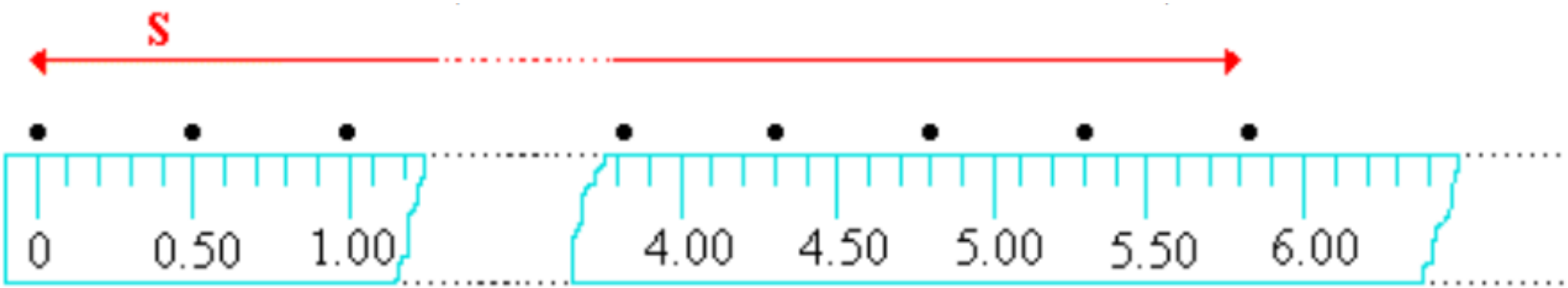
Erro e tratamento de dados analíticos

Todas as medidas físicas possuem certo grau de incerteza. Quando se faz uma medida, procura-se manter esta incerteza em níveis baixos e toleráveis, de modo que o resultado analítico possua uma confiabilidade aceitável, sem a qual a informação obtida não terá valor.



Aceitação ou não dos resultados de uma medida dependerá de um tratamento estatístico.

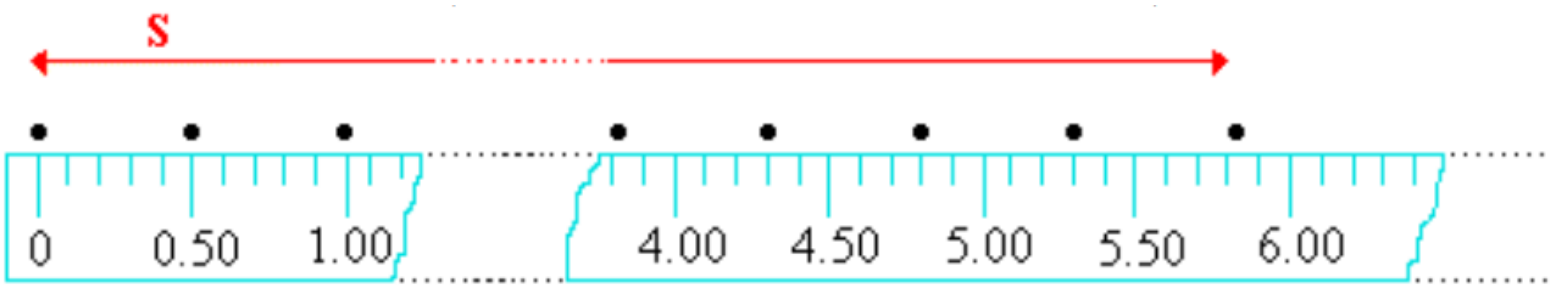
A estatística fornece ferramentas que são capazes de interpretar resultados com grande probabilidade de correção e de rejeitar resultados sem condição.

Algarismos significativos

O número de algarismos significativos de uma medida é o número de dígitos que representam um resultado experimental, de modo que apenas o último algarismo seja duvidoso.

Expressa a precisão de uma medida

Consideramos algarismos significativos de uma medida os algarismos corretos mais o primeiro duvidoso



<u>Zero é significativo</u> entre dois algarismos significativos, e/ou depois da vírgula e a direita de outro digito significativo.

<u>Zero não é significativo</u> depois da vírgula e a esquerda de um número significativo

Exemplo:

$6{,}302 \times 10^{-6}$ ⟹ 4 algarismos significativos

0,000006302

Algarismos significativos

Diretamente:

- Determinação da massa de uma substância em uma balança
- Medida do volume de uma solução com uma pipeta.

Indiretamente

A partir dos valores de outras grandezas medidas.

