QFL 1200 - 2ªAula
ERROS E DESVIOS

Algarismos significativos

- Conjunto de algarismos corretos de uma medida mais um último algarismo, que é o duvidoso
- O número de algarismos significativos expressa a precisão de uma medida.

Massa medida em balança analítica que possui quatro casas decimais

Valor medido = 2,1546 g.

Este resultado nos informa que a massa da amostra é maior do que 2,1545 g e menor do que 2,1547 g.

Precisão em décimos de miligrama!

Posso escrever a massa como 2,15 g?

Não, pois a precisão informada seria menor!

E como 2,15460 g?

Não, pois a precisão informada seria maior!

Algarismos significativos

- Zeros são significativos quando fazem parte do número;
- Zeros não são significativos quando são usados para expressar a ordem da grandeza.

- 11mg
- 0,011g 2 significativos!

- 0,1516
- 0,01516 4 significativos!
- 0,001516
- 0,0001516

Zero à esquerda de um número não é considerado Algarismo significativo!

Algarismos significativos

- Zeros à direita do número → só são significativos se forem resultado da medida
  - $2{,}0$g 2 significativos!
  - 2000 mg: 4 significativos? Notação científica
  - $2{,}0.10^{-3}$ g 2 significativos!
  - $2{,}00.10^{-3}$ g [redacted] 3 significativos!

- Zeros à esquerda do número → Não são significativos

Operações Matemáticas

- Soma/Subtração

O resultado deve conter tantas casas decimais quantas existirem no componente com o menor número delas.

soma de: 47,186 m, 107,4 m e 68,93 m.

Resultado correto = 223,5 m

Operações Matemáticas

- Multiplicação/Divisão

o resultado final deve ser escrito com o mesmo número de algarismos significativos do fator que possui a menor quantidade de algarismos significativos

S = (2,083m).(0,817m) = 1,701811 m2

Resultado correto = 1,70 m2

Algarismos significativos

- Caso se esteja utilizando uma equação, os números puros não podem ser levados em conta como referência para a determinação dos algarismos significativos.

$$S = \frac{2{,}36\ cm\ .11{,}45\ cm}{2} = 13{,}511\ cm^2$$

Resultado correto = 13,5 cm2

Aqui o resultado ficou com 5 algarismos significativos

Algarismos significativos

Exemplos:

2,2 g + 0,1145g = 2,3145g

Resultado correto = 2,3g

1000,0 +10,05 + 1,066 = 1011,116

Resultado correto = 1011,1

$$\frac{24{,}95\ x\ 0{,}1000}{25{,}05} = 0{,}0996007$$

Resultado correto = 0,09960

Arredondamento de números

Em conformidade com a Resolução nº 886/66 da Fundação IBGE, o arredondamento é efetuado da seguinte maneira

Condições	Procedimentos	Exemplos
< 5	O último algarismo a permanecer fica inalterado.	53,24 passa a 53,2
> 5	Aumenta-se de uma unidade o algarismo a permanecer.	42,87 passa a 42,9 25,08 passa a 25,1 53,99 passa a 54,0
	(i) Se ao 5 seguir em qualquer casa um algarismo diferente de zero, aumenta-se uma unidade no algarismo a permanecer.	2,352 passa a 2,4 25,6501 passa a 25,7 76,250002 passa a 76,3
= 5	(ii) Se o 5 for o último algarismo ou se ao 5 só seguirem zeros, o último algarismo a ser conservado só será aumentado de uma unidade se for ímpar.	24,75 passa a 24,8 24,65 passa a 24,6 24,7500 passa a 24,8 24,6500 passa a 24,6

0 ERRO está em um no.5
mas o número anterior é par!!!

Obs: NÃO se deve efetuar arredondamentos sucessivos
Ex: 17,3452 passa para 17,3 e não para 17,35 e depois para 17,4

Erro de uma Medida

- **Erro absoluto**

$$E = X - X_v$$

E = erro absoluto

X = valor medido

X_v = valor tabelado → "VALOR REAL"

- **Erro relativo**

$$Er = \frac{\text{E absoluto}}{\text{Valor tabelado}}$$

Erro de uma Medida

<u>Exemplo</u>: o teor de cloro num dado material é 33,30%, mas o resultado encontrado por um analista foi de 32,90%. *Calcular o erro absoluto e o erro relativo*

- Erro absoluto= 32,90-33,30 = -0,40%
- Erro relativo= (-0,40/33,30).100 = -1,2%

Erro de uma Medida

<u>Exemplo</u>: a concentração de uma solução é 0,1005 mol/L, mas o valor encontrado por um analista foi de 0,1010 mol/L. *Calcular o erro absoluto e o erro relativo*

- Erro absoluto= 0,1010-0,1005 = 0,0005 mol/L

- Erro relativo= (0,0005/0,1005).100 = 0,497512 = 0,5

Média e desvio

- n medidas de uma mesma grandeza

$(X_1, X_2, X_3, \ldots, X_n)$

A <u>média</u> será igual a:

$$\overline{X} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{i=N} X_i$$

<u>Desvio</u> (erro aparente, d_i ou ν) → diferença entre o valor medido e o valor médio

$$d_i = Xi - \overline{X}$$

Desvio médio e Desvio padrão

- Desvio médio (δ) → média aritmética do valor absoluto dos desvios

$$\delta = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

- Desvio Padrão (σ) → desvio cujo quadrado é igual a média dos quadrados dos desvios

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{ou} \quad S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

- Variância → desvio padrão elevado ao quadrado (σ^2)

Representação de medidas

Uma medida feita mais de uma vez (duplicata, triplicata...) deve ser representada da seguinte forma:

