99	1,35E-114
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773503	1,7591E-02	0,000101561	9,00E+99	1,18E-116
$M_{A10,tara}$	440,18		g				0,01972333	1,7591E-02	0,00034695	1,07E+100	1,36E-114
$M_{sed,brnha}$	47,1364		g								
C_{calib}	0,0	4,4350E-05	g	B	Normal	1	4,43498E-05	288,2592	0,01278423	9,00E+99	2,97E-108
C_{resol}	0,0	0,0001	g	B	Retangular	1,732051	5,7735E-05	288,2592	0,016642653	9,00E+99	8,52E-108
$M_{sed,brnha}$	47,1364		g				7,28027E-05	288,2592	0,020986053	1,69E+100	1,15E-107
$M_{sed,tara}$	46,9247		g								
C_{calib}	0,0	4,4249E-05	g	B	Normal	1	4,42493E-05	288,2592	0,012755281	9,00E+99	2,94E-108
C_{resol}	0,0	0,0001	g	B	Retangular	1,732051	5,7735E-05	288,2592	0,016642653	9,00E+99	8,52E-108
$M_{sed,tara}$	46,9247		g				7,27416E-05	288,2592	0,020986431	1,69E+100	1,15E-107
f_s	1,000										
C_{resol}	0,0	0,01	g	B	Retangular	1,732051	0,005773				

11. Descarga sólida em suspensão

A concentração de sedimento em suspensão é aplicada, por exemplo, na determinação da descarga sólida em suspensão (Q_{SS}), usando diversos modelos hidrossedimentológicos.²⁴⁻²⁵ Para determinação de Q_{SS} , utilizando o resultado de análise realizada em amostra coletada pelos procedimentos IIL ou IID, a equação utilizada é:²⁴

$$Q_{SS} = f_{Q_{SS}} \times C_{SS} \times Q \quad (30S)$$

onde:

Q_{SS} : Descarga sólida – unidade: t/dia

C_{SS} : Concentração de sedimento em suspensão – unidade: mg/L

Q : Descarga líquida ou vazão – unidade: m³/s

$f_{Q_{SS}}$: Fator de conversão de mg para t, de L para m³ e de s para dia:
0,0864 t mg⁻¹ s dia⁻¹ L m⁻³

Considerando os dados da estação Carinhanha da amostra coletada em 09/06/2013, $C_{SS} = (32,0 \pm 1,7)$ mg/L (Tabela 4) e $Q = 1.205,5$ m³/s (HidroWeb²⁶), a descarga sólida é:

$$Q_{SS} = 0,0864 \times 32,0 \times 1.205,533 = 3.333,058 \text{ t/dia} \quad (31S)$$

11.1. Incerteza combinada de Q_{SS}

A função de medição dada pela Equação 30S define um mensurando envolvendo somente multiplicações, assim ela é um bom exemplo da situação na qual pode-se apenas aplicar a equação particular da lei de propagação de incertezas para combinação de incertezas relativas, a Regra 2 (Equação 13 do artigo), para obter-se a incerteza padrão combinada do mensurando Q_{SS} :

$$u_c(Q_{SS}) = Q_{SS} \sqrt{\left(\frac{u(f_{Q_{SS}})}{f_{Q_{SS}}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{SS})}{C_{SS}}\right)^2 + \left(\frac{u(Q)}{Q}\right)^2} \quad (32S)$$

A estimativa da incerteza da concentração de sedimento em suspensão, $u(C_{SS})$, para a estação Carinhanha foi obtida das equações e do procedimento de cálculo apresentado no artigo (Tabela 3 e 2S). Como o *HidroWeb: Sistema de Informações Hidrológicas*²⁶ da Agência Nacional de Águas não fornece a incerteza da vazão, a estimativa dessa incerteza foi obtida a partir das informações contidas no relatório da medição de vazão realizada em 09/06/2013 com um ecobatímetro perfilador acústico Son Tek River Surveyor M9. O relatório apresenta os resultados de medições das variáveis de entrada do mensurando, área e velocidade, obtidas em quatro replicações (Tabela 3S).

Tabela 3S. Dados de área, velocidade, vazão, incertezas padrão (desvios padrão amostral) e, as incertezas padrão relativas (entre parênteses) ou coeficiente de variação de repetibilidade (em porcentagem) dessas grandezas, para a seção transversal da estação Carinhonha, medidos em 09/06/2013 e obtidos do relatório da medição de vazão (HidroWeb²⁶)

Replicação	Área / m ²	Velocidade média da água / m/s	Vazão / m ³ /s
1	1.760,709	0,691	1.216,747
2	1.747,903	0,690	1.206,920
3	1.761,677	0,681	1.199,717
4	1.728,796	0,693	1.198,750
Média	1.750,771	0,689	1.205,533
Desvio padrão amostral	15,328 (0,88)	0,00532 (0,77)	8,317 (0,69)

Nota: Os dados de área e vazão foram corrigidos considerando toda a região da seção transversal conforme consta na tabela de resultados das medições no relatório do HidroWeb.²⁶

As especificações técnicas e metrológicas do modelo M9 do ecobatímetro usado para as medições de vazão e área da seção transversal do rio foram obtidas no site do fabricante do equipamento (<http://www.sontek.com/riversurveyor-s5-m9.php>, ver também no material suplementar MS6). A sua resolução é de 0,001 m e 0,001 m/s para profundidade e velocidade, respectivamente. A sua exatidão é de 1% para medições de profundidade e de 0,25% para a velocidade. Essas informações de exatidão serão usadas para estimar as incertezas máximas esperadas para a calibração desse instrumento.

