

CEN 5774

Fundamentos de Química Analítica

Erros em análises químicas e
tratamento de dados analíticos

Fábio R. P. Rocha

(frprocha@cena.usp.br)

O laboratório entregou os resultados:
John Smith está grávido



Erros em análises químicas

medida  erros e incertezas

Exemplo

- 6 porções contendo exatamente $20,00 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe (III)}$ foram analisadas da mesma forma

intervalo: $(19,40 - 20,30) \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}$

média: $\bar{x} = 19,78 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}$

valor verdadeiro: $x_v = 20,00 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}$

$C_{\text{Fe}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$
19,40
19,50
19,60
19,80
20,10
20,30

Erros em análises químicas

medida \longrightarrow erros e incertezas

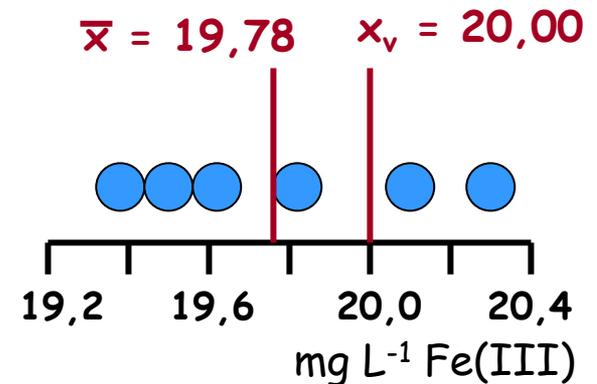
Exemplo

- 6 porções contendo exatamente $20,00 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe (III)}$ foram analisadas da mesma forma

intervalo: $(19,40 - 20,30) \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}$

média: $\bar{x} = 19,78 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}$

valor verdadeiro: $x_v = 20,00 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}$



Precisão das medidas

$$\bar{x} \pm s$$

\bar{x} = média de n medidas
 s = estimativa do desvio padrão

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 \right]^{1/2}$$

Quando $n \gg 20 \implies s \rightarrow \sigma$

✓ Coeficiente de variação (CV)

$$CV = 100 s / \bar{x}$$

Exatidão

Concordância entre a medida realizada (x_i) e o valor verdadeiro ou aceito (x_v)

✓ erro absoluto



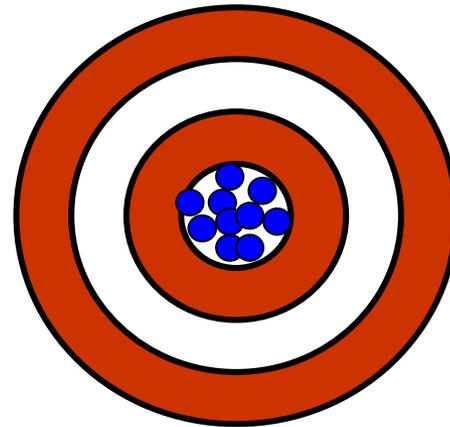
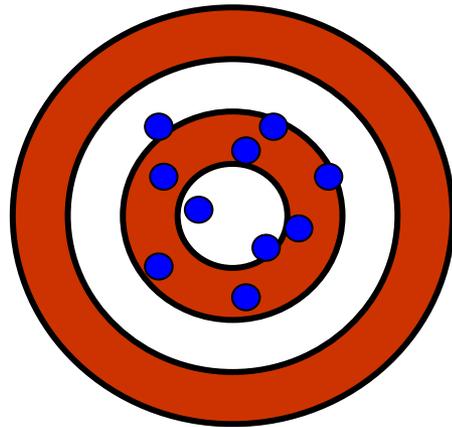
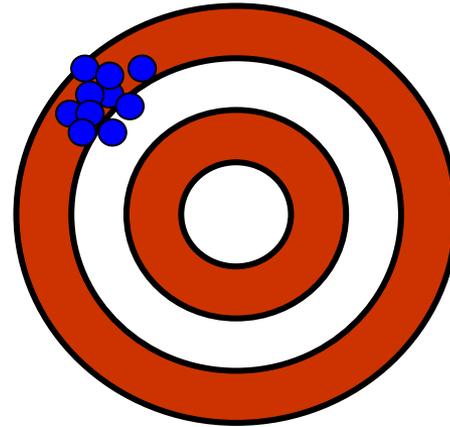
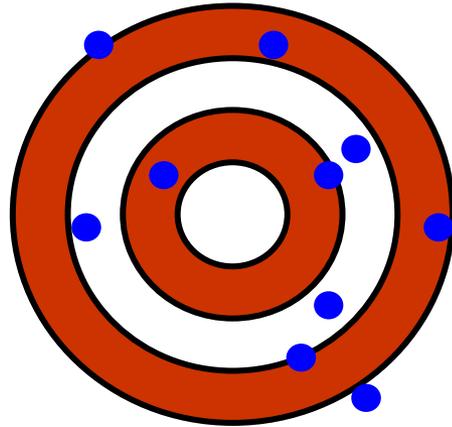
$$E = x_i - x_v$$

✓ erro relativo



$$E_{r(\%)} = \frac{x_i - x_v}{x_v} \times 100$$

Exatidão x Precisão



Erros em análises químicas



Tipos de erros

✓ Erros sistemáticos ou determinados

- a média dos resultados difere do valor verdadeiro;
- afetam a exatidão dos resultados;
- são unidirecionais.