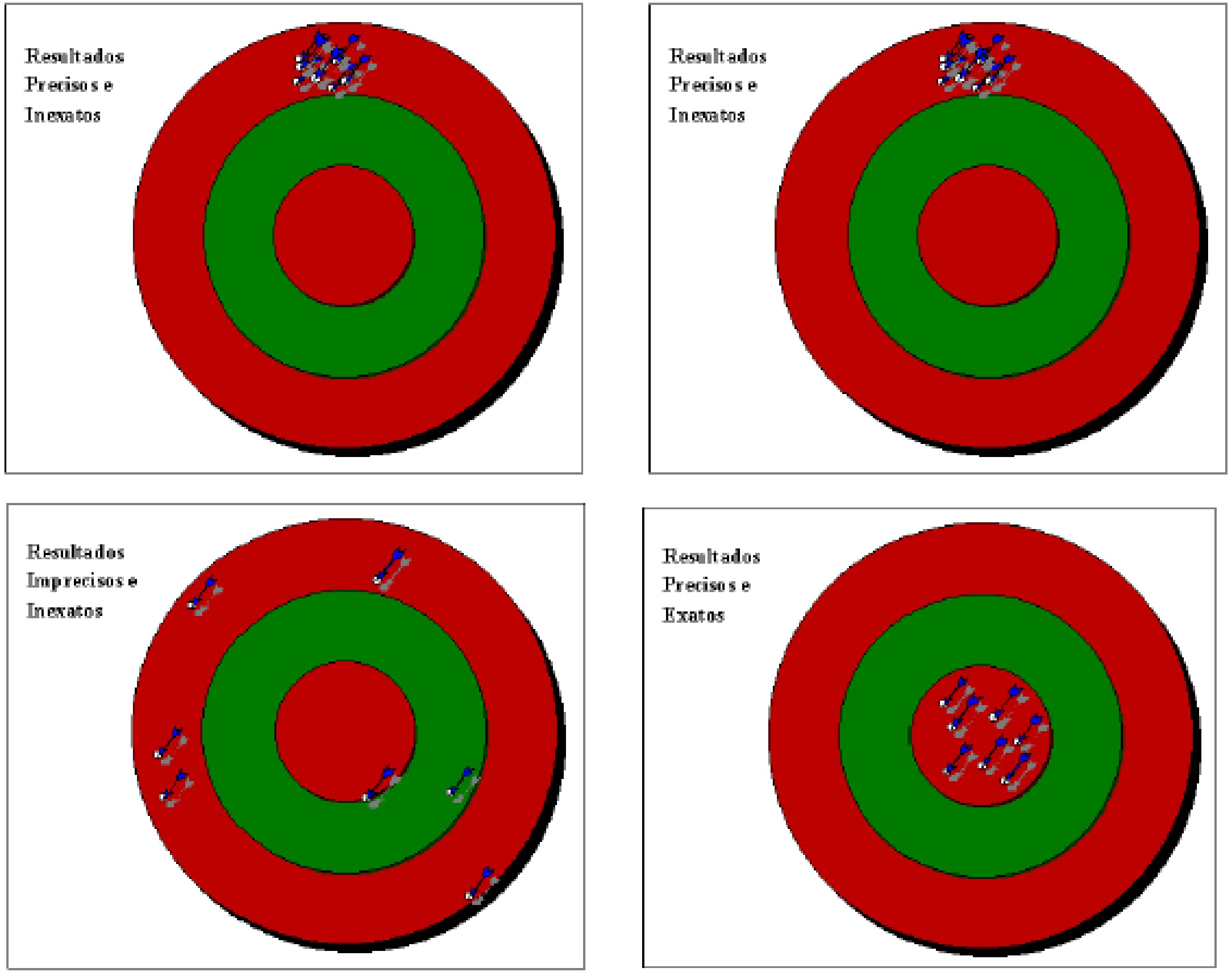
(valor médio ± desvio padrão) $_{\textit{unidade da medida}}$

Exatidão x Precisão

- Exatidão → Proximidade do valor medido em relação ao valor da grandeza. Relacionada ao erro absoluto.

- Precisão → concordância das medidas entre si. Quanto maior a dispersão dos valores, menor a precisão. Relacionada ao desvio padrão.

Exatidão X Precisão



PRECISÃO

DESVIO MÉDIO

$$\delta = \frac{\sum | X_i - \overline{X} |}{N}$$

Erros

- Sistemáticos (determinados)
  - *Possuem valor definido e podem ser mensurados*

- Indeterminados
  - *Não possuem valor definido, não são mensuráveis*

Tipos de Erros

- **Erro aleatório (indeterminado):**

  - Erros que se manifestam na forma de pequenas variações nas medidas de uma amostra.

  - São produzidas por fatores que o analista não possui controle e, na maioria dos casos, não podem ser controlados.

  - Quanto maior o número de medidas, mais os valores medidos se distribuem (aproximadamente) simetricamente em torno da média.

Erros Sistemáticos

- <u>Erros de método</u>

(má interpretação de roteiros, reagentes inadequados)

Erro GRAVE!!!!

- <u>Erros operacionais</u>

(capacidade técnica do analista)

- <u>Erros pessoais</u>

(dificuldade de observar mudança de cor em indicadores, pré-julgamento)

- <u>Erros devido a instrumentos e reagentes</u>

(imperfeições de instrumentos, aparelhos volumétricos e reagentes)

ERROS INDETERMINADOS

$$Y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e - (X_i - \mu)^2/2\sigma^2$$

onde Y corresponde a probabilidade de ocorrência(*) de um dado valor X_i da variável X, μ é a média da população e σ é o desvio padrão. O termo $(X_i - \mu)$ é o desvio de X_i em relação a média.