A vazão é dada por:

$$Q = v \times A \quad (33S)$$

onde:

Q Descarga líquida ou vazão da seção transversal – unidade: m³/s

v Velocidade da seção transversal – unidade: m/s

A Área da seção transversal – unidade: m²

Usando um procedimento semelhante àquele usado para deduzir a Equação 15 e mostrado na seção 6 nesse material suplementar MS1, pode-se mostrar que a incerteza padrão combinada da vazão, levando em conta as incertezas de calibração, u_{cal} , de repetibilidade, u_{rep} , e de resolução, u_{res} , da velocidade e da área da seção transversal do rio, é dada por:

$$\begin{aligned}
 u(Q) &= Q \sqrt{\left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2} = \\
 &= Q \sqrt{\frac{u_{cal}^2(v) + u_{rep}^2(v) + u_{res}^2(v)}{v^2} + \frac{u_{cal}^2(A) + u_{rep}^2(A) + u_{res}^2(A)}{A^2}}
 \end{aligned} \quad (34S)$$

onde:

$u_{cal}(v)$: Incerteza padrão de calibração da velocidade da seção transversal – unidade: m/s

- $u_{\text{rep}}(v)$: Incerteza padrão de repetibilidade da velocidade da seção transversal – unidade: m/s
 $u_{\text{res}}(v)$: Incerteza padrão de resolução da velocidade da seção transversal – unidade: m/s
 $u_{\text{cal}}(A)$: Incerteza padrão de calibração da área da seção transversal – unidade: m²
 $u_{\text{rep}}(A)$: Incerteza padrão de repetibilidade da área da seção transversal – unidade: m²
 $u_{\text{res}}(A)$: Incerteza padrão de resolução da área da seção transversal – unidade: m²

Inserindo na Equação 34S os dados de exatidão do fabricante para estimar a incerteza de calibração, os desvios padrão da vazão e da área da Tabela 3S e a incerteza de resolução, obtemos a estimativa da incerteza padrão combinada da vazão como:

$$\begin{aligned}
 u(Q) &= 1205,533 \sqrt{\frac{(0,0025 \times 0,689/\sqrt{3})^2 + 0,00532^2 + (0,001/\sqrt{3})^2}{0,689^2} + \frac{(0,01 \times 1750,771/\sqrt{3})^2 + 15,328^2 + (0,001/\sqrt{3})^2}{1750,771^2}} \\
 &= 15,8282 \text{ m}^3/\text{s}
 \end{aligned} \tag{35S}$$

Notar que usamos a *fdp* retangular, ou uniforme como chamada na estatística, para estimar as incertezas padrão de calibração e resolução, daí o divisor raiz(3) na expressão acima. Se o cálculo dessa incerteza levasse em consideração somente as incertezas de repetibilidade, a maior das três fontes acima consideradas, como mostrado na Equação 36S, o resultado seria apenas 11% menor que o valor acima.

$$u(Q) \cong u_{\text{rep}}(Q) = 1205,533 \sqrt{\frac{0,00532^2}{0,689^2} + \frac{15,328^2}{1750,771^2}} = 14,0727 \text{ m}^3/\text{s} \tag{36S}$$

Demonstrando que, mesmo se considerássemos apenas as contribuições de incerteza de repetibilidade da velocidade e da seção transversal do rio, ainda assim teríamos uma estimativa aceitável para a incerteza da vazão do rio. Finalmente, substituindo os valores das incertezas da resolução do fator de conversão, da concentração de sedimento em suspensão e da vazão na Equação 32S, obtém-se a estimativa de incerteza padrão combinada da descarga sólida:

$$\begin{aligned}
 u_c(Q_{\text{SS}}) &= 3.333,058 \sqrt{\left(\frac{0,0001/\sqrt{3}}{0,0864}\right)^2 + \left(\frac{1,7}{32,0}\right)^2 + \left(\frac{15,8282}{1.205,533}\right)^2} = \\
 &= 3.333,058 \sqrt{(6,6823 \times 10^{-4})^2 + (5,3125 \times 10^{-2})^2 + (1,3130 \times 10^{-2})^2} \\
 &= 182,4099 \text{ t/dia}
 \end{aligned} \tag{37S}$$

Assim, o resultado de descarga sólida, considerando a incerteza padrão com dois algarismos significativos, deve ser apresentado no formato: $Q_{\text{SS}} = (3,33 \pm 0,18) \times 10^3 \text{ t/dia}$. Se somente a incerteza de repetibilidade da vazão, 14,0727 m³/s, fosse utilizada na Equação 37S, no lugar da incerteza padrão combinada da vazão, 15,8282 m³/s, obter-se-ia uma incerteza padrão combinada para a descarga sólida em suspensão de 181,3067 t/dia. Resultado praticamente idêntico ao anterior.