✓ Erros indeterminados ou aleatórios

- dados são espalhados simetricamente ao redor da média;
- afetam a precisão dos resultados;
- variáveis não controladas, inerentes às medidas;
- aumento do número de medidas tende a diminuir o erro.

✓ Erros grosseiros

- ocorrem ocasionalmente, são em geral altos;
- resultado difere marcadamente dos demais;
- valor muito maior ou muito menor que a média.

Erros sistemáticos

amostra	O_2 dissolvido ($mg L^{-1}$)		E	$E_R(\%)$
	método A	método B		
1	4,9	5,2	+0,3	+6,1
2	5,1	5,3	+0,2	+3,9
3	5,6	5,8	+0,2	+3,6
4	4,7	5,0	+0,3	+6,4
5	4,5	4,7	+0,2	+4,4

Erros sistemáticos

✓ instrumentos e reagentes

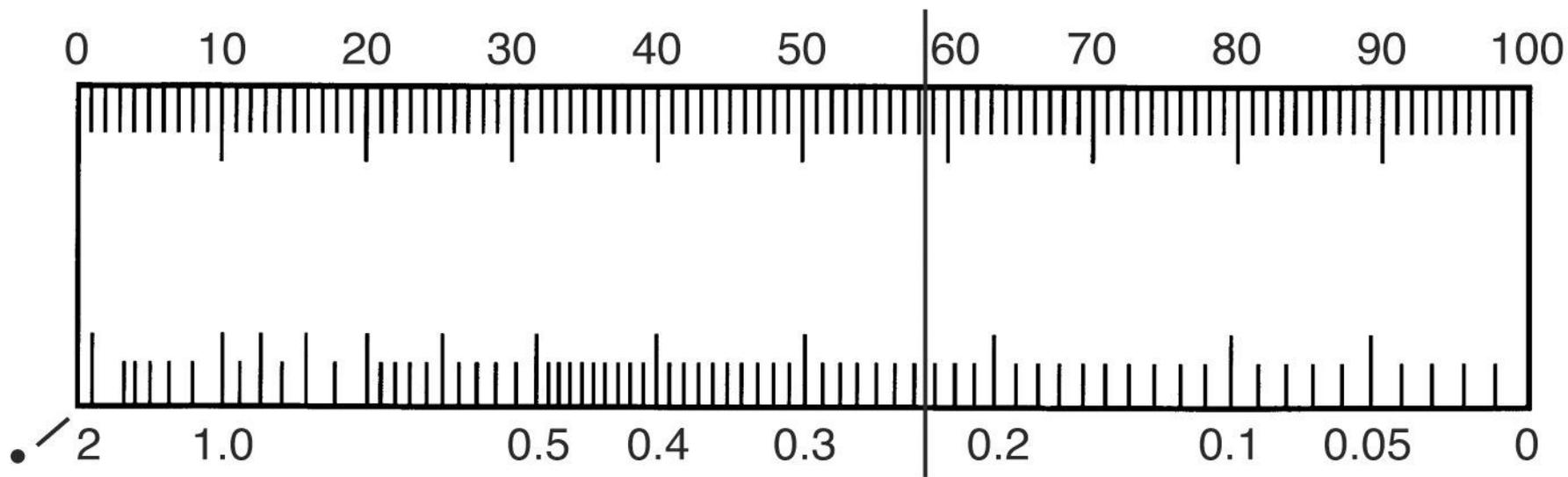
- calibração de materiais volumétricos e equipamentos
- uso de equipamentos em condições inadequadas
- impurezas de reagentes

✓ método

- solubilidade de precipitados
- instabilidade do analito
- lentidão de reações
- indicadores
- seletividade

✓ pessoais

- leitura de escalas
- detecção de mudanças de cores



Fontes de erros sistemáticos

▶ Contaminação

- ✓ ar
- ✓ impurezas em reagentes
- ✓ materiais

▶ Perda de analito

- ✓ volatilização
- ✓ adsorção

▶ Decomposição incompleta das amostras

Erros sistemáticos

⇒ Erros sistemáticos constantes

- magnitude não depende da quantidade medida
- mais sérios à medida que a quantidade de amostra diminui

✓ Exemplo:

0,50 mg de precipitado é perdido durante lavagem com 200 mL de solvente

- se o precipitado pesar 500 mg, o erro relativo devido à perda por solubilização é :

$$(-) 0,50 \text{ mg} / 500 \text{ mg} = - 0,1 \%$$

- ✚ se o precipitado pesar 50 mg, o erro relativo será -1,0 %

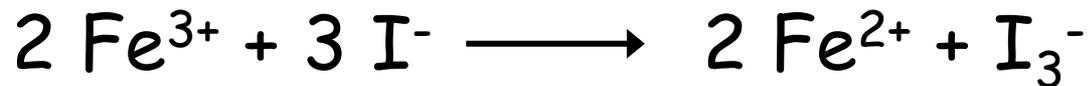
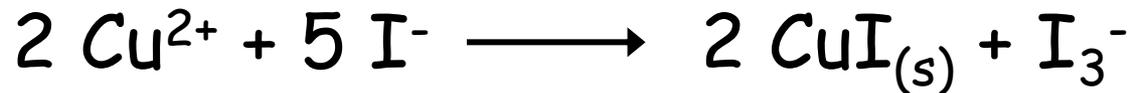
⇒ excesso de indicador em titulações

Erros sistemáticos

⇒ Erros sistemáticos proporcionais

- varia com a quantidade de amostra
- presença de interferentes

exemplo: método para a determinação de Cu(II)



Detecção de erros sistemáticos

- ✓ Amostras de concentração conhecida (CRMs)
- ✓ Análises por métodos independentes
- ✓ Medidas de branco
- ✓ Variação do tamanho da amostra

Erros em análises químicas



Erros aleatórios

⇒ Exemplo: aferição de pipeta

- julgamentos pessoais (ajuste do menisco ou nível de mercúrio no termômetro)
- variações no escoamento da água
- flutuações de temperatura (afetam o volume da pipeta e viscosidade do líquido)
- vibrações e correntes de ar que causam pequenas variações de leitura das massas
- etc, etc, etc.....