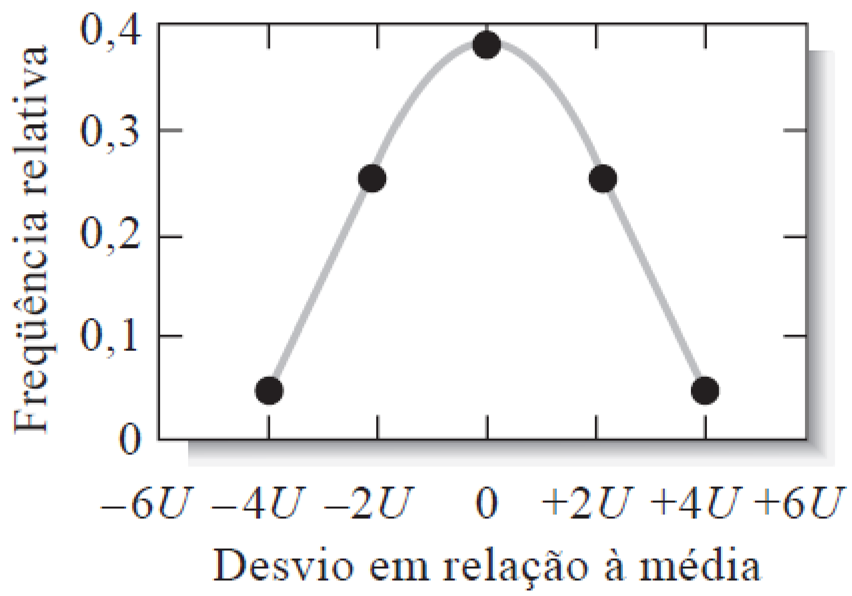
Todas as 16 possibilidades dos erros se distribuírem em relação ao valor médio

TABELA 6-1

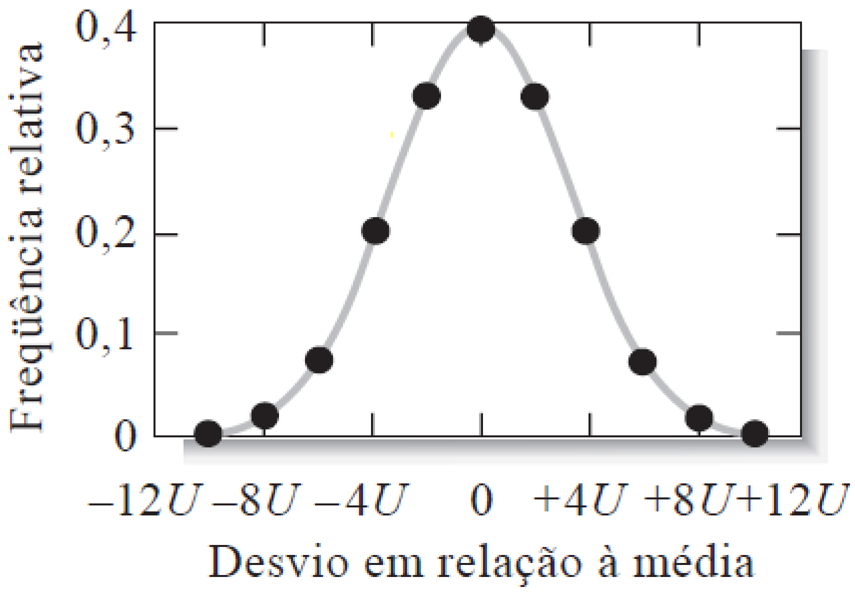
Combinações Possíveis de Quatro Incertezas de Mesma Dimensão

Combinações das Incertezas	Magnitude do Erro Aleatório	Número de Combinações	Freqüência Relativa
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	1	$1/16 = 0{,}0625$
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$	$+2U$	4	$4/16 = 0{,}250$
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	0	6	$6/16 = 0{,}375$
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ $-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	$-2U$	4	$4/16 = 0{,}250$
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	1	$1/16 = 0{,}0625$

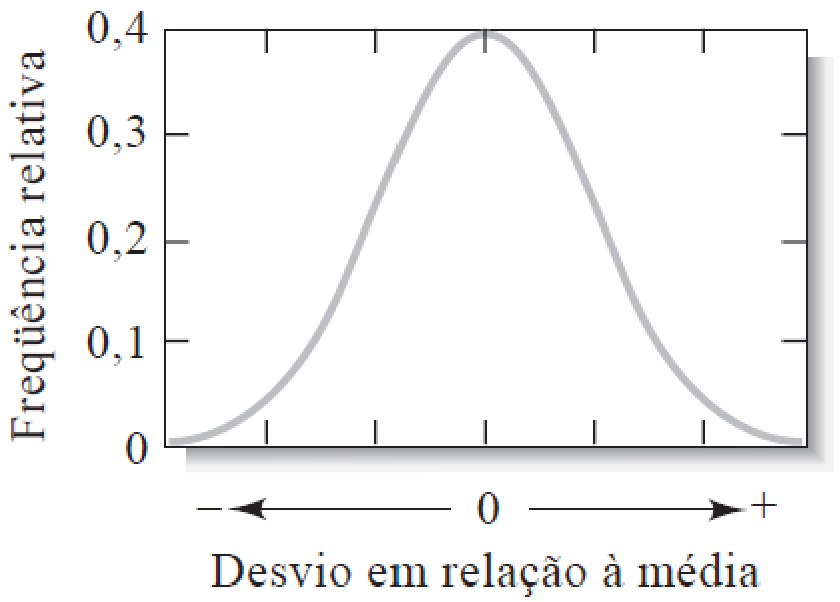
Calcular erro para cada linha



(a)



(b)



(c)

Figura 6-2 Freqüência de distribuição para as medidas contendo (a) quatro incertezas aleatórias; (b) dez incertezas aleatórias; (c) um número muito alto de incertezas aleatórias.

