

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química



Disciplina

**QUIO94 - Introdução à Análise Química**  
**1º semestre 2013**

**ERRO E TRATAMENTO  
DE DADOS ANALÍTICOS**

**Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos**

*Download aulas: <http://www.ufjf.br/nupis/>*

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 parâmetros que são capazes de interpretar resultados com grande probabilidade de correção e de rejeitar resultados sem condição.

# Quais as causas de variação de um processo de medida?

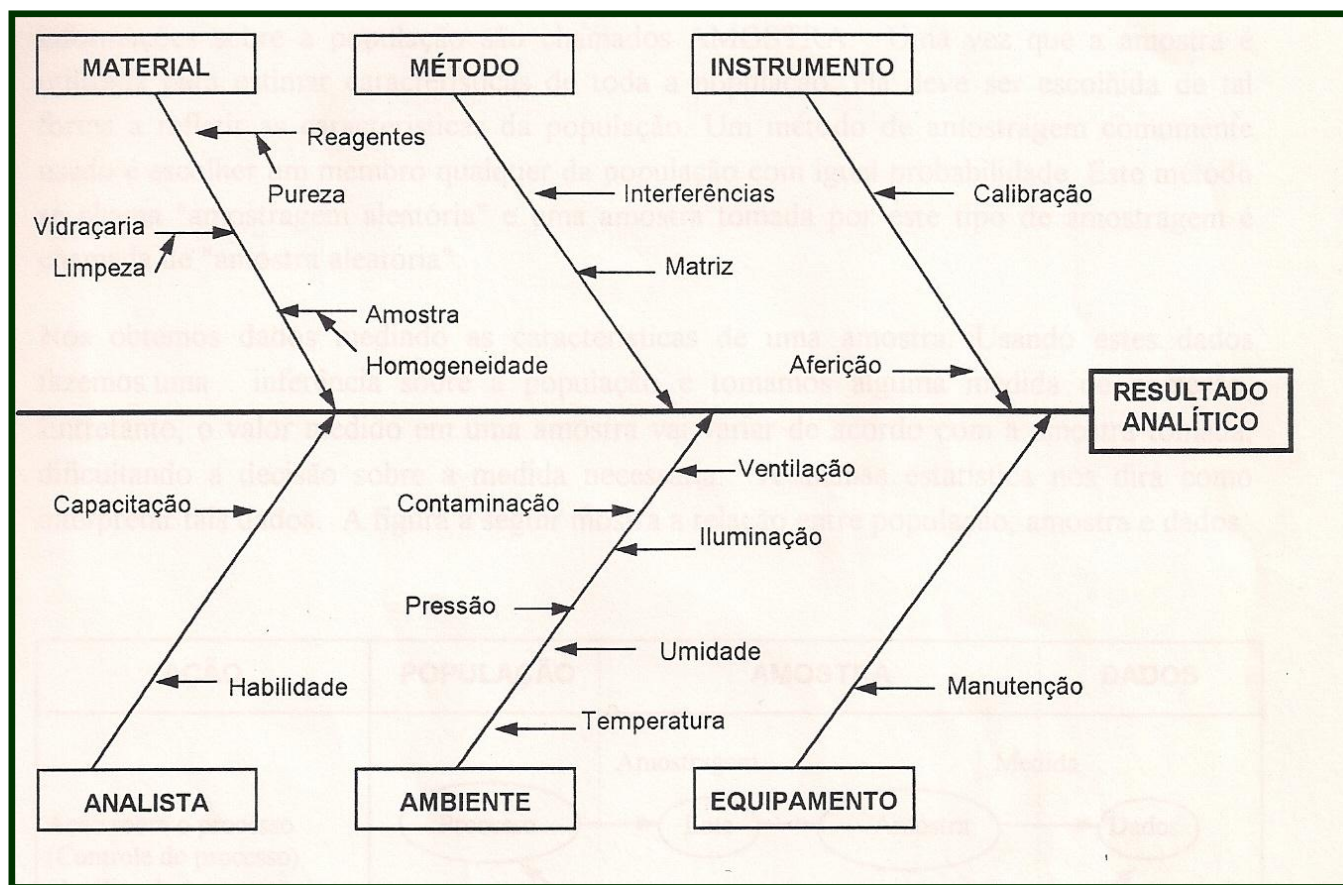


Diagrama de Causa e Efeito Para um Processo de Medida

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.