Erros aleatórios

combinação de incertezas  dispersão

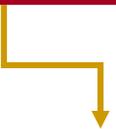
AFERIÇÃO DO VOLUME DE UMA PIPETA DE 10 mL (50 MEDIDAS)

9,988	9,980	9,992	9,985	9,986
9,973	9,989	9,984	9,977	9,982
9,986	9,978	9,981	9,976	9,977
9,980	9,971	9,987	9,983	9,977
9,975	9,982	9,978	9,976	9,986
9,982	9,983	9,983	9,990	9,978
9,986	9,988	9,982	9,988	9,983
9,982	9,975	9,991	9,971	9,980
9,981	9,980	9,981	9,986	9,983
9,990	9,994	9,969	9,978	9,979



média = 9,982 mL
intervalo = 0,025 mL
desvio padrão = 0,0056 mL

máximo 

 mínimo

Distribuição dos dados experimentais

NÚMERO DE OCORRÊNCIAS		% DE OCORRÊNCIAS
9,969 - 9,971	3	$(3/50) \times 100 = 6$
9,972 - 9,974	1	2
9,975 - 9,977	7	14
9,978 - 9,980	9	18
9,981 - 9,983	13	26
9,984 - 9,986	7	14
9,987 - 9,989	5	10
9,990 - 9,992	4	8
9,993 - 9,995	1	2

INTERVALOS DE 0,003 mL

Distribuição dos dados experimentais

NÚMERO DE
OCORRÊNCIAS

9,969 - 9,971	3
9,972 - 9,974	1
9,975 - 9,977	7
9,978 - 9,980	9
9,981 - 9,983	13
9,984 - 9,986	7
9,987 - 9,989	5
9,990 - 9,992	4
9,993 - 9,995	1