A segunda parcela do radicando da Equação 37S mostra que a maior contribuição para a incerteza da descarga sólida em suspensão é justamente aquela oriunda do resultado laboratorial da determinação da concentração de sedimento em suspensão, quando se utiliza o ecobatímetro para a determinação da vazão. Considerando como desprezíveis as contribuições do fator de conversão e da descarga líquida, a primeira e a terceira parcela no radicando da Equação 37S, respectivamente, calculamos a incerteza da descarga sólida em suspensão como sendo: $3.333,058 \times 1,7/32 = 177,0687$ t/dia. Valor apenas 4% menor que aquele calculado na Equação 37S. Esses cálculos mostram a importância da incerteza da concentração de sedimento em suspensão, determinada no laboratório, para a incerteza da descarga sólida em suspensão. Eles também mostram que estimativas de incerteza ainda adequadas podem ser obtidas considerando-se apenas as principais fontes de incerteza dos mensurandos aqui tratados.

Levando em consideração as características dos instrumentos e dos procedimentos de medição de velocidade e da área da seção transversal dos rios normalmente utilizados em hidrologia, as quais discutiremos nos próximos parágrafos, as incertezas da vazão ($u(Q) = 19$ m³/s e CV de 1,6 %) e da descarga sólida ($u(Q_{SS}) = 0,18 \times 10^3$ t/dia e CV = 5,4 %), obtidas podem ser consideradas adequadas ao propósito de uso. Isto porque as demais fontes de incerteza que contribuirão para a incerteza na vida útil de um barragem, tal como o volume de sedimento necessário para tornar seu lago impróprio à geração elétrica, certamente terá CV acima de 5,4%.

11.2. Considerações sobre a medição de velocidade, área e vazão de um rio

O ecobatímetro M9 é um perfilador acústico (Acoustic Doppler Profiler – ADP) que mede a velocidade dos cursos d'água por meio do efeito Doppler. O efeito Doppler é a mudança na frequência de uma onda sonora, causada por um movimento relativo entre o aparelho transmissor do som e o material em suspensão na água, que se desloca na mesma velocidade da corrente de água. A magnitude do efeito Doppler é diretamente proporcional a essa velocidade.

O equipamento utilizado não cobre toda a região da seção transversal para obter os valores das variáveis, ou seja, regiões nas margens, no fundo e alguns centímetros da superfície não são medidos. Na medição em Carinhanha, em 09/06/2013, foi medida 76,1 % da seção transversal. Os perfiladores acústicos estimam a região não medida por um método de extrapolação dos valores medidos de velocidade e profundidade. Os dados de área e vazão apresentados no relatório da medição de vazão (HidroWeb²⁶) são corrigidos considerando toda a região da seção transversal (Tabela 3S).

O método tradicional de medição da velocidade dos cursos d'água utiliza molinete fluviométrico. O molinete é um aparelho que mede a velocidade da corrente da calha fluvial a partir da contagem do número de revoluções de uma hélice. O princípio básico de funcionamento desse equipamento consiste na contagem do número de rotações que a hélice realiza num certo tempo, o qual é convertido em velocidade no sistema de unidades SI, em m/s, pela equação de calibração do molinete. Na medição de vazão, a seção transversal do curso d'água é dividida em subseções, as quais são representadas por verticais onde se realiza a medição de velocidade em diferentes profundidades. Assim, o erro aleatório na medição de vazão com o uso do molinete está associado aos erros devidos ao número de verticais e de seus valores; à medição do espaçamento entre as verticais; à medição da profundidade na batimetria; ao tempo de medição das rotações em cada ponto; ao número de pontos de medição por vertical e à velocidade média em cada subseção. É importante ressaltar que o número de verticais de medições da seção transversal, utilizando perfilador acústico é, muitas vezes, maior que quando se utiliza o molinete fluviométrico, tornando as medições do perfilador acústico mais precisas. Essas considerações sobre as medições de vazão e área da seção transversal do rio mostram a complexidade envolvida nessas medições e trazem maiores informações sobre as fontes de erros sistemáticos e aleatórios desses procedimentos, alertando para a devida cautela no uso de seus resultados.

12. A incerteza expandida U e suas diversas formas de cálculo encontradas na literatura

Nessa seção, teceremos algumas considerações relativamente ao cálculo da incerteza expandida, prática comum em muitos laboratórios de ensaio, em geral exigida pelos órgãos acreditadores para a acreditação pela

ABNT NBR ISO/IEC 17025,²⁷ dos laboratórios de calibração e ensaio. Em seguida apresentaremos os cálculos da incerteza expandida do resultado da concentração de sedimento em suspensão, $U(C_{SS})$, e da incerteza expandida da descarga sólida, $U(Q_{SS})$.