Caixa dágua com 500mL. Quantificar Na^{+} em porções 10,0 ml: 50 amostras e serão feitas 50 análises

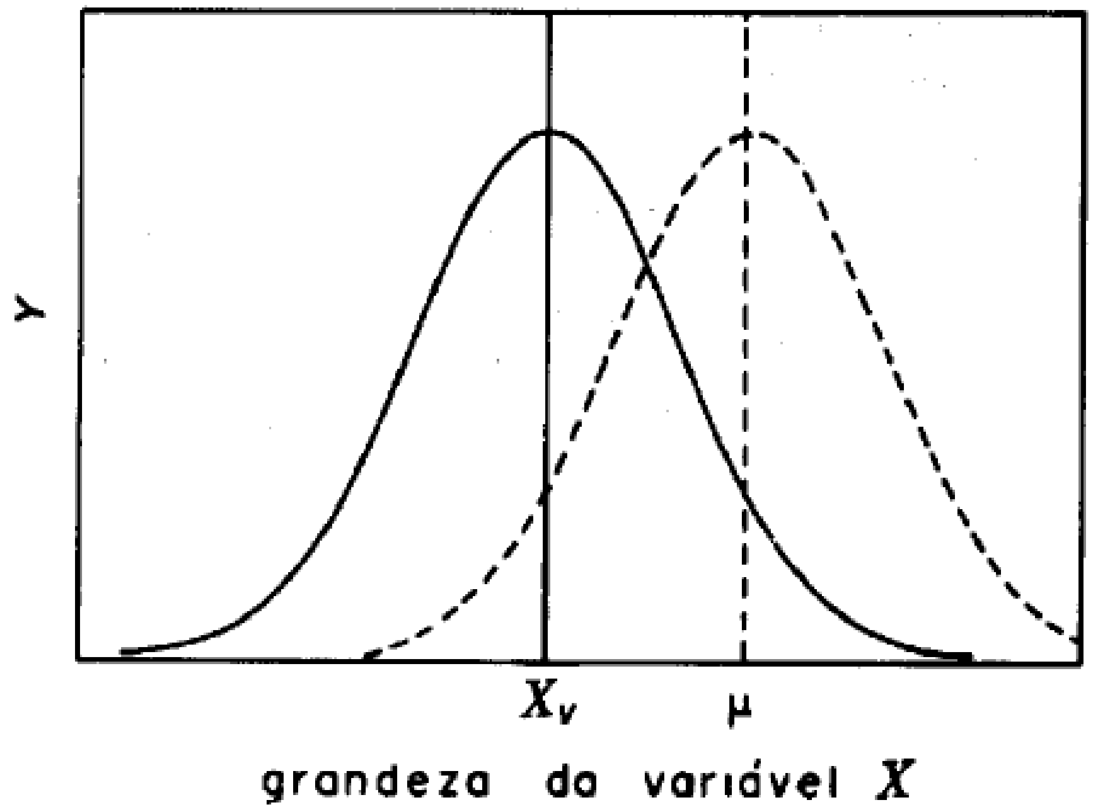


Figura 1.3 – Curva normal quando afetada por um erro determinado (linha tracejada)

Desvio médio e Desvio padrão

- Desvio médio (δ) → média aritmética do valor absoluto dos desvios

$$\delta = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

- Desvio Padrão (σ) → desvio cujo quadrado é igual a média dos quadrados dos desvios

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{ou} \quad S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

- Variância → desvio padrão elevado ao quadrado (σ^2)