## COMO DEVO EXPRESSAR O RESULTADO FINAL?

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

a) Qual a incerteza da densidade calculada?

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

## 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

Pode ser obtido de duas formas: **Diretamente ou indiretamente**

# 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

Pode ser obtido de duas formas:

## ***Diretamente***

Ex 1. Determinação da massa de uma substância em uma balança.

Balança analítica com incerteza  $\pm 0,1$  mg:

0,0402 g de NaCl

1,0056 g de  $\text{CaCO}_3$

Ex 2. Medida do volume de uma solução com uma pipeta.

Pipeta volumétrica capacidade de 5mL (classe A) tem incerteza de  $\pm 0,01$  mL: 5,00 mL

Ex 3. Medida do volume de uma solução com uma bureta

Bureta capacidade 10 mL (classe A) tem incerteza de  $\pm 0,02$  mL: 8,00 mL

# 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

Pode ser obtido de duas formas:

## ***Diretamente***

Ex 1. Determinação da massa de uma substância em uma balança.

Balança analítica com incerteza  $\pm 0,1$  mg: 0,0402 g de NaCl; 1,0056 g de  $\text{CaCO}_3$

Ex 2. Medida do volume de uma solução com uma pipeta.

Pipeta volumétrica capacidade de 5mL (classe A) tem incerteza de  $\pm 0,01$  mL: 5,00 mL

Ex 3. Medida do volume de uma solução com uma bureta

Bureta capacidade 10 mL (classe A) tem incerteza de  $\pm 0,02$  mL: 8,00 mL

## ***Indiretamente***

A partir dos valores de outras grandezas medidas.

Ex 4. Cálculo da concentração de uma solução a partir da massa do soluto e do volume da solução. Solubilização de 0,0402 g de NaCl pesado em balança analítica em um balão volumétrico de 100 mL.

Ex 5. Cálculo da densidade do mineral.

## COMO DEVO EXPRESSAR O RESULTADO FINAL?

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

a) Qual a incerteza da densidade calculada?

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

*Propagação das incertezas*

$$d = \frac{4,635 (\pm 0,002) \text{ g}}{1,13 (\pm 0,05) \text{ mL}} = 4,1018 \text{ g/mL} = 4,1 (\pm 0,2) \text{ g/mL}$$

## PROPAGAÇÃO DAS INCERTEZAS

Error Propagation in Arithmetic Calculations		
Type of Calculation	Example*	Standard Deviation of $y$ †
Addition or subtraction	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$ (1)
Multiplication or division	$y = a \times b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$ (2)
Exponentiation	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a}\right)$ (3)
Logarithm	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a}$ (4)
Antilogarithm	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a$ (5)

\* $a$ ,  $b$ , and  $c$  are experimental variables with standard deviations of  $s_a$ ,  $s_b$ , and  $s_c$ , respectively

†These relationships are derived in Appendix 9. The values for  $s_y/y$  are absolute values if  $y$  is a negative number.



## COMO DEVO EXPRESSAR O RESULTADO FINAL?

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

a) Qual a incerteza da densidade calculada?

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

### *Propagação das incertezas*

$$d = \frac{4,635 (\pm 0,002) \text{ g}}{1,13 (\pm 0,05) \text{ mL}} = 4,1018 \text{ g/mL} = 4,1 (\pm 0,2) \text{ g/mL}$$

### *Regra dos algarismos significativos*

$$d = \frac{4,635 \text{ g}}{1,13 \text{ mL}} = 4,1018 \text{ g/mL} = 4,10 \text{ g/mL}$$

Zero é significativo

- a) entre dois algarismos significativos,
- b) depois da vírgula e a direita de outro dígito significativo.

Zero não é significativo depois da vírgula e a esquerda de um número significativo.