% DE
OCORRÊNCIAS

$(3/50) \times 100 = 6$
2
14
18
26
14
10
8
2

%

28

24

20

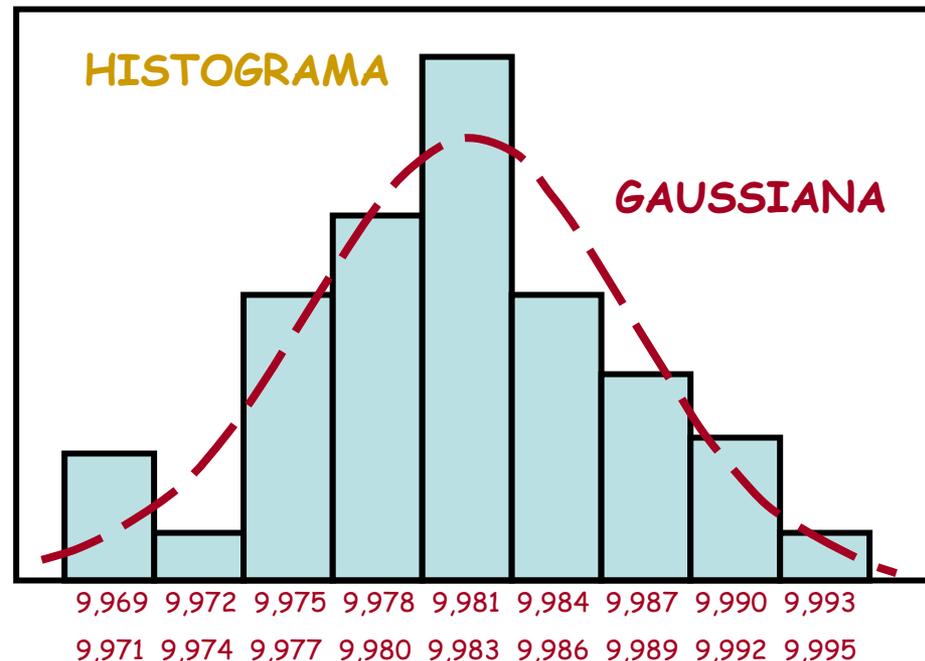
16

12

8

4

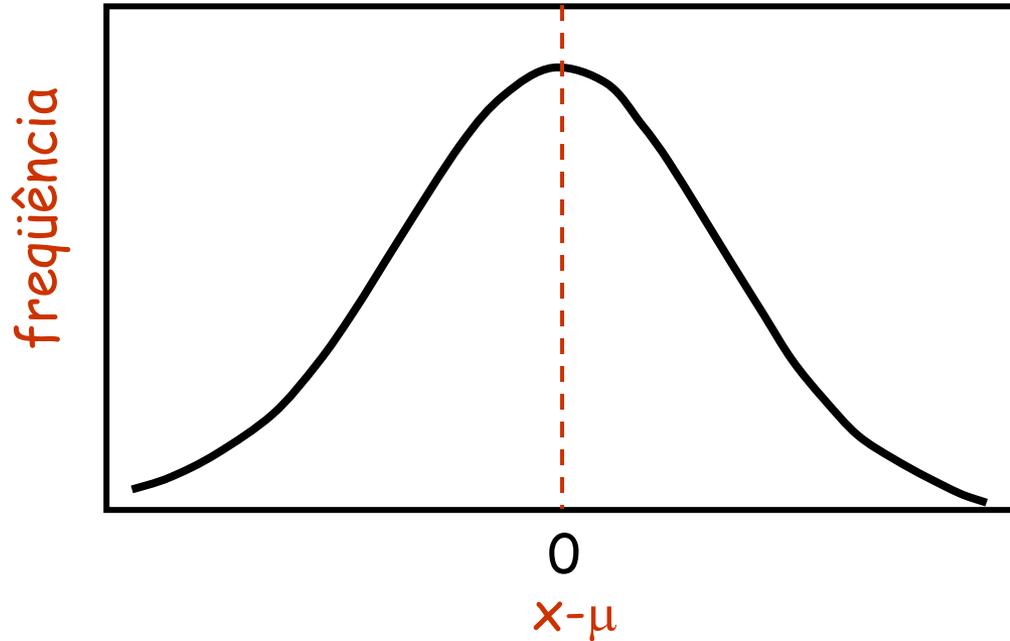
0



INTERVALOS, mL

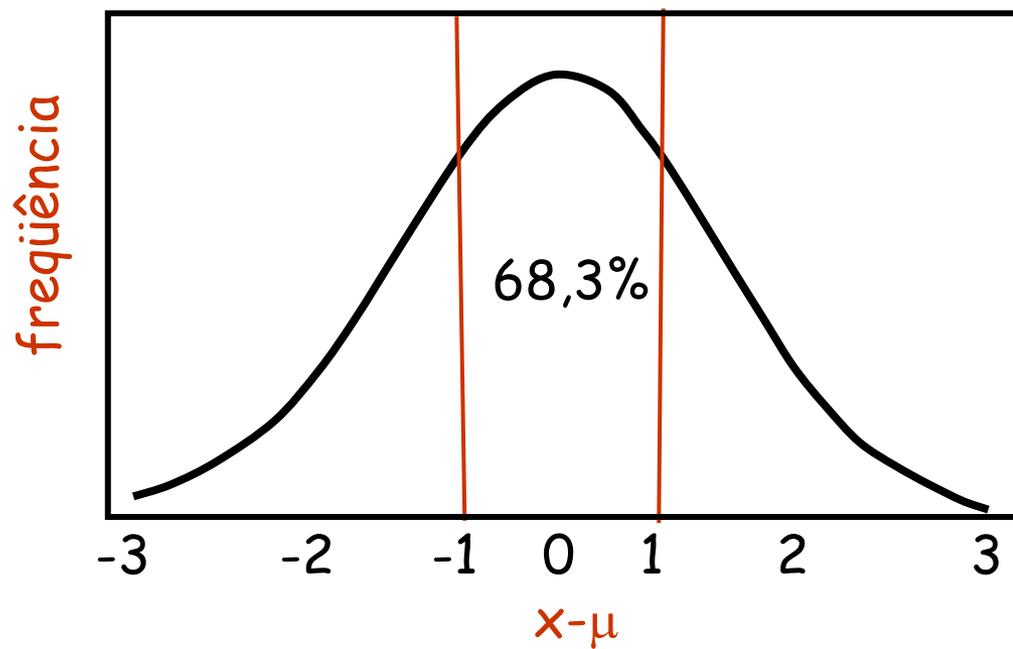
INTERVALOS DE
0,003 mL

Propriedades da curva gaussiana

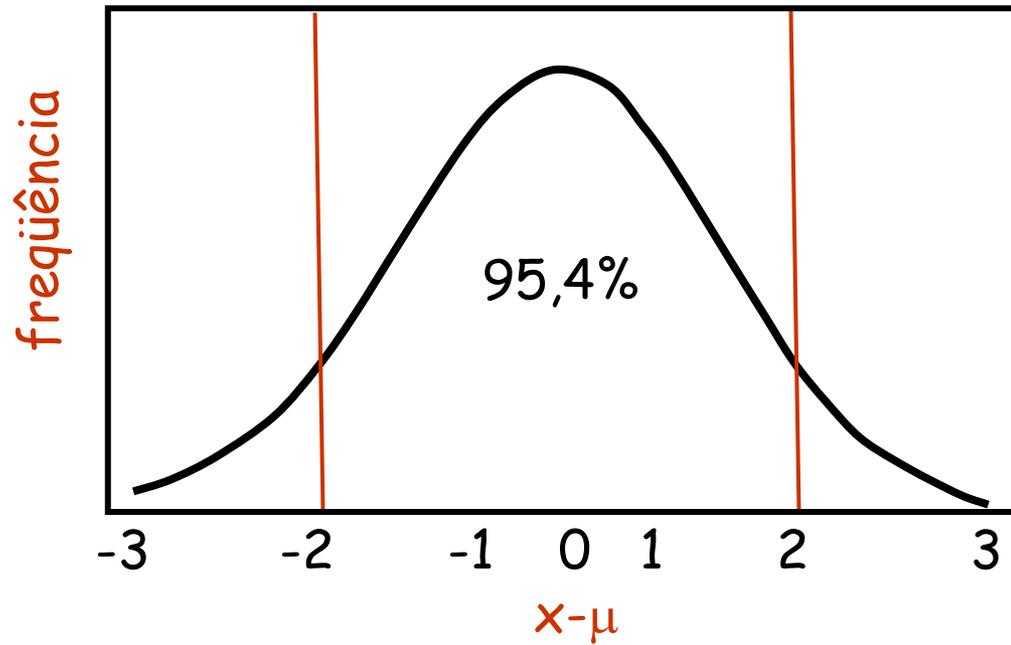


- ⇒ média no ponto central de frequência máxima
- ⇒ distribuição simétrica de desvios ao redor do máximo
- ⇒ decaimento exponencial da frequência a medida que os desvios aumentam:
incertezas aleatórias pequenas são observadas com maior frequência