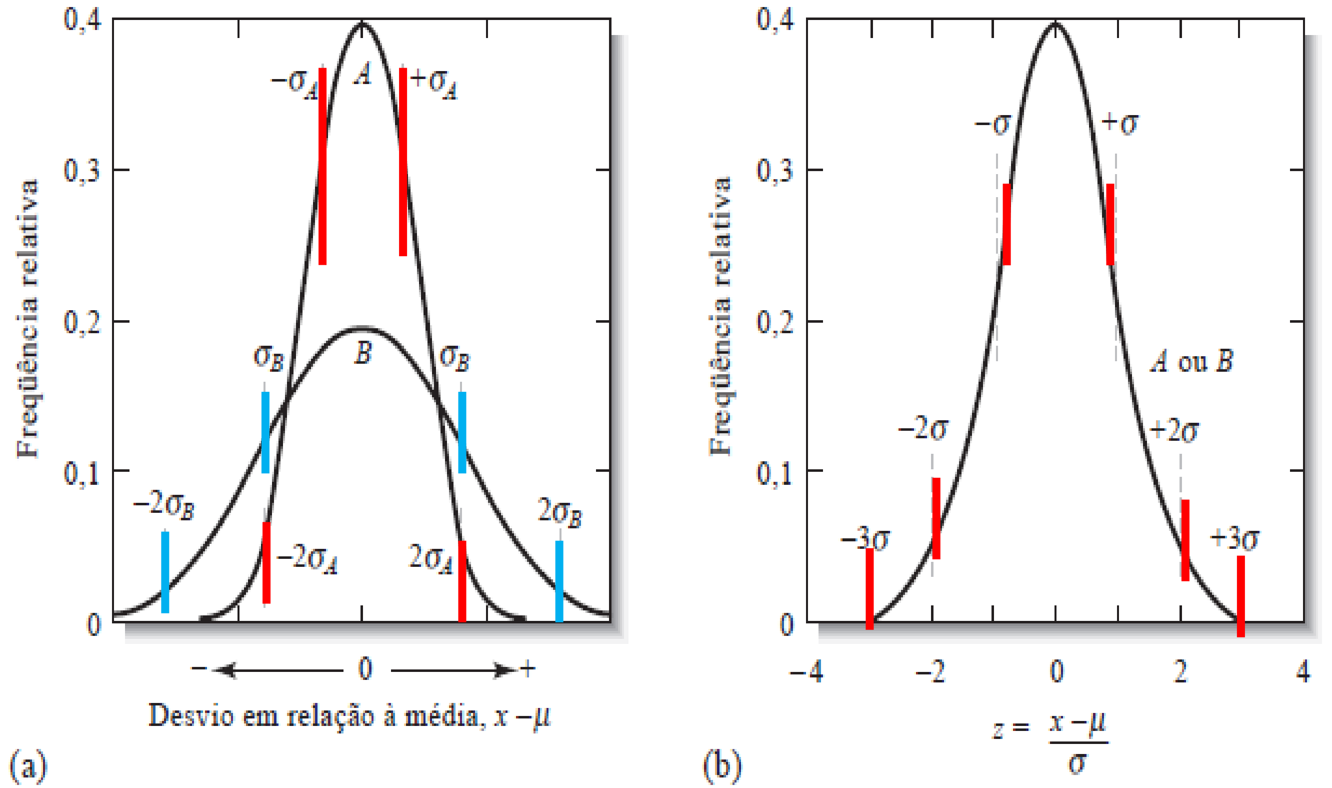


Figura 6-4 Curvas normais de erro. O desvio padrão para a curva B é duas vezes o da curva A; isto é, $\sigma_B = 2\sigma_A$. (a) A abscissa é o desvio padrão em relação à média, em unidades de medida. (b) A abscissa é o desvio em relação à média em unidades de σ. Assim, as duas curvas A e B aqui são idênticas.

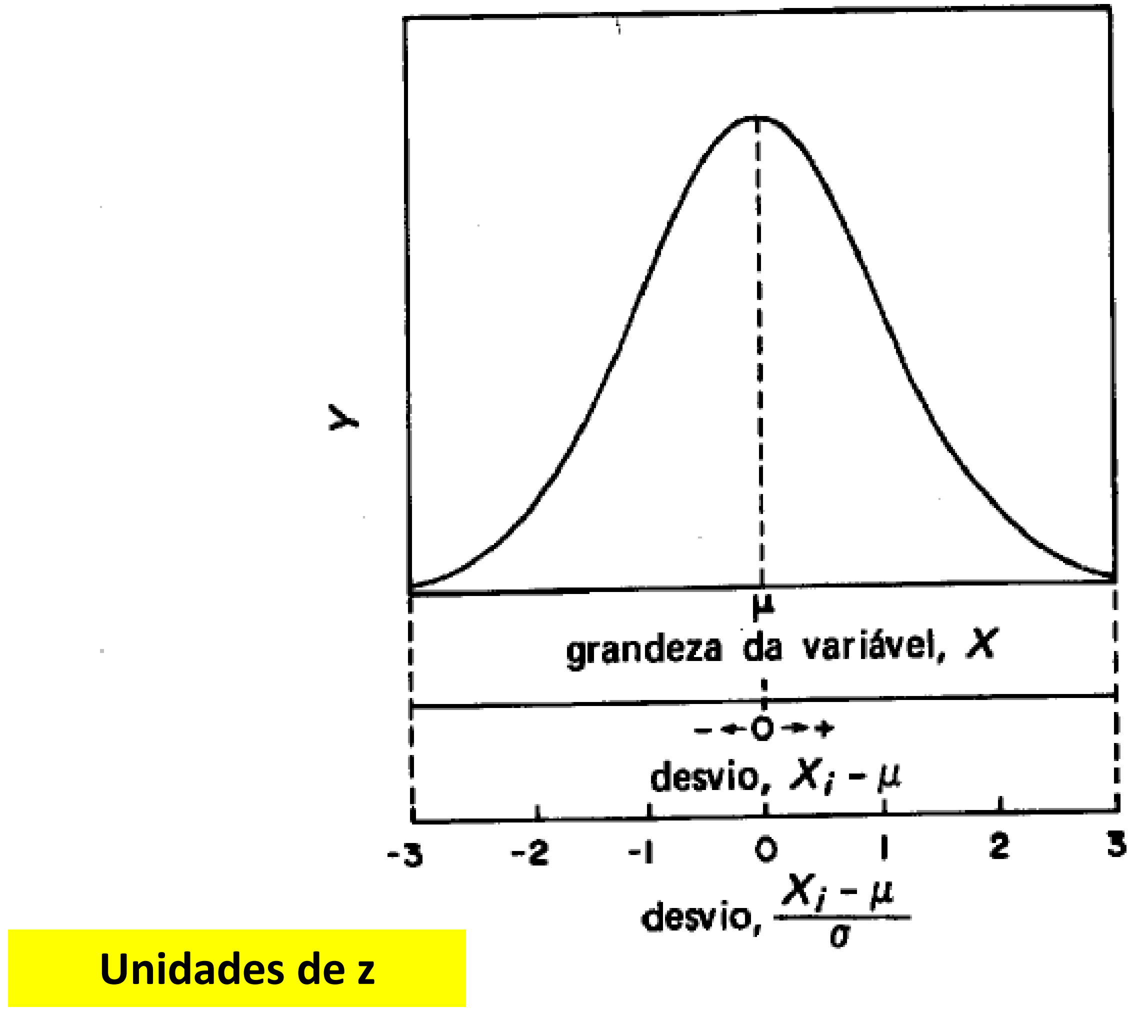


Figura 1.2 – Representação gráfica da lei de distribuição normal (distribuição de Gauss)