$6,302 \times 10^{-6}$   
0,000006302  $\Rightarrow$  4 algarismos significativos

# ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS EM ARITMÉTICA

## 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.

## Erros Sistemáticos & Erros Aleatórios

**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**.

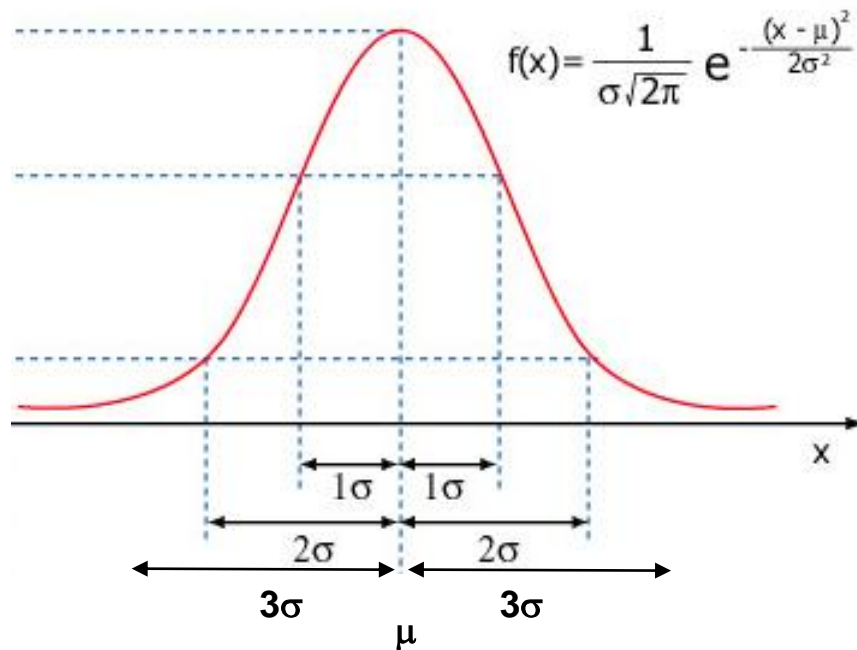
**Não podem ser corrigidos**

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.

A função do analista é obter um resultado tão próximo quanto possível do **“valor verdadeiro”** mediante a aplicação correta do procedimento analítico

# TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE ERROS ALEATÓRIOS

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



Na ausência de erros sistemáticos, a média da população ( $\mu$ ) é o valor verdadeiro para a quantidade medida.

$(\mu \pm 1\sigma)$ 68,3%	$(\mu \pm 2\sigma)$ 95,4%	$(\mu \pm 3\sigma)$ 99,7%
------------------------------	------------------------------	------------------------------

*Média da população ( $\mu$ ) e desvio-padrão da população ( $\sigma$ )*

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.

1. Valor médio ( $\bar{X}$ ) é a soma dos valores medidos dividida pelo número de medidas (n).

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

2. 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.

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

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

$$CV \% = \frac{s \cdot 100}{x}$$

$$DPR \% = \frac{s \cdot 100}{x}$$

4. Variância ( $S^2$ ): representa o quadrado do desvio-padrão

# PRECISÃO E EXATIDÃO

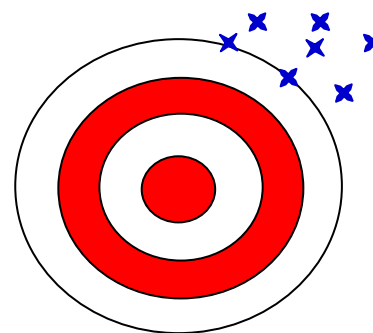
**EXATIDÃO** Refere-se a concordância da medida com um nível de referência ou valor conhecido (veracidade das medidas). Quanto menor o erro relativo, maior a exatidão

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

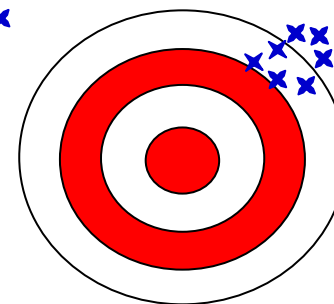
**PRECISÃO** Refere-se ao grau de concordância mútua entre as medidas individuais, ou seja, a reprodutibilidade da mediada. Quanto maior a dispersão dos valores menor a precisão.

$$\text{DPR} = \frac{S}{X} \quad \text{CV} = \frac{S \cdot 100}{X}$$

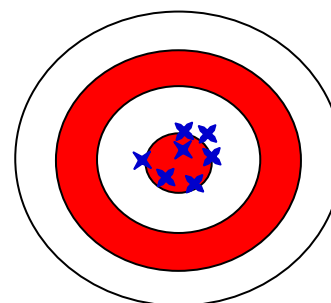
$$\text{DPR}(\%) = \frac{S \cdot 100}{X}$$