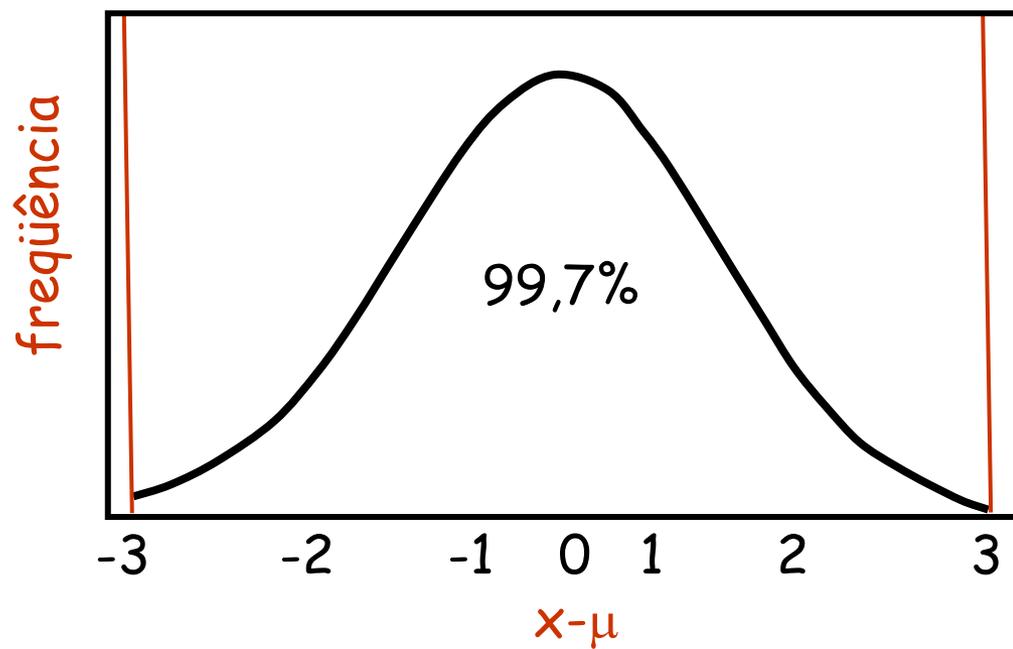
Propriedades da curva gaussiana



Propriedades da curva gaussiana



Propriedades da curva gaussiana

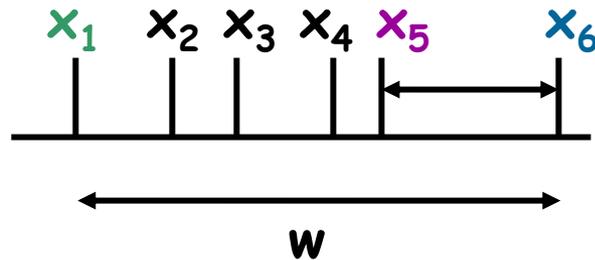


O laboratório entregou os resultados:
John Smith está grávido



Detecção de erros grosseiros

⇒ teste Q



$$Q = \frac{|x_q - x_n|}{w}$$

x_q = resultado questionado

x_n = resultado mais próximo do questionável

w = intervalo

se $Q_{\text{exp}} > Q_{\text{crit}}$ → rejeitar x_6

Teste Q

Q_{crit} (rejeitar se $Q > Q_{crit}$)

n	90 %	95 %	99 %
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Teste Q

⇒ Exemplo

Uma análise de calcita forneceu as seguintes % CaO: 55,95; 56,00; 56,04; 56,08; 56,23. O último valor deve ser rejeitado com 95% de confiança?

Tratamento de dados analíticos

Determinação de Fe em água torneira (FAAS)

- ▶ Respostas em absorbância (A) para cada solução de referência

Absorbância não corrigida

C (mg/L)	A
Branco	0,009
0,5	0,016
1,0	0,023
2,0	0,037
4,0	0,067
8,0	0,123
10	0,151