A incerteza expandida é definida na seção 2.35 do VIM²²⁻²³ como sendo o “*Produto dum a incerteza-padrão combinada por um fator maior do que o número um*”. A nota 1 dessa definição escreve: “*O fator depende do tipo de distribuição de probabilidade da grandeza de saída e da probabilidade de abrangência escolhida*”. Concluimos dessa nota que para determinarmos a incerteza expandida é necessário conhecer, estimar ou supor alguma *fdp* para a grandeza de saída. Assim, a informação estatística fundamental da variabilidade do processo de medição está contida na sua incerteza padrão, a qual constitui uma forma de desvio padrão, e é independente da distribuição de probabilidades da grandeza de saída. Isto porque a lei de propagação das incertezas é válida, excluída a aproximação linear nela assumida, para estimar a variância de qualquer função de variáveis aleatórias, independentemente das *fdps* que essas variáveis aleatórias obedecem. O GUM¹⁵ também enfatiza que a incerteza expandida depende da *fdp* da grandeza de saída (vide seções: 2.3.5 Nota 2, 6.3.2 e o Anexo G, especialmente G.6.6 no GUM¹⁵). Essa dependência também é discutida na seção 8.3 do QUAM.³ No entanto a *fdp* da grandeza de saída é, em geral, desconhecida e a simples alusão ao teorema central do limite, que estabelece que se uma grandeza apresenta um número tendendo ao infinito de fontes de variabilidade, então sua *fdp* tende à *fdp* normal, não é suficiente para garantir o valor da probabilidade de abrangência associada aos intervalos estabelecidos pela incerteza padrão ou por qualquer um de seus múltiplos. Portanto, não é a simples multiplicação da incerteza padrão por um fator de abrangência, em geral entre 2 e 3 (vide Nota 1 seção 2.3.5 no GUM¹⁵), que garante o valor da probabilidade associada a qualquer intervalo obtido da incerteza padrão combinada de medição, incluindo aqui o intervalo estabelecido em torno do valor medido do mensurando, somando e subtraindo a própria incerteza padrão, $k = 1$.

Também é sabido que não é único o intervalo e sua amplitude para uma dada probabilidade de abrangência.^{11,28} Para uma dada probabilidade de abrangência, existe um intervalo de abrangência simétrico e uma infinidade de intervalos assimétricos, independentemente de a *fdp* da grandeza de saída ser simétrica ou assimétrica. O reconhecimento dessas limitações do procedimento preconizado pelo GUM¹⁵ para a estimação da incerteza expandida de medição, levou o Bureau Internacional de Pesos e Medidas – BIPM a publicar o Suplemento 1 do GUM²⁸. Nesse suplemento o resultado da medição, a incerteza padrão de medição e a incerteza expandida são todos estimados por um procedimento de simulação pelo método de Monte Carlo.^{11,28} Esse procedimento propaga numericamente as *fdps* das grandezas de entrada para obter uma estimativa da *fdp* da grandeza de saída. Dessa última, pode-se obter o valor esperado do mensurando (o resultado da medição), a incerteza padrão (desvio padrão), a incerteza expandida, simétrica ou assimétrica ou a de menor amplitude, para qualquer probabilidade de abrangência, além de outras características interessantes da *fdp* da grandeza de saída como, por exemplo, sua assimetria (“skewness”), seu achatamento (curtose, “kurtosis”, “peakedness”), moda (valor mais provável), quartis, etc. Ainda que usemos o método de Monte Carlo para estimar a incerteza expandida do resultado de um mensurando, não podemos garantir a probabilidade de abrangência do intervalo ao redor do resultado a ela associado, pois, ainda assim, a obediência às *fdps* assumidas *a priori* nas estimações do Tipo B das grandezas de entrada não são também absolutamente garantidas. Daí a recomendação internacional do BIPM, na seção 2.37 do VIM²²⁻²³, e também do INMETRO,²⁹ de não se utilizar os termos “*intervalo de confiança*”, mas sim “*intervalo da confiança*”, como nas edições anteriores do GUM¹⁵, e de preferência “*intervalo de abrangência*”. Também não se deve usar o termo “*nível de confiança*” e sim “*probabilidade de abrangência*”,²⁹ para associar probabilidades aos intervalos estabelecidos pelas incertezas padrão ou expandida de medição (seção 6.2.2 no GUM¹⁵).