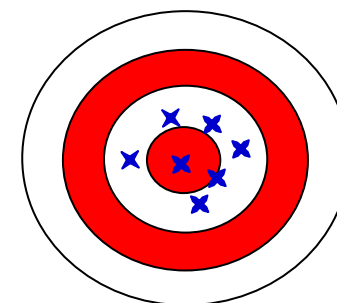
SEM PRECISÃO  
SEM EXATIDÃO



COM PRECISÃO  
SEM EXATIDÃO



COM PRECISÃO  
COM EXATIDÃO



SEM PRECISÃO COM  
EXATIDÃO

Ex 1: O carboidrato presente em uma planta foi determinado pela análise de 5 replicas da amostra, obtendo-se os seguintes resultados: 11,9; 13,0; 12,7; 12,5 e 12,6 mg/g.

# AVALIAÇÃO DE RESULTADOS

- 1) Confiabilidade dos Resultados.
- 2) Comparação dos Resultados com um valor verdadeiro ou com outros conjuntos de dados.



# CONFIABILIDADE DOS RESULTADOS

## 1.1 Rejeição de valores anômalos (*Outlines*):

- ▶ Erros Grosseiros podem ser rejeitados caso exista uma razão química ou instrumental que justifique a rejeição do resultado.
- ▶ Teste estatístico para rejeição ou manutenção de um resultado suspeito.

### Teste Q ou Teste de Dixon

Rejeita valores com base na amplitude das medidas

$$Q = \frac{|\text{Valor suspeito} - \text{Valor mais próximo}|}{|\text{Maior Valor} - \text{Menor valor}|}$$

Se **Q** calculado for maior que o **Q crítico**, então o valor questionado deve ser rejeitado.

“Testes estatísticos para a rejeição de valores anômalos devem ser usados com cautela quando aplicados a amostras que contenham poucos dados, ou seja, devem ser usados com bom senso.”

Ex 2: Os seguintes valores foram obtidos para análise de  $\text{NO}_3^-$  em amostras de água de rio: 0,403; 0,410; 0,401; 0,380; 0,400; 0,413; 0,408 mg/L.

**Tabela 1: Valores Críticos para rejeição , Q**

Número de observações	Q crit (Rejeitar se $Q > Q \text{ crit}$ )		
	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

Fonte: Skoog, West, Holler. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6<sup>a</sup> ed, 1992

## 1.2 Intervalo de Confiança:

Com um número limitado de medidas, não podemos encontrar a média de população real ( $\mu$ ) ou o desvio-padrão verdadeiro ( $\sigma$ ).

Podemos determinar a média da amostra ( $\bar{x}$ ) e o desvio-padrão da amostra ( $s$ ).

O intervalo de confiança é uma expressão condicionante de que a média real ( $\mu$ ), provavelmente tem uma posição dentro de certa distância da média medida ( $\bar{x}$ ).

É possível calcular o intervalo de confiança para estimar o valor no qual se espera encontrar a média.

$$\mu = \left( \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \right)$$

$t$  = parâmetro t-Student  
depende do grau de liberdade ( $GL = n-1$ )

Ex 3: Os seguintes valores foram obtidos para análise de  $\text{NO}_3^-$  em amostras de água de um rio: 11,9; 13,0; 12,7; 12,5; 12,6; 15,0 mg/g.

**Tabela 2: Valores de t-student**

<b>Grau de Liberdade</b>	<b>80 %</b>	<b>90 %</b>	<b>95 %</b>	<b>99 %</b>	<b>99,9 %</b>
1	3,8	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,8	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
$\infty$	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

# COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

A comparação entre os valores obtidos a partir de resultados e o valor verdadeiro ou conjunto de outros dados, possibilita determinar se o procedimento foi mais exato ou preciso, ou ambos, ou se é superior a outro modelo.

## 1) Comparação de Variância (Teste F Sndecor)

## 2) Comparação de Médias (Teste t)

2.1 Comparação de um resultado obtido com um Valor Conhecido.

2.2 Comparação de Médias Repetidas: n medidas obtidas por métodos diferentes ou analistas diferentes.

a. Quando as **variância** ou **desvios-padrão** populacionais **não diferem**.

b. Quando as **variância** ou **desvios-padrão** populacionais **diferem**.