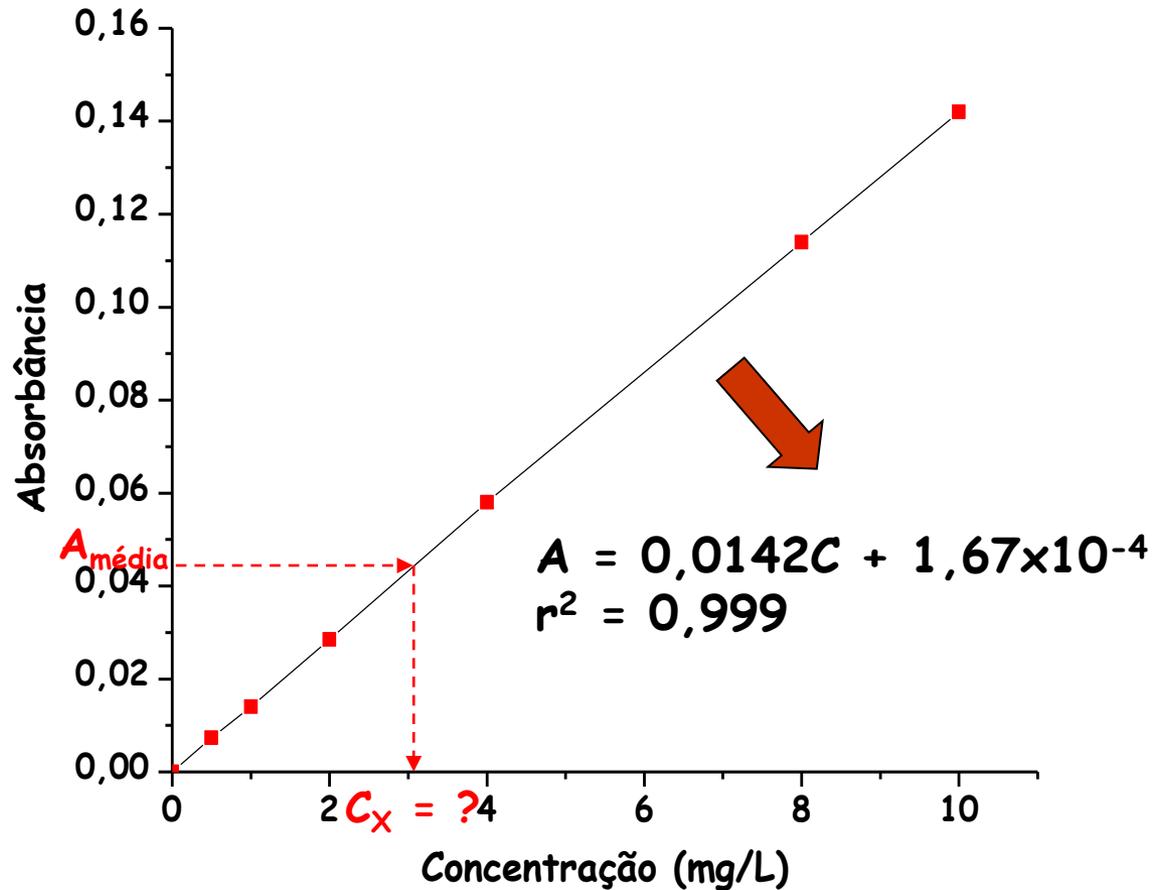
Absorbância corrigida

C (mg/L)	A
Branco	0,000
0,5	0,007
1,0	0,014
2,0	0,028
4,0	0,058
8,0	0,114
10	0,142

$$A_{\text{corr.}} = A_{\text{medida}} - A_{\text{branco}}$$

Curva de Calibração

C (mg/L)	A
Branco	0,000
0,5	0,007
1,0	0,014
2,0	0,028
4,0	0,058
8,0	0,114
10	0,142



Amostra:

$A = 0,0438$
 $0,0445$
 $0,0441$



$$A_{\text{média}} = 0,0441 \pm 0,0003$$

$$C_x = (3,09 \pm 0,02) \text{ mg/L}$$

Determinação de Fe em espinafre

- ▶ Procedimento de preparo da amostra
 - ✓ Pesar massas de amostra para análise:
 $m_1 = 251 \text{ mg}$
 $m_2 = 248 \text{ mg}$
 - ✓ Digestão em forno de microondas (frasco fechado com alta temperatura):
(2 ml HNO_3 + 3 mL H_2O + 1 mL H_2O_2).
 - ✓ As soluções transferidas para balão de 20 mL.
 - ✓ Solução de branco preparada nas mesmas condições
 - ✓ Calibração do equipamento com soluções analíticas

Curva de calibração

- ▶ Calculando a absorbância corrigida com as incertezas

Absorbância não corrigida

C (mg/L)	A
Branco	0,007±0,004
0,5	0,018±0,003
1,0	0,036±0,004
2,0	0,070±0,002
4,0	0,140±0,006
8,0	0,279±0,008

Absorbância corrigida

C (mg/L)	A
Branco	0,000 ± 0,006
0,5	0,011 ± 0,005
1,0	0,029 ± 0,006
2,0	0,063 ± 0,004
4,0	0,133 ± 0,007
8,0	0,272 ± 0,009