Acrescido a essas considerações, lembramos finalmente que não há uma obrigatoriedade de se expressar a incerteza de medição na forma de uma incerteza expandida (a menos de sua exigência por norma específica de órgão acreditador). A mais alta autoridade metrológica mundial, a Conferência Internacional de Pesos e Medidas – CIPM, recomenda o uso da incerteza padrão combinada para expressar a incerteza de medição (seção 6.1.1 no GUM¹⁵) em sua Recomendação 1 INC-1 (1980) e em suas ratificações posteriores. Não obstante, tenha reconhecido a necessidade e o interesse da incerteza expandida (ali denominada de incerteza global) em certas áreas de aplicação (seções 0.4, 0.7.5 e 3.3.7 no GUM¹⁵). Evidentemente, qualquer intervalo obtido da soma e da subtração de uma incerteza expandida maior que a incerteza padrão ao valor estimado do mensurando, terá uma probabilidade de abrangência maior do que aquele intervalo obtido da soma e subtração da incerteza padrão. Também é verdade que um intervalo de abrangência com alta probabilidade de abrangência reduz o erro do Tipo I de uma tomada de decisão por parte do usuário do resultado da medição.

Erro do Tipo I, de acordo com os conceitos estatísticos,^{6,7,12,13} é a rejeição da hipótese nula quando ela é verdadeira. Em linguagem não tão matemática, é também chamado de “falso não detectado” ou “falso não conforme”, assim como “risco do produtor ou vendedor”.^{17b}

Portanto, o usuário não deve ser induzido a uma falsa idéia de que a probabilidade de abrangência declarada seja cem por cento garantida, sendo importante de sua parte o conhecimento de suas aproximações, para seu uso parcimonioso. Apresentaremos a seguir algumas possíveis alternativas, conceitualmente consistentes, para se estimar a incerteza expandida do resultado de uma medição, e particularmente para a concentração de sedimento em suspensão e da descarga sólida.

O procedimento mais simples, frequentemente usado pelos laboratórios de ensaio ou de calibração, para se calcular uma incerteza expandida com probabilidade de abrangência de 95%, é simplesmente a multiplicação da incerteza padrão por 1,96, ou alternativamente, e por aproximação, a exemplo do QUAM³ e de publicações aqui discutidas,^{1,4,14,18} a multiplicação da incerteza padrão por 2. Esse procedimento assume que a grandeza de saída obedece exatamente ou de muito perto a *fdp* normal, para a qual o intervalo em torno da média definido por $\pm 1,96 \times \sigma$, onde σ é o desvio padrão populacional, tem um nível de confiança (uma probabilidade de abrangência) de exatamente 95%. Evidentemente, esse procedimento de estimação sofre da limitação discutida acima do desconhecimento da *fdp* da grandeza de saída ou de não se poder garantir sua absoluta aderência (obediência) à *fdp* normal, além de que a incerteza padrão combinada é apenas uma estimação do desvio padrão populacional σ . No presente caso, usando a aproximação de dobrar a incerteza padrão combinada, as incertezas expandidas para a concentração de sedimento em suspensão e para a descarga sólida da amostra coletada na estação Carinhanha, seriam respectivamente: $U(C_{SS}) = 2 \times 1,7 = 3,4 \text{ mg/L}$ e $U(Q_{SS}) = 2 \times 0,18 \times 10^3 = 0,36 \times 10^3 \text{ t/dia}$.

Outro procedimento para o cálculo da incerteza expandida, usado nesse trabalho (vide última linha nas Tabelas 3 e 2S) e em outros aqui citados,^{17,19} é aquele proposto no GUM¹⁵, assumindo que a grandeza de saída obedece a *fdp* de *t* de Student para um dado grau de liberdade efetivo, v_{ef} , calculado pela equação de Welch-Satterthwaite (Equação G.2a ou Equação G.2b da seção G.4 do GUM¹⁵), a saber:

$$v_{\text{ef}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_i \frac{u_i^4(y)}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_i \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} \quad (38S)$$

onde:

$u_c(y)$: Incerteza padrão combinada da grandeza de saída y .

$u_i(y)$: Contribuição para a incerteza da grandeza de saída devida a cada grandeza de entrada x_i .

v_i : Grau de liberdade da incerteza padrão de cada grandeza de entrada x_i . Para o caso de estimação do Tipo B seu valor é assumido infinito.

$u(x_i)$: Incerteza padrão de cada grandeza de entrada x_i .

c_i : Coeficiente de sensibilidade de cada grandeza de entrada x_i .

Neste trabalho, as incertezas de calibração e de resolução consideradas para as pesagens são avaliações (estimações) do Tipo B. A estimação da incerteza de precisão intermediária foi de fato obtida da análise estatística de medidas repetidas feitas no laboratório e poderia, *a priori*, ser considerada uma avaliação (estimação) do Tipo A. No entanto, as medidas replicadas realizadas para essa estimação não são concomitantes com a medição da amostra de ensaio, cujo resultado é entregue ao cliente. Assim ela pode também ser assumida como uma avaliação (estimação) do Tipo B. Nesse último caso, todas as nossas incertezas padrão seriam de estimação do Tipo B e teriam grau de liberdade infinito. Desse modo, o grau de liberdade efetivo da grandeza de saída também seria infinito. O valor do *t* de Student para a probabilidade de abrangência desejada tende para o valor da variável *z*-normal padronizada, quando o grau de liberdade tende para infinito, que no caso de 95% seria $k = 1,96$. Recaimos, portanto, no caso já discutido anteriormente.