- Cálculo da concentração de uma solução a partir da massa do soluto e do volume da solução.
- Cálculo da densidade do mineral.

Adição e subtração:

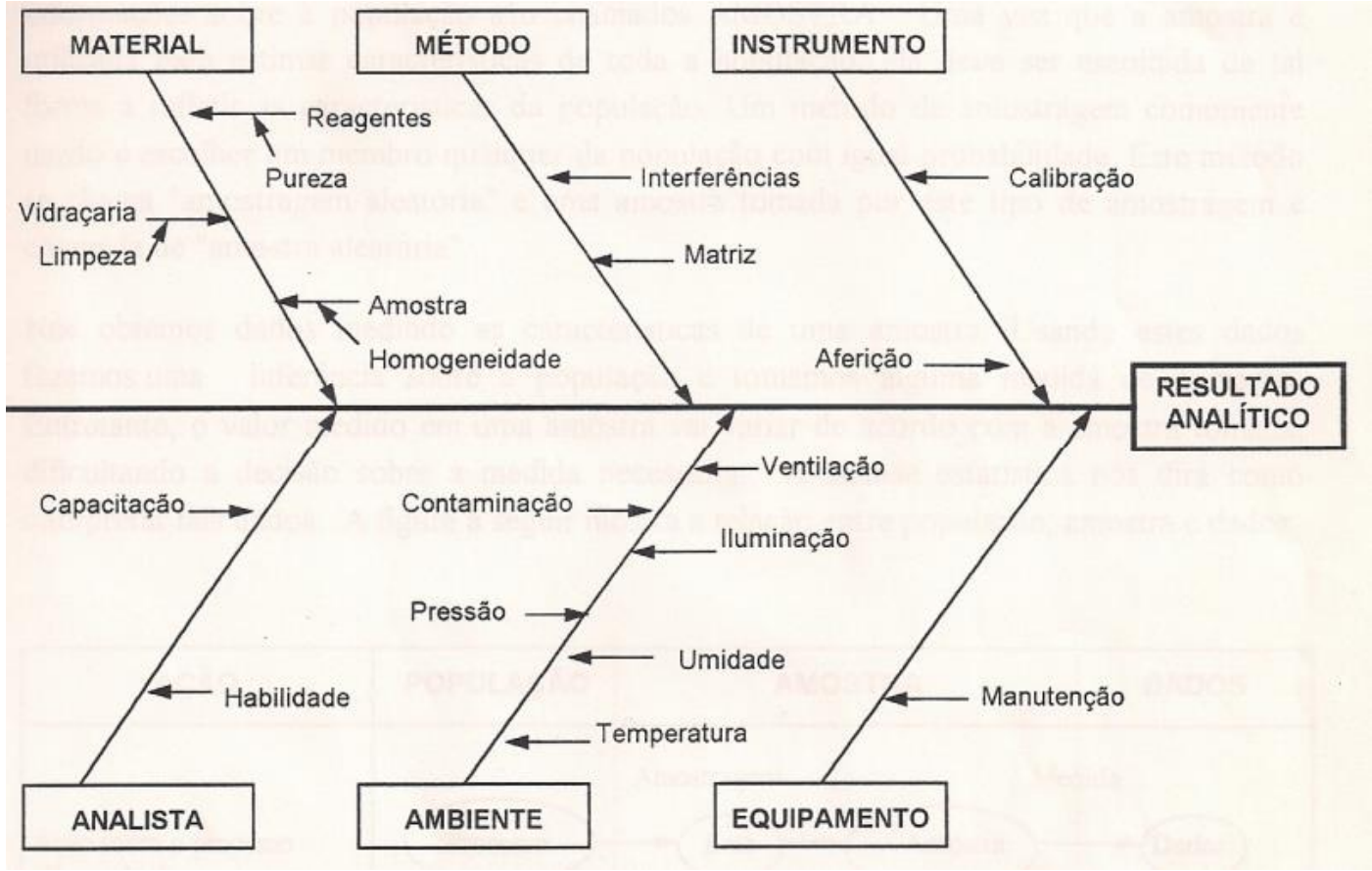
Quando duas ou mais quantidades são adicionadas ou subtraídas, a soma ou a diferença deverá conter tantas casas decimais quantas existirem no componente com o menor número delas. Neste caso, o número final de algarismos significativos poderá ser maior ou menor que os das grandezas somadas ou subtraídas.

Multiplicação e divisão:

O resultado deverá conter tantos algarismos significativos quantos estiverem expressos no componente com menor número de significativos.