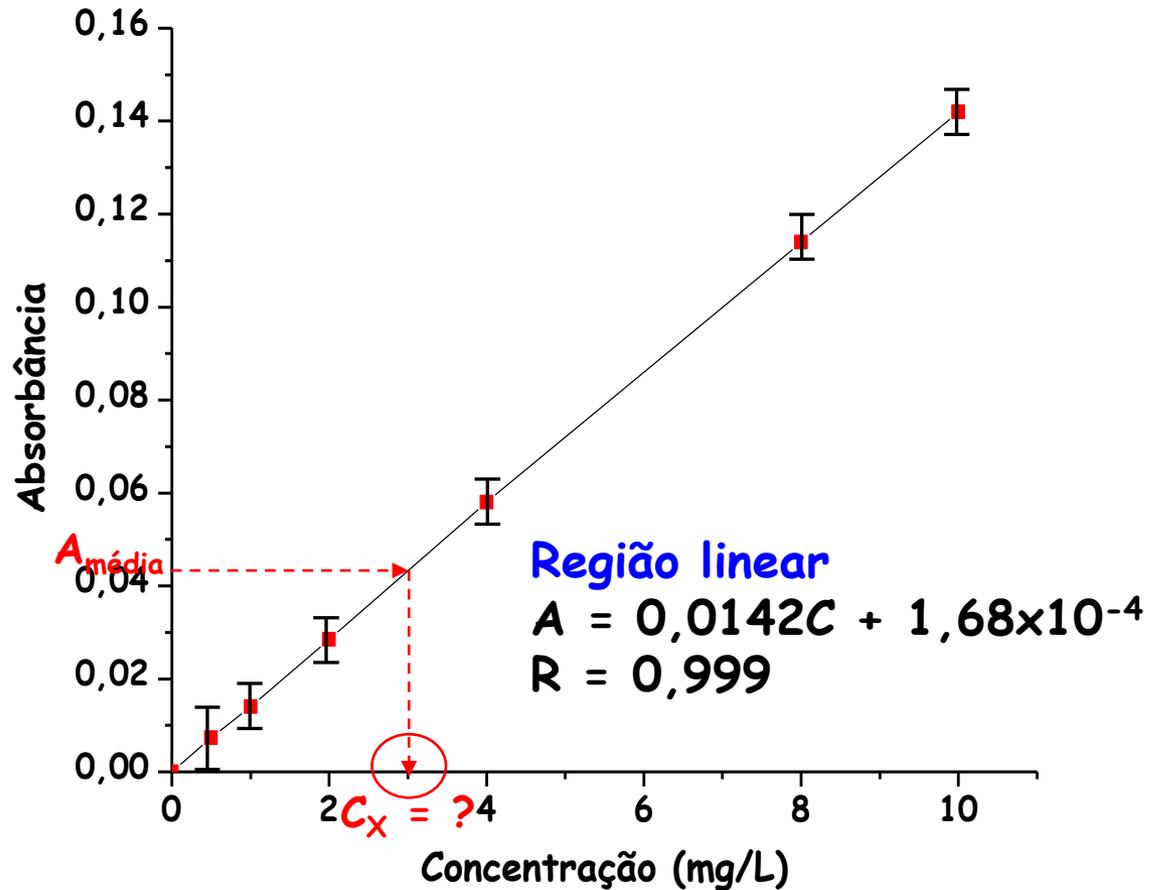
Incertezas na adição e subtração

$$i = \sqrt{(i_1)^2 + (i_2)^2}$$

Curva Analítica

Absorbância corrigida

C (mg/L)	A
Branco	0,000 ± 0,006
0,5	0,011 ± 0,005
1,0	0,029 ± 0,006
2,0	0,063 ± 0,004
4,0	0,133 ± 0,007
8,0	0,272 ± 0,009



Cálculo da concentração de Fe

▶ Amostra 1 ($m_1 = 251$ mg)

$$A = 0,0402 \quad 0,0398 \quad 0,0410$$

$$A_{\text{média}} = 0,0403$$

$$s = 0,0017$$

▶ Amostra 2 ($m_2 = 248$ mg)

$$A = 0,0367 \quad 0,0372 \quad 0,0368$$

$$A_{\text{média}} = 0,0369$$

$$s = 0,0003$$

▶ Concentração de Fe na solução

$$A = 0,0142 C_{\text{Fe}} + 1,68 \times 10^{-4}$$

✓ $C_1 = 2,82 \pm 0,12$ mg/L

✓ $C_2 = 2,59 \pm 0,02$ mg/L

▶ Massa de Fe na amostra ($\mu\text{g/g}$)

✓ $C_1 = 225 \pm 10$ $\mu\text{g/g}$

✓ $C_2 = 209 \pm 2$ $\mu\text{g/g}$

$$\text{Concentração de Fe} = 217 \pm 10 \mu\text{g/g}$$

Exatidão

Concordância entre a medida realizada (x_i) e o valor verdadeiro ou aceito (x_v)

✓ erro absoluto



$$E = x_i - x_v$$

✓ erro relativo



$$E_{r(\%)} = \frac{x_i - x_v}{x_v} \times 100$$

Teste t (Student)

Intervalos de confiança

▶ Student = W.S. Gosset

⇒ amostra: \bar{x} , s

⇒ população: μ , σ

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

n = número de observações

t (Student) = valor tabelado

Ex.: $n=5 \Rightarrow t(50\%) = 0,741$

$t(90\%) = 2,132$

Table 4-2 Values of Student's t

Degrees of freedom	Confidence level (%)						
	50	90	95	98	99	99.5	99.9
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	636.619
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.598
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029	5.408
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832	5.041
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252	4.073
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
25	0.684	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
30	0.683	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.646
40	0.681	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.551
60	0.679	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.460
120	0.677	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.373
∞	0.674	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.291

NOTE: In calculating confidence intervals, σ may be substituted for s in Equation 4-6 if you have a great deal of experience with a particular method and have therefore determined its “true” population standard deviation. If σ is used instead of s , the value of t to use in Equation 4-6 comes from the bottom row of Table 4-2.

Intervalo de confiança

⇒ Exemplo

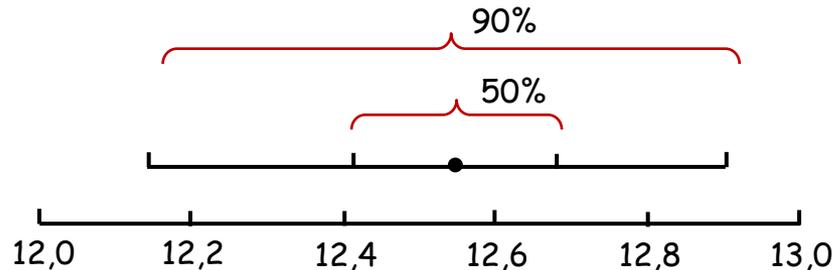
Amostra teor de carboidratos
 (g/100 g de proteína)

1	12,6
2	11,9
3	13,0
4	12,7
5	12,5



$$\bar{x} = 12,5$$
$$s = 0,4$$

Intervalo de confiança de 50% e 90%?