Se assumirmos que a incerteza de precisão intermediária é obtida por uma estimação do Tipo A, então temos dificuldade em atribuir-lhe um grau de liberdade, uma vez que ela foi obtida de uma interpolação por meio de um polinômio ajustado a um conjunto de oito valores de desvios padrão amostrais, cada desvio padrão obtido de um grande número de replicações verdadeiras de medições, conforme mostrado na Tabela 1 e na Figura 3S. No entanto, de forma conservadora, podemos assumir que nesse caso o grau de liberdade da incerteza de precisão intermediária seria igual ao grau de liberdade do ajuste do polinômio. No caso do ajuste do polinômio de segundo grau da Equação 9, o número de parâmetros ajustados foi de apenas dois, uma vez que o valor do intercepto foi fixado. Nesse caso, o grau de liberdade do ajuste, que é igual ao número de pontos experimentais (oito) menos o número de parâmetros ajustados (dois), seria seis (esse é o valor usado na planilha apresentada na Tabela 3 e na Tabela 2S, ver o valor na célula da linha azul de C_p e na penúltima coluna. *i.e.*, na célula K126 na planilha EXCEL[®] no material suplementar MS2). Usando esse valor na Equação 38S obtemos como grau de liberdade da incerteza combinada da concentração de sedimento em suspensão para a estação Cipó (Equação 39Sa) e para a estação Carinhanha (Equação 39Sb):

$$v_{\text{ef}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_i \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{1,9760^4}{\frac{[1 \times (5,8 \times 10^{-5} \times 61^2 + 2,1 \times 10^{-3} \times 61 + 1,6)]^4}{6}} =$$

$$= \frac{1,9760^4}{\frac{[1 \times (1,9439)]^4}{6}} = 6,4062 \quad (39Sa)$$

$$v_{\text{ef}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_i \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{1,7^4}{\frac{[1 \times (5,8 \times 10^{-5} \times 32^2 + 2,1 \times 10^{-3} \times 32 + 1,6)]^4}{6}} =$$

$$= \frac{1,7^4}{\frac{[1 \times (1,7266)]^4}{6}} = 5,6387 \quad (39Sb)$$

Conforme a nota 1 da seção G.4.1 do GUM¹⁵, somente a parte inteira dos valores dos graus de liberdade efetivos calculados é levada em conta para se obter o fator de abrangência. Os valores do fator de abrangência k dado pelo t de Student para cinco e seis graus de liberdade e nível de significância bilateral de 5% são, respectivamente: $t_{5,0,05} = 2,571$ e $t_{6,0,05} = 2,447$. Para a estação Carinhanha isso resultaria nas incertezas expandidas $U(C_{SS}) = 2,571 \times 1,7 = 4,4 \text{ mg/L}$ e $U(Q_{SS}) = 2,571 \times 0,18 \times 10^3 = 0,46 \times 10^3 \text{ t/dia}$. Incertezas expandidas apenas 30% maiores que as anteriormente calculadas. Se adotássemos como grau de liberdade da incerteza de precisão intermediária, o grau de liberdade do desvio padrão da Tabela 1, obtido com o menor número de replicações, então o seu valor seria 18. Isso levaria a $k = t_{18,0,05} = 2,1009$, resultando em incertezas expandidas apenas 5% maiores que aquelas obtidas com o fator de abrangência 2. No entanto, numa abordagem ainda mais conservadora, poderíamos usar como grau de liberdade do resultado do mensurando, aquele associado ao número de replicações realizadas na rotina para a análise de um amostra de ensaio cujo resultado será entregue a um usuário. De uma forma geral, na determinação da concentração de sedimento em suspensão a amostra de rotina é analisada somente uma vez, pois a coleta da amostra depende de parâmetros hidráulicos da seção transversal e da habilidade do coletor e, além disto, o ensaio é destrutivo. Portanto, para as amostras coletadas nas estações Cipó (Equação 39Sa) e Carinhanha (Equação 39Sb) os graus de liberdade efetivos são:

$$v_{\text{ef}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_i \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{1,9760^4}{\frac{[1 \times (5,8 \times 10^{-5} \times 61^2 + 2,1 \times 10^{-3} \times 61 + 1,6)]^4}{1}} =$$

$$= \frac{1,9760^4}{[1 \times (1,9439)]^4} = 1,0677 \quad (39Sc)$$

$$v_{\text{ef}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_i \frac{[c_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{1,7^4}{[1 \times (5,8 \times 10^{-5} \times 32^2 + 2,1 \times 10^{-3} \times 32 + 1,6)]^4} =$$

$$= \frac{1,7^4}{[1 \times (1,7266)]^4} = 0,9543 \quad (39Sd)$$

O único valor estatisticamente consistente para os dois graus de liberdade acima calculados é um. Isso levaria a $k = t_{1,0,05} = 12,7062$ (para testar isso, coloque o valor 1 na célula K126 na planilha EXCEL® no material suplementar MS2) resultando em incertezas expandidas muito altas.