## 1) COMPARAÇÃO DE VARIÂNCIAS - TESTE F SNDECOR

É possível verificar se as variâncias ( $S^2$ ) das populações a que pertencem estas amostras podem se consideradas iguais com nível de confiança desejado.

$$F = \frac{(S_1)^2}{(S_2)^2} \quad \text{Sendo } S_1 > S_2 \quad (F > 1)$$

$$GL = n-1$$

Se **F** calculado for menor que o **F crítico**, aceita-se a a igualdade das variâncias.  
 Se **F** calculado for maior que o **F crítico**, rejeita-se a igualdade das variâncias.

Ex 4: O desvio padrão de um conjunto de dados de 11 determinações foi  $S_a = 0,210$  e desvio padrão de outras 13 determinações foi  $S_b = 0,641$ . Há alguma diferença significativa entre as precisões destes dois conjuntos de resultados?

$$F = (0,641)^2 / (0,210)^2 = 9,32$$

<b>Confiabilidade</b>	95%	99%
<b>F crítico</b>	2,91	4,71

**Tabela 3: Valores F no nível 5 % de probabilidade (95% de confiança)**

Grau de liberdade (denominador)	Grau de liberdade (numerador)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	$\infty$
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	2,12	1,84
$\infty$	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,57	1,00

Fonte: Skoog, West, Holler. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6<sup>a</sup> ed, 1992

## 2) COMPARAÇÃO DE MÉDIAS

### 2.1) TESTE *t* de *Student* (Dados independentes)

Comparação de um resultado obtido com um **Valor Conhecido** ou **Verdadeiro ( $\mu$ )**

$$t = \frac{\left\| \bar{X} - \mu \right\| \times \sqrt{n}}{S}$$

$$GL = n - 1$$

Ex: O valor médio de 12 determinações do teor de cobre em uma amostra foi 8,37% (m/m) e o desvio-padrão foi 0,17% (m/m). Sendo o valor conhecido 7,91%, verifique se este resultado obtido na análise difere ou não significativamente do valor conhecido.

$$t = [(8,37 - 7,91) \cdot \sqrt{12}] / 0,17 = 9,4$$

<b>confiabilidade</b>	90 %	95%	99%
<b>t crítico</b>	1,80	2,20	3,11

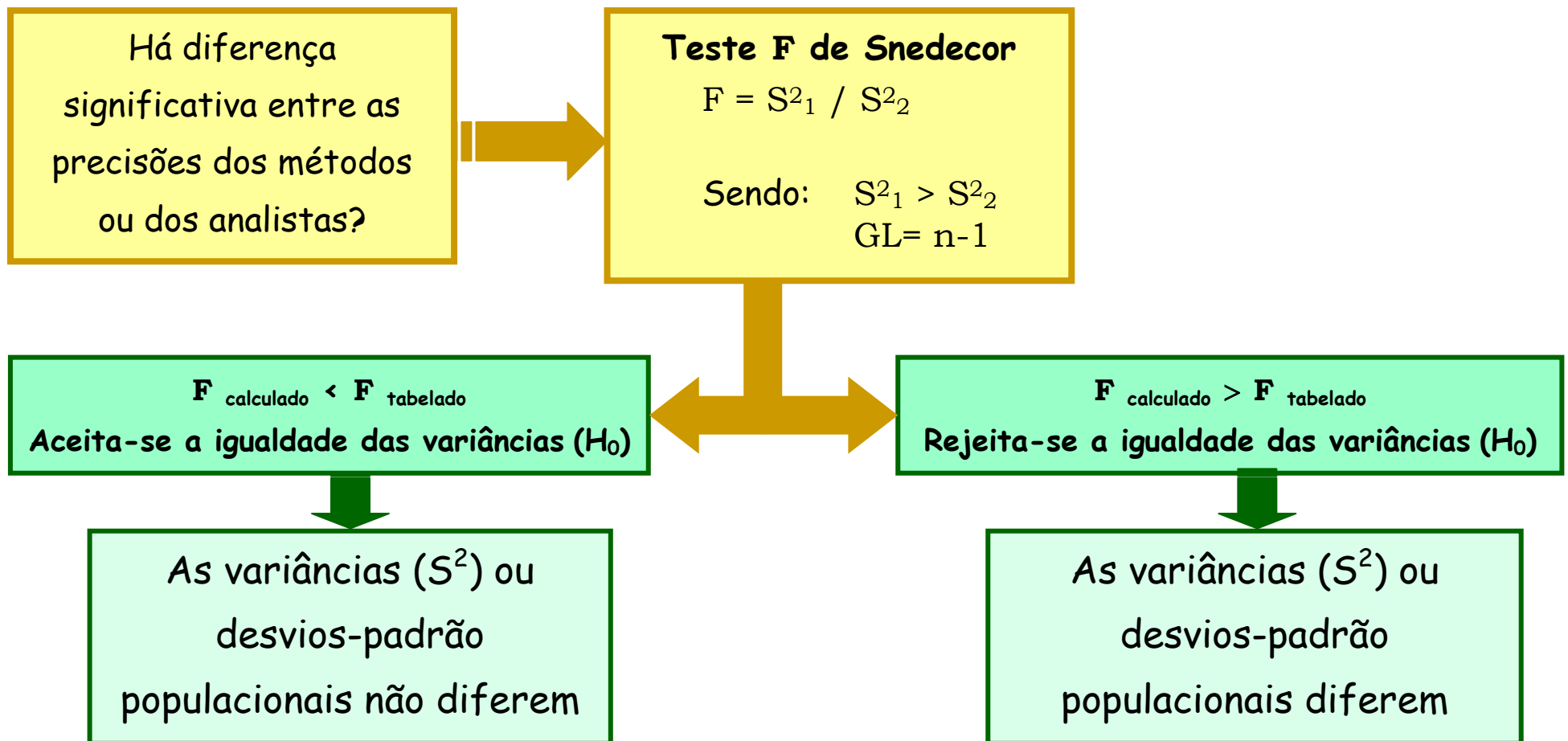
Se *t* calculado for menor que o **t crítico**, aceita-se a igualdade dos resultados.  
Se *t* calculado for maior que o **t crítico**, rejeita-se a igualdade dos resultados.