Erros analíticos

Toda medida possui certa incerteza, a qual é chamada de erro experimental. Conclusões podem ser expressas com alto ou baixo grau de confiança, mais nunca com completa certeza.



Em um processo de medida não só é importante reduzir as causas de variação, mas também quantificá-las, pois um resultado analítico não tem um fim em si mesmo, mas será usado para tomada de decisões.

Erros analíticos

Erros Sistemáticos ou Determinados são Resultantes de desvios constantes nos resultados num mesmo sentido. São erros que podem ser determinados, evitados ou corrigidos.

- **Aditivos** - constantes qualquer que seja o valor medido
- **Proporcionais** - proporcionais ao valor medido

1) Erros do método: Reações incompletas e ou paralelas, co-precipitação, indicador.
2) Erros operacionais e pessoais: Técnica correta e experiência do analista minimizam
3) Erros instrumentais e erros de reagentes: Falhas nos equipamentos e vidraria volumétrica, equipamentos não calibrados ou com calibração imprópria, reagente com impurezas, etc.

Erros Aleatórios ou Indeterminados são resultantes da impossibilidade de se manter os fatores rigidamente idênticos, ou seja, são resultantes de efeitos de variáveis descontroladas nas medidas.

As variações são, portanto inerentes ao sistema, irregulares e resultam em variabilidade.

Não podem ser corrigidos.

Estes erros podem ser submetidos a um tratamento estatístico que permite saber qual o valor mais provável e também a precisão de uma série de medidas.

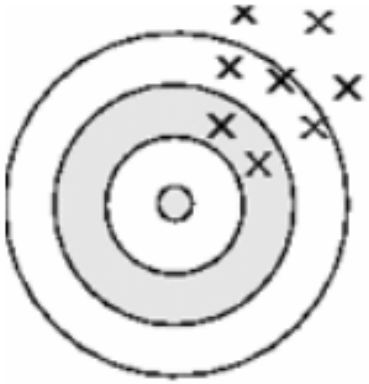
Precisão e exatidão

EXATIDÃO Refere-se a concordância da medida com um nível de referência ou valor conhecido (veracidade das medidas). Quanto menor o erro relativo, maior a exatidão

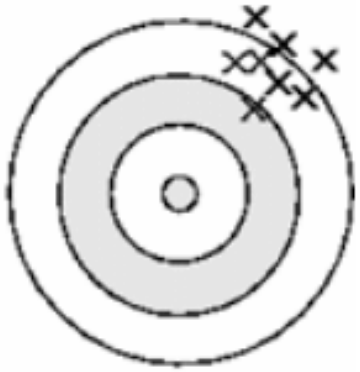
$$\text{Erro relativo} = \frac{(\text{Valor}_{\text{medido}} - \text{valor}_{\text{referência}}) \cdot 100}{(\text{valor}_{\text{referência}})}$$

PRECISÃO Refere-se ao grau de concordância mútua entre as medidas individuais, ou seja, a reprodutibilidade da medida. Quanto maior a dispersão dos val ores menor a precisão.

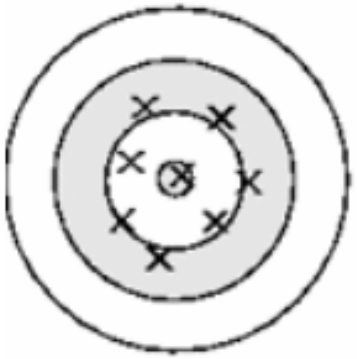
$$DPR = \frac{S}{X} \qquad CV = \frac{S \cdot 100}{\bar{X}}$$