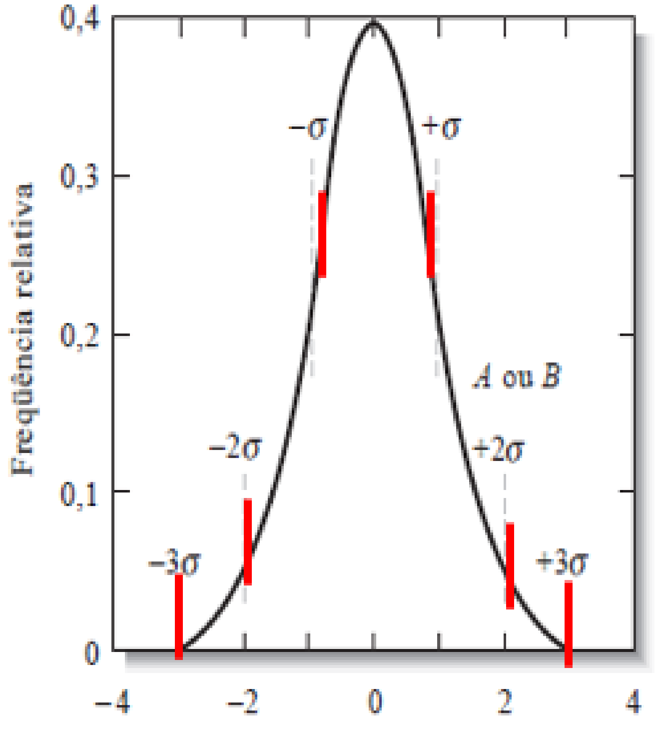
(X_i – μ) desvio de uma medida individual em relação à média da população

Z aumenta porque
σ diminui

Tabela 1.1 – Probabilidade de ocorrência de desvios em termos de desvios $(X_i - \mu)/\sigma$, baseada na freqüência da distribuição normal

$z = (X_i - \mu)/\sigma$	Probabilidade de um desvio numericamente (±) maior que z X(100) = %
0,00	1,00
0,10	0,92
0,20	0,84
0,30	0,76
0,40	0,69
0,50	0,62
0,60	0,55
0,70	0,48
0,80	0,42
0,90	0,37
1,0	0,32
1,5	0,13
2,0	0,046
2,5	0,012
3,0	0,0027
4,0	0,00006
5,0	0,0000006

95% de probabilidade do valor estar dentro Esse intervalo



(b)

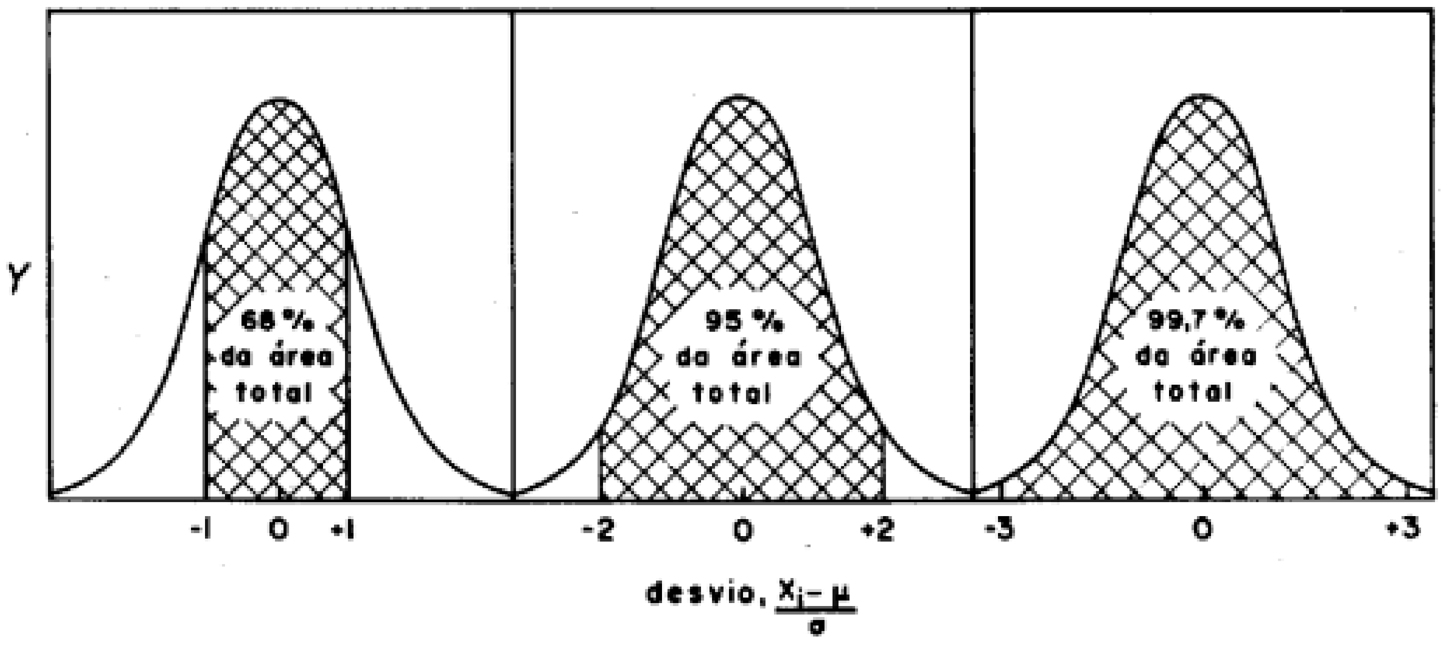


Figura 1.4 – Fração (aproximada) da área sob a curva de distribuição normal entre os limites $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ e $\pm 3\sigma$

Precisão

POPULAÇÃO

AMOSTRA DA POPULAÇÃO

DESVIO MÉDIO

$$\delta = \frac{\Sigma |X_i - \mu|}{N}$$

ESTIMATIVA DE...

$$\bar{d} = \frac{\Sigma |X_i - \bar{X}|}{N} \quad \text{X 100}$$

DESVIO PADRÃO

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma (X_i - \mu)^2}{N}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

DESVIO MÉDIO DA MÉDIA

$$\bar{d}_{\bar{X}} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{N}}$$

$$s_{\bar{X}} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{X 100}$$

As expressões $(\bar{d}_{\bar{X}}/\bar{X}) \times 100$ e $(s_{\bar{X}}/\bar{X}) \times 100$ correspondem à estimativa do desvio médio da média e à estimativa do desvio padrão da média, em termos relativos.