## 2.2) COMPARAÇÃO DE MÉDIAS REPETIDAS

Medi-se uma quantidade  $n$  vezes por dois **métodos diferentes** ou **analistas diferentes** que fornecem duas respostas diferentes, com desvios-padrão distintos e nenhum valor conhecido ou de referência.

Os dois resultados concordam entre si "dentro do erro experimental" ou eles discordam?



a) Quando as **variâncias ( $S^2$ )** ou **desvios-padrão populacionais não diferem**

Cálculo de t

$$t = \frac{(\bar{X}_a - \bar{X}_b)}{Sp \sqrt{\left(\frac{1}{na}\right) + \left(\frac{1}{nb}\right)}}$$

Cálculo do grau de liberdade  $t = \frac{(\bar{X}_a - \bar{X}_b)}{Sp \sqrt{\left(\frac{GL}{na}\right) + \left(\frac{1}{nb}\right)}}$

$$GL = na + nb - 2$$

Cálculo do Desvio-padrão agrupado

$$Sp = \sqrt{\frac{(na - 1)Sa^2 + (nb - 1)Sb^2}{na + nb - 2}}$$

a) Quando as **variâncias** ou **desvios-padrão populacionais** diferem

Cálculo de  $t$

$$t = \frac{(\bar{X}_a - \bar{X}_b)}{\sqrt{\left(\frac{S^2_a}{na}\right) + \left(\frac{S^2_b}{nb}\right)}}$$

Cálculo do grau de liberdade (GL)

$$GL = \left[ \frac{(W_a + W_b)^2}{\left(\frac{W_a^2}{na - 1}\right) + \left(\frac{W_b^2}{nb - 1}\right)} \right]$$

*Sendo*  $W = \frac{S^2}{n}$

# TESTE DE HIPÓTESES

*Ex: Média, sendo  $\sigma$  desconhecido:*

1) Estabelecimento das hipóteses estatísticas:

$$H_0: \mu_A = \mu_0 \quad (H_0 = \text{hipótese nula})$$
$$H_1: \mu_A \neq \mu_0 \quad (H_1 = \text{hipótese alternativa})$$

2) Escolha do nível de significância:

*95% de confiabilidade ( $\alpha = 0,05$ )*

3) Determinação do valor crítico do teste:

*Grau de liberdade  $GL = n-1$*

4) Determinação do valor calculado do teste:

$$t = \frac{\left| \bar{X} - \mu \right| \times \sqrt{n}}{S}$$

5) Decisão:

*Se  $t$  calculado for menor que o  $t$  crítico, aceita-se  $H_0$   
Se  $t$  calculado for maior que o  $t$  crítico, rejeita-se  $H_0$*

6) Conclusão