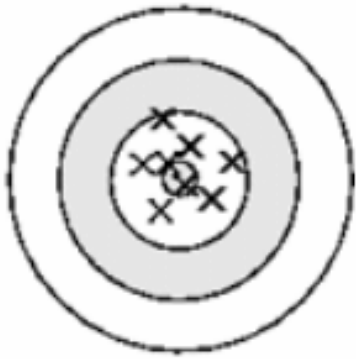
SEM PRECISÃO
SEM EXATIDÃO



COM PRECISÃO
SEM EXATIDÃO



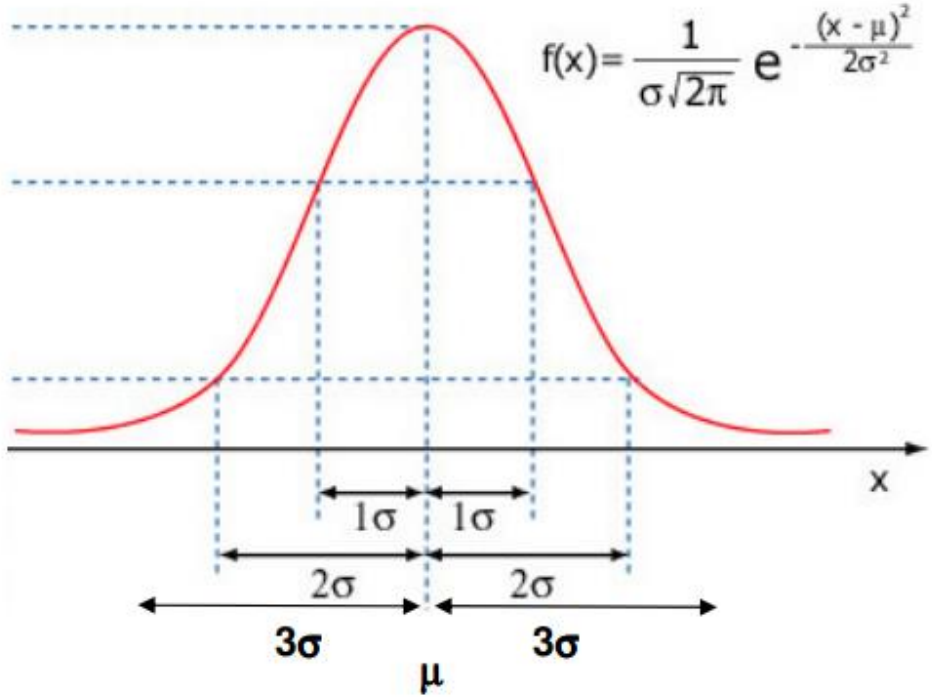
SEM PRECISÃO COM
EXATIDÃO



COM PRECISÃO
COM EXATIDÃO

Tratamento estatístico de erros aleatórios

A distribuição de réplicas de dados da maioria dos experimentos analíticos quantitativos se aproxima da curva gaussiana.



Na ausência e erros sistemáticos, a média da população (μ) é o valor verdadeiro para a quantidade medida.

Se um experimento é repetido várias vezes, e se os erros são puramente aleatórios, então os resultados tendem a se agrupar simetricamente sobre o valor médio. Quanto mais for repetido o experimento, mais perto os resultados se agrupam de uma curva suave ideal chamada distribuição gaussiana.

Tratamento estatístico de erros aleatórios

Valor médio (X) é a soma dos valores medidos dividida pelo número de medidas (n)

$$\overline{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n}{n}$$

Desvio-padrão (S) mede a proximidade dos valores agrupados em torno da média. Assim, quanto menor for o desvio-padrão, mais perto os dados estarão agrupados em torno da média.

$$s = \sqrt{\frac{\sum \left(x - \overline{x}\right)^2}{n-1}}$$

Coeficiente de variância (CV) ou Desvio-padrão relativo percentual: representa o desvio-padrão relativo em termos de percentagem. Estima a precisão de uma medida.

$$CV = \frac{s.100}{\overline{x}}$$

$$DPR = \frac{s.100}{\overline{x}}$$

Propagação das incertezas

TABELA 6-4

Propagação de Erros em Cálculos Aritméticos

Tipo de Cálculo	Exemplo*	Desvio padrão de y†	
Adição ou subtração	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$	(1)
Multiplicação ou divisão	$y = a \times b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Exponenciação	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x\left(\frac{s_a}{a}\right)$	(3)
Logaritmo	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0{,}434\,\frac{s_a}{a}$	(4)
Antilogaritmo	$y = \text{antilog}_{10}\, a$	$\frac{s_y}{y} = 2{,}303\, s_a$	(5)

*a, b e c são variáveis experimentais com desvios padrão de s_a, s_b e s_c, respectivamente.
†Essas relações são derivadas no Apêndice 9. Os valores para s_y/y são valores absolutos se y for um número negativo.

Skoog, West, Holler. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6a ed, 1992

Propagação das incertezas

Qual a densidade de um mineral que apresenta uma massa 4,635 (± 0,002) g e um volume de 1,13 (± 0,05) mL?

a) Qual a incerteza da densidade calculada?

a) b) Quantos algarismos significativos devem ser usados para expressar a densidade?

Propagação das incertezas

d = 4,635 (± 0,002) g /1,13 (± 0,05) mL = 4,1018 g/mL

d= 4,10 (± 0,2) g/mL