7. LIMITE DE CONFIANÇA DA MÉDIA

Geralmente, em um trabalho analítico, somente um pequeno número de determinações é feito (duplicatas, triplicatas, etc.), tornando-se necessário examinar como estes dados podem ser interpretados de uma maneira lógica. Nestes casos, os valores conhecidos são $\overline{X}$ e s, que são estimativas de μ e σ.

É de interesse saber qual o intervalo em que deve estar a média da população, μ, conhecendo-se a média das determinações, $\overline{X}$. Quando σ é conhecido, esse intervalo é dado pela equação

$$\mu = \overline{X} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \tag{1.12}$$

em que N é o número de determinações a partir das quais foi obtida a média $\overline{X}$. O valor de z é tirado da Tab. 1.1. Mostra-se então que:

$$\mu = \overline{X} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ com probabilidade de 68\%} \tag{1.13}$$

$$\mu = \overline{X} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}, \text{com probabilidade de 95\%} \ldots \text{ etc.} \tag{1.14}$$

Tabela 1.1 – Probabilidade de ocorrência de desvios em termos de desvios $(X_i - \mu)/\sigma$, baseada na freqüência da distribuição normal

$z = (X_i - \mu)/\sigma$	Probabilidade de um desvio numericamente (±) maior que z
0,00	1,00
0,10	0,92
0,20	0,84
0,30	0,76
0,40	0,69
0,50	0,62
0,60	0,55
0,70	0,48
0,80	0,42
0,90	0,37
1,0	0,32
1,5	0,13
2,0	0,046
2,5	0,012
3,0	0,0027
4,0	0,00006
5,0	0,0000006

Z= 2

$$\mu = \bar{X} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \tag{1.12}$$

em que N é o número de determinações a partir das quais foi obtida a média $\bar{X}$. O valor de z é tirado da Tab. 1.1. Mostra-se então que:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ com probabilidade de 68\%} \tag{1.13}$$

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}, \text{com probabilidade de 95\%} \ldots \text{etc.} \tag{1.14}$$

Entretanto, geralmente não se dispõe do desvio padrão, σ. Conhece-se apenas a sua estimativa, s. Neste caso não é correto usar os valores de z listados na Tab. 1.1, e o problema é resolvido substituindo-os pelos chamados valores t[*] (Tab. 1.2).

---

[*] O valor de t depende do número de observações. Quando N tende para infinito, os valores de t coincidem com os de z. Este parâmetro é conhecido como t de Student

Tabela 1.2 – Valores para o parâmetro *t* de Student, em função do número de det
nações, para 95% e 99% de probabilidade(*)

Número de resultados (N)	95% de Probabilidade	99% de Probabilidade
2	12,71	63,66
3	4,30	9,93
4	3,18	5,84
5	2,78	4,60
6	2,57	4,03
7	2,45	3,71
8	2,37	3,50
9	2,31	3,36
10	2,26	3,25
11	2,23	3,17
12	2,20	3,11
13	2,18	3,06
14	2,16	3,01
15	2,15	2,98
16	2,13	2,95
17	2,12	2,92
18	2,11	2,90
19	2,10	2,88
20	2,09	2,86
∞	1,96	2,58

(*) É necessário frisar que, geralmente, os valores do parâmetro *t* de Student são listados em função do número de graus de liberdade ($N - 1$) e não em termos do número de resultados. (Veja E.M. Pugh e G.H. Winslow, The Analysis of physical measurements, Addison – Wesley, 1966)

$$\mu = \bar{X} \pm \boxed{z\,\frac{\sigma}{\sqrt{N}},} \tag{1.12}$$

em que N é o número de determinações a partir das quais foi obtida a média $\bar{X}$. O valor de z é tirado da Tab. 1.1. Mostra-se então que:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ com probabilidade de 68\%} \tag{1.13}$$

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}, \text{ com probabilidade de 95\% . . . etc.} \tag{1.14}$$

Para cálculo do intervalo de confiança, z, é substituído por t, da Tabela 1.2

EXERCÍCIO

Na análise de ferro em uma amostra, realizada segundo um dado método, um analista obteve as seguintes porcentagens do elemento: 31,44; 31,42; 31,36 e 31,40%. Calcular o desvio médio e o desvio-padrão de uma simples medida e da média, em termos absolutos e relativos.

X_i	$\lvert X_i - \bar{X} \rvert$		$(X_i - \bar{X})^2$
31,44	0,04		0,0016
31,42	0,02		0,0004
31,36	~~0,06~~	0,04	0,0036
31,40	0,00		0,0000

$\bar{X} = 31{,}40$ $\qquad \Sigma \lvert X_i - \bar{X} \rvert = 0{,}12$ $\qquad \Sigma (X_i - \bar{X})^2 = 0{,}0056$

$$\bar{d} = \frac{0{,}12}{4} = 0{,}030\% \text{ (absoluto)} \qquad s = \sqrt{\frac{0{,}0056}{3}} = 0{,}043\% \text{ (absoluto)}$$

$$\frac{0{,}030}{31{,}40} \times 1\,000 \cong 1{,}0 \text{ parte por mil.}$$

desvio-padrão relativo

$$\frac{0{,}043}{31{,}40} \times 1\,000 = 1{,}4 \text{ partes por mil.}$$

Desvio médio da média

$$\bar{d}_{\bar{X}} = \frac{0{,}030}{\sqrt{4}} = 0{,}015\% \text{ (absoluto).}$$

ou, em termos relativos,

$$\frac{0{,}015}{31{,}40} \times 1\,000 = 0{,}48 \text{ partes por mil.}$$

Intervalo de confiança da média

Tem-se então uma nova equação matemática, análoga à equação (1.12)

$$\mu = \overline{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}} \tag{1.15}$$

a qual foi desenvolvida por W. S. Gosset em 1908 (que assinava seus trabalhos pelo pseudônimo de Student) para compensar a diferença existente entre μ e $\overline{X}$ além de levar em conta que s é simplesmente uma aproximação de σ.