Como se deduz dessa discussão, contornado o problema, nem sempre óbvio, de se classificar uma incerteza como sendo de estimação do Tipo A ou do Tipo B, ainda pode-se ter dificuldade em atribuir-lhe um grau de liberdade, se for considerada uma incerteza de estimação do Tipo A. Vale lembrar que existem, ainda, algumas limitações no uso da equação de Welch-Satterthwaite, que apresenta mais de uma forma na literatura estatística e, a rigor, considera que todas as grandezas de entrada são não correlacionadas e a grandeza de saída segue, pelo menos aproximadamente, a *fdp* normal ou a *fdp* de *t* de Student.³⁰ O que já anunciamos não pode ser completamente garantido.^{11,28}

Finalmente, podemos ainda adotar uma abordagem conservadora para estabelecer uma incerteza expandida, usando a desigualdade de Chebyshev. Ela estabelece que, independentemente da *fdp* que a variável aleatória *Y* obedeça, a probabilidade, *Pr*, de um dado valor *y* distanciar de sua média, μ , de no máximo *k* vezes seu desvio padrão populacional, σ , é:¹²

$$\Pr(|y - \mu| \leq k\sigma) \geq 1 - 1/k^2 \quad (40S)$$

Assim, para uma probabilidade de abrangência de 95% obtemos: $0,95 = 1 - 1/k^2$, correspondendo ao fator de abrangência $k = 4,472$, aproximadamente o dobro daqueles obtidos anteriormente (excetuado aquele de valor 12,7). Dessa forma, usando esse fator de abrangência, obtemos incertezas expandidas aproximadamente o dobro das anteriores, mas com absoluta certeza de que a sua probabilidade de abrangência seria de no mínimo 95%.

Essa discussão mostra que, além de não agregar informação a mais que aquela já contida na incerteza padrão combinada, o uso indiscriminado da incerteza expandida, desconsiderando-se o conhecimento das hipóteses assumidas no seu cálculo e de um conhecimento mínimo de conceitos estatísticos, pode conduzir o usuário do resultado da medição a uma interpretação equivocada da qualidade metrológica de um resultado, e dificultar, se não impedir, a comparação dessa qualidade entre resultados de um mesmo mensurando obtidos por diferentes laboratórios mesmo em condições de igualdade de competência técnica e experimental.

13. Referências

1. Campino de la Cruz, M. H.; Rodrigues, J. M.; Couto, P. R. G.; Cunha, V. S.; Bremser, W. Estimativa da incerteza de medição em análise cromatográfica: abordagem sobre a quantificação de carbamato de etila em cachaça. *Química Nova* **2010**, *33*, 1578. [\[Link\]](#)
2. Batista, B. L.; Rodrigues, J. L.; Tormen, L.; Curtius, A. J.; Barbosa Jr., F. Reference Concentrations for Trace Elements in Urine for the Brazilian Population based on q-ICP-MS with a Simple Dilute-and-Shoot Procedure. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1406. [\[CrossRef\]](#) [\[Link\]](#).
3. Ellison, S. L. R.; Rosslein, M.; Williams, A. Eds.; *EURACHEM/CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3rd. ed., EURACHEM: Leoben, 2012. 2012. [\[Link\]](#)
4. Franklin, R. L.; Bevilacqua, J. E.; Favaro, D. I. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. *Química Nova* **2012**, *35*, 45. [\[Link\]](#)