Teor de carboidratos (g/100 g)

Teste t (Student)

$$t_{(\text{calculado})} > t_{(\text{crítico})}$$



Diferenças
significativas

⇒ **Caso 1**

Comparação com valor conhecido (verdadeiro)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$



$$t = \frac{|\mu - \bar{x}|}{s} \sqrt{n}$$

Teste t (Student)

⇒ Exemplo (caso 1)

- ✓ Método analítico para a determinação de enxofre em carvão
 - CRM (NIST) - carvão: $(3,19 \pm 0,21) \%$ (m/m) S
 - 3,29; 3,22; 3,30 e 3,23 $\%$ (m/m) S
- ✓ Resultados analíticos são concordantes com valor certificado?

Exatidão

Teste t (Student)

⇒ Caso 2

Comparação de resultados obtidos por 2 métodos

Amostra	método 1	método2	diferença
1	x_1	y_1	d_1
2	x_2	y_2	d_2
3	x_3	y_3	d_3
4	x_4	y_4	d_4
n	x_n	y_n	d_n

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n}$$

↓
 \bar{d}, s_d

Teste t (Student)

⇒ Exemplo (caso 2)

Table 4-4 Comparison of two methods for measuring cholesterol

Plasma sample (d_i)	Cholesterol content (g/L)		Difference
	Method A	Method B	
1	1.46	1.42	0.04
2	2.22	2.38	-0.16
3	2.84	2.67	0.17
4	1.97	1.80	0.17
5	1.13	1.09	0.04
6	2.35	2.25	0.10

$$\bar{d} = 0,060$$
$$s_d = 0,122$$

Comparação de desvios (variância)

⇒ Teste F

$$F_{(\text{calculado})} > F_{(\text{crítico})}$$



Diferenças
significativas

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Precisão

Table 4-5 Critical values of $F = s_1^2/s_2^2$ at 95% confidence level

Degrees of freedom for s_2	Degrees of freedom for s_1													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	∞
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.62	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.75	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.50	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.81	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.58	3.51	3.44	3.38	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.08	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.86	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.84	2.77	2.70	2.54
11	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.57	2.40
12	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.47	2.30
13	3.81	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.38	2.21
14	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.31	2.13
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.25	2.07
16	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.19	2.01
17	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.15	1.96
18	3.56	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.11	1.92
19	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.07	1.88
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.04	1.84
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.84	1.62
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.46	1.00

Comparação de desvios (variância)

From air (g)	From chemical decomposition (g)
2.310 17	2.301 43
2.309 86	2.298 90
2.310 10	2.298 16
2.310 01	2.301 82
2.310 24	2.298 69
2.310 10	2.299 40
2.310 28	2.298 49
—	2.298 89
Average	
2.310 11	2.299 47
Standard deviation	
0.000 14 ₃	0.001 38

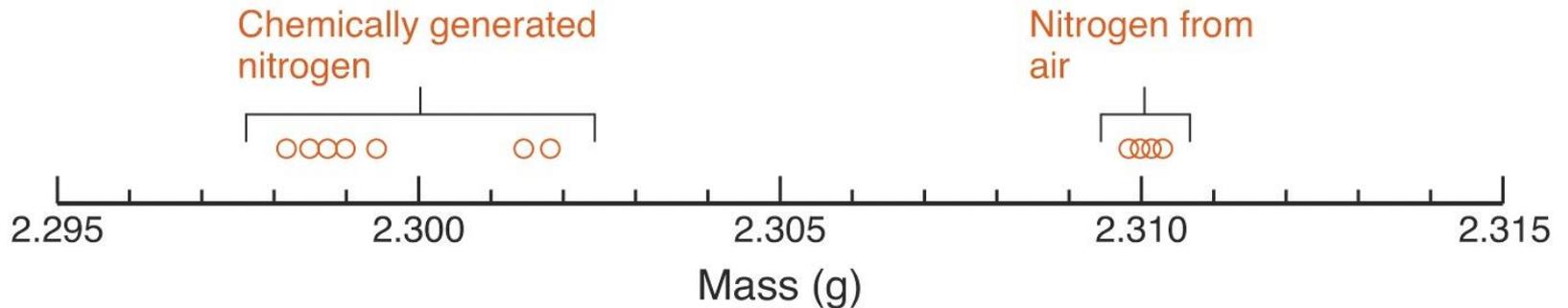


Table 4-5 Critical values of $F = s_1^2/s_2^2$ at 95% confidence level

Degrees of freedom for s_2	Degrees of freedom for s_1													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	∞
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.62	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.75	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.50	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.81	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.58	3.51	3.44	3.38	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.08	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.86	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.84	2.77	2.70	2.54
11	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.57	2.40
12	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.47	2.30
13	3.81	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.38	2.21
14	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.31	2.13
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.25	2.07
16	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.19	2.01
17	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.15	1.96
18	3.56	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.11	1.92
19	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.07	1.88
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.04	1.84
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.84	1.62
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.46	1.00