Estimativa!!!

Concentração (mol L^{-1})	(Concentração – Conc. Média)	$[(\text{Concentração} - \text{Conc.média})]^2$
0,1001	0,0002	2×10^{-8}
0,1002	0,0001	1×10^{-8}
0,1003	0,0000	0
0,1004	0,0001	1×10^{-8}
Média = 0,1003	Σ (Concentração – Conc. Média) = $\lvert 0{,}0004 \rvert$	(4×10^{-8})

$$d_{\text{média}} = \frac{0{,}0004}{4} = 0{,}0001 \quad \text{Absoluto}$$

$$s = \sqrt[2]{\frac{4x10^{-8}}{3}} = 1{,}2 \text{ x } 10^{-4}$$

$$d_{\text{média}}^{\text{relativo}} = \frac{0{,}0001}{0{,}1003} = 1 \text{ x}10^{-3} \text{ x } 1000 = 1 \text{ parte por mil} \quad \text{ou} \quad 0{,}1\%$$

$$s_{\text{relativo}} = \frac{1{,}2x10^{-4}}{0{,}1003} x1000 = 1{,}2 \text{ partes por mil}$$

Concentração (mol L^{-1})	(Concentração – Conc. Média)	[(Concentração –Conc.média)]^2
0,1001	0,0002	4 x 10^{-8}
0,1002	0,0001	1 x10^{-8}
0,1003	0,0000	0
0,1004	0,0001	1x10^{-8}
Média = 0,1003	Σ (Concentração – Conc. Média) = |0,0004|	(6x10^{-8})

$$d_{\text{média}} = \frac{0,0004}{4} = 0,0001 \text{ Absoluto}$$

$$s = \sqrt[2]{\frac{6 \text{ x } 10^{-8}}{3}} = 1,4 \text{ x } 10^{-4}$$

$$d^{\text{relativo}}_{\text{média}} = \frac{0,0001}{0,1003} = 1 \text{ x} 10^{-3} \text{ x } 1000 = 1 \text{ parte por mil}$$

$$s_{\text{relativo}=} \frac{1,4 \text{ x } 10^{-4}}{0,1003} \text{x } 1000 = 1,4 \text{ partes por mil}$$

ou 0,1%

ou 0,14 %

$$\mu = 10{,}03 \pm 3{,}18 \times \frac{0{,}14}{2} = (10{,}03 \pm 0{,}22)\% \quad 95\% \text{ de confiança}$$

10,25 - 9,810

3,18 = parâmetro t de student para 95% de confiança

Exemplo:

Um indivíduo fez $\boxed{\text{quatro}}$ determinações de ferro em uma certa amostra e encontrou um valor médio de 31,40% e uma estimativa do desvio padrão, s, de 0,11%. Qual o intervalo em que deve estar a média da população, com um grau de confiança de 95%?

O valor correspondente a quatro determinações e um grau de confiança de 95%, e é igual a 3,18 (Tab. 1.2). Aplicando-se a equação de Student:

$$\mu = \overline{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}}$$

$$\mu = 31{,}40 \pm 3{,}18 \frac{0{,}11}{\sqrt{4}}$$

$$\mu = (31{,}40 \pm 0{,}17)\%.$$

Determina-se assim que a média da população, μ, deve estar entre os valores 31,23% e 31,57%, com um grau de confiança de 95%.

Teste Q - Rejeição de Resultados (10 amostras)

Tabela 1.4 – Valores críticos do quociente de rejeição Q, com 90% de confiança

Número de resultados (N)	Q 90%
2	–
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

% Cu: 15,42; 15,51; 15,52; 15,53; 15,68; 15,52; 15,56; 15,53; 15,54; 15,56.

% Cu: 15,42; 15,51; 15,52; 15,52; 15,53; 15,53; 15,54; 15,56; 15,56; 15,68.

Menor valor = 15,42 $\qquad$ $n = 10$

Faixa = 15,68 - 15,42 $\qquad$ $Q_{90\%} = 0,41$

$$Q = \frac{|15,42 - 15,51|}{15,68 - 15,42} = \frac{0,09}{0,26} = 0,35.$$

Maior valor = 15,68 $\qquad$ $n = 10$

Faixa = 15,68 - 15,42 $\qquad$ $Q_{90\%} = 0{,}41$

$$Q = \frac{|15{,}68 - 15{,}56|}{15{,}68 - 15{,}42} = \frac{0{,}12}{0{,}26} = 0{,}46.$$

Como $Q > Q_{90\%}$, o valor 15,68 é rejeitado.

Com os valores restantes, o menor valor é testado novamente

Menor valor = 15,42 $\qquad$ $n = 9$

Faixa = 15,56 - 15,42 $\qquad$ $Q_{90\%} = 0{,}44$

$$Q = \frac{|15{,}42 - 15{,}51|}{15{,}56 - 15{,}42} = \frac{0{,}09}{0{,}14} = 0{,}64.$$

Como $Q > Q_{90\%}$, o valor 15,42 é então rejeitado.

Testa-se então o maior valor, que agora é 15,56%. Como o seu valor mais próximo é 15,56, verifica-se que ele é aceito, porquanto $Q = 0$.

O menor valor da série (agora 15,51%) é então novamente testado.

Menor valor = 15,51 $\qquad n = 8$

Faixa = 15,56 - 15,51 $\qquad Q_{90\%} = 0{,}47$

$$Q = \frac{|15{,}51 - 15{,}52|}{15{,}56 - 15{,}51} = \frac{0{,}01}{0{,}05} = 0{,}2.$$