5. Helene, O.; *Método dos Mínimos Quadrados com Formalismo Matricial*, 2ª Edição, Editora Livraria da Física: São Paulo, 2012. [\[Link\]](#)
6. 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.
7. Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th edition, Pearson Education, Prentice Hall: London, New York, 2005.
8. Montgomery, D. C.; Peck, E. A.; Vining, G. C.; *Introduction to Linear Regression Analysis*, 4th Ed., John Willey & Sons: Hoboken, 2006.
9. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5a. Edição, Bookman Companhia Editora: Porto alegre, Brasil, 2002.
10. Oliveira, E. C.; Aguiar P. F. Least squares regression with errors in both variables: case studies. *Química Nova* **2013**, *36*, 885. [\[Link\]](#)
11. Lira, I.; *Evaluating The Measurement Uncertainty, Fundamentals and practical Guidance*, Institute of Physics: Bristol, 2002
12. Hines, W. W.; Montgomery, D. C.; Goldsman, D. M.; Borror; C. M.; *Probabilidade e Estatística na engenharia*, Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2006.
13. Ellison, S. L. R.; Barwick, V. J.; Farrant, T. J. D.; *Practical Statistics for the Analytical Scientist – A Bench Guide*, RSC Publishing: Cambridge, 2009.
14. Maia, P. M. S.; Cunha, A. L. M. C.; Marques, F. F. C.; Aucelio, R. Q. Room-temperature phosphorimetry for the determination of trace contaminations of camptothecin in anticancer drugs. *Microchemical Journal* **2010**, *1*, 108. [\[CrossRef\]](#)
15. a) 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, INMETRO/CICMA/SEPIN: Duque de Caxias, RJ, 2012. [\[Link\]](#)
 b) Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Avaliação de dados de medição – Uma introdução ao “Guia para a expressão de incerteza em medição” e a documentos correlatos*. Primeira edição brasileira do INTROGUM 2009, INMETRO/CICMA/SEPIN: Duque de Caxias, RJ, 2014. [\[Link\]](#).
16. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Exemplos de Estimativa de Incerteza de Medição Ensaios Químicos, DOC-CGCRE-019 Revisão 03, agosto 2013*, INMETRO, Coordenação Geral de Acreditação – CGCRE: Duque de Caxias, RJ, 2013. [\[Link\]](#)
17. a) Carvalho, K. L.; Gonçalves, G. A. A.; Lopes, A. L.; Santos, E. A.; Vargas, E. A.; Magalhães, W. F. Modelling uncertainty estimation for the determination of aflatoxin M1 in milk by visual and densitometric thin-layer chromatography with immunoaffinity column clean-up. *Food Additives & Contaminants: Part A* **2012**, *29*, 679. [\[CrossRef\]](#)
 b) 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, MAPA/ACS: Brasília: 2011. [\[Link\]](#)
 Acompanha uma planilha EXCEL® de cálculo de incerteza elaborada por WFM para análise de metal por absorção atômica semelhante àquela apresentada nesse trabalho. [\[Link\]](#)
18. Dash, K.; Venkateswarlu, G.; Thangavel, S.; Rao, S.V.; Chaurasia, S.C. Ultraviolet photolysis assisted mineralization and determination of trace levels of Cr, Cd, Cu, Sn, and Pb in isosulfan blue by ICP-MS. *Microchemical Journal* **2011**, *98*, 312. [\[CrossRef\]](#)
19. Bazilio, F. S.; Bomfim, M. V. J.; Almeida, R. J.; Abrantes, S. M. P. Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de ϵ -caprolactama com determinação por CG-DIC. *Química Nova* **2012**, *35*, 1664. [\[Link\]](#)
20. Magalhães, W. F.; Bazilio, F. S.; Bomfim, M. V. J.; Almeida, R. J.; Abrantes, S. M. P. Comentários sobre o trabalho ‘Estimativa da incerteza de medição: estudo de caso no ensaio de migração de ϵ -caprolactama com determinação por CG-DIC’. *Química Nova* **2014**, *37*, 1732. [\[CrossRef\]](#) [\[Link\]](#) Contém material suplementar [\[Link\]](#)
21. Edwards, T. K.; Glysson, G. D.; *Field methods for measurement of fluvial sediment*, Book 3, Chapter C2, USGS: Reston, 1999.
22. Instituto Nacional de Metrologia Normalização, Qualidade e Tecnologia – INMETRO; *Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)*. 1ª edição

- luso-brasileira*, INMETRO: Duque de Caxias, RJ, 2012. Traduzido de: International Vocabulary of Metrology: basic and general concepts and associated terms – JCGM 200:2012, 3rd. ed., INMETRO: Duque de Caxias, RJ, 2012. [\[Link\]](#)
23. JCGM (BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML), JCGM 200:2012; *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 2008 version with minor corrections*, 3rd edition, BIPM: Sèvres, 2008. [\[Link\]](#)
 24. Carvalho, N. O.; *Hidrossedimentologia: Prática*. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Eletrobrás: Rio de Janeiro, 1994.
 25. Yang, C. T.; *Sediment transport: theory and practice*, McGraw-Hill series in Water Resources and Environmental Engineering, McGraw Hill: New York, 1996.
 26. Sítio do Banco de Dados HidroWeb: *Sistema de Informações Hidrológicas*. Agência Nacional de Águas (ANA). Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br/>>. Acesso em 20 outubro 2013.
 27. Associação Brasileira de Normas Técnicas; *ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*. Versão corrigida 2:2006, Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, 2005. [\[Link\]](#)
 28. Joint Committee for Guides in Metrology – JCGM; JCGM 101-2008 *Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method*, BIPM: Sèvres, 2008.
 29. Kyriazis, G.; Aibe, V. Y.; Pires Alves, J. A.; Teixeira, R. N.; Santo Filho, D. M. E.; *Nota técnica do comitê de avaliação da incerteza de medição: Uso do termo probabilidade de abrangência*, INMETRO: Rio de Janeiro, 2004.
 30. Willink, R. A generalization of the Welch–Satterthwaite formula for use with correlated uncertainty components. *Metrologia* **2007**, *44*, 340. [\[Link\]](#)