Química Analítica IV

1° semestre 2012

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

ERRO E TRATAMENTO DE DADOS ANALÍTICOS

Todas as medidas físicas possuem um 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.

Quais as causas de variação de um processo de medida?

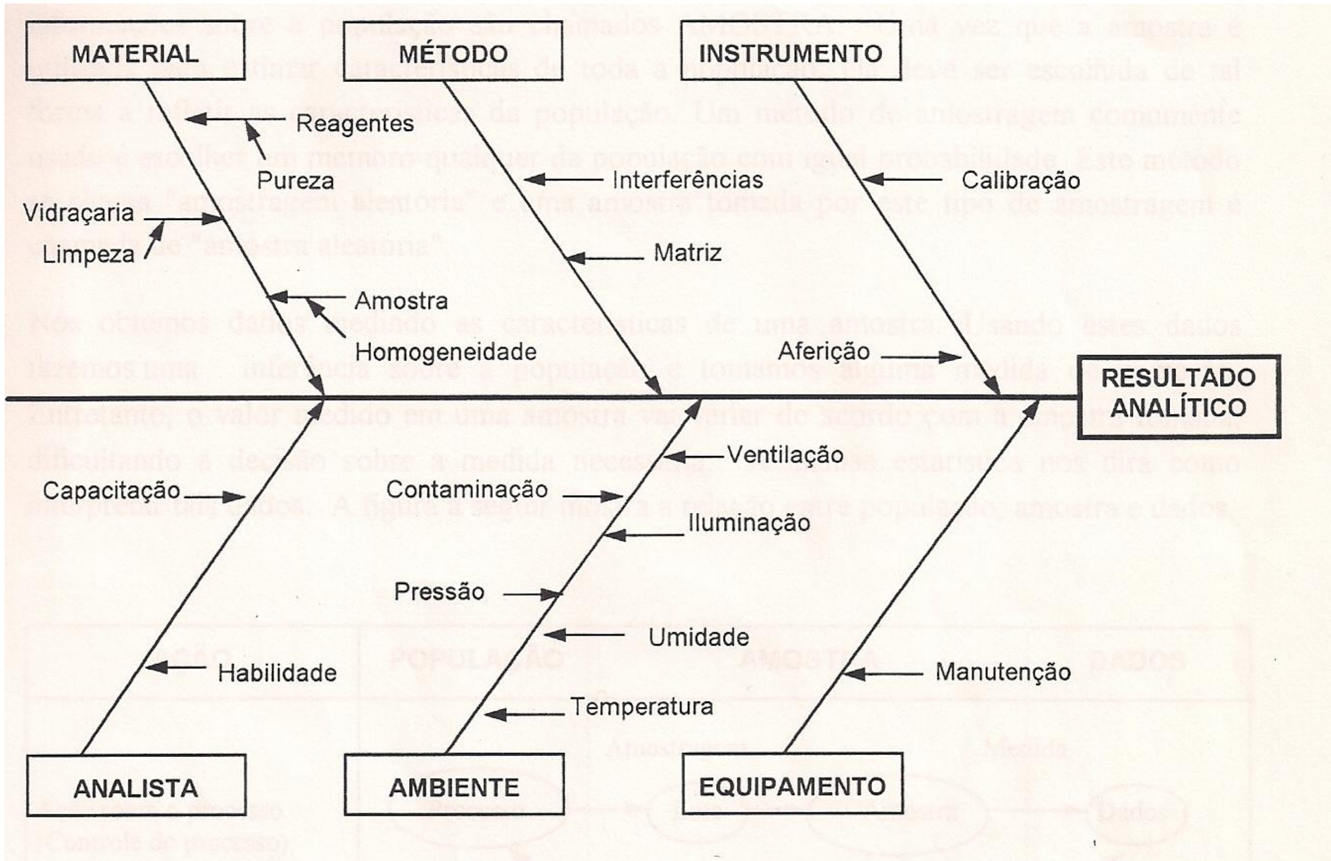


Diagrama de Causa e Efeito Para um Processo de Medida

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 (± 0,002) g e um volume de 1,13 (± 0,05) mL?

a) Qual a incerteza da densidade calculada?
b) Quantos algarismos significativos devem ser usados para expressar a densidade?

COMO DEVO EXPRESSAR O RESULTADO FINAL?

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

Propagação das incertezas

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

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	$y = a \times b/c$	$\dfrac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\dfrac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\dfrac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\dfrac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Exponentiation	$y = a^x$	$\dfrac{s_y}{y} = x\left(\dfrac{s_a}{a}\right)$	(3)
Logarithm	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434\,\dfrac{s_a}{a}$	(4)
Antilogarithm	$y = \text{antilog}_{10}\, a$	$\dfrac{s_y}{y} = 2.303\, s_a$	(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.

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

COMO DEVO EXPRESSAR O RESULTADO FINAL?

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

Propagação das incertezas

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

Regra dos algarismos significativos

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

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:

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. Determinação da massa de uma substância em uma balança.

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

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. Determinação da massa de uma substância em uma balança.

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

Indiretamente

A partir dos valores de outras grandezas medidas.

Ex. Cálculo da concentração de uma solução a partir da massa do soluto e do volume da solução.

Ex. Cálculo da densidade do mineral.

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. Determinação da massa de uma substância em uma balança.

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

Indiretamente

A partir dos valores de outras grandezas medidas.

Ex. Cálculo da concentração de uma solução a partir da massa do soluto e do volume da solução.

Ex. Cálculo da densidade do mineral.

Exemplo:

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

Zero é significativo
a) entre dois algarismos significativos,
b) depois da vírgula e a direita de outro digito significativo.

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

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 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

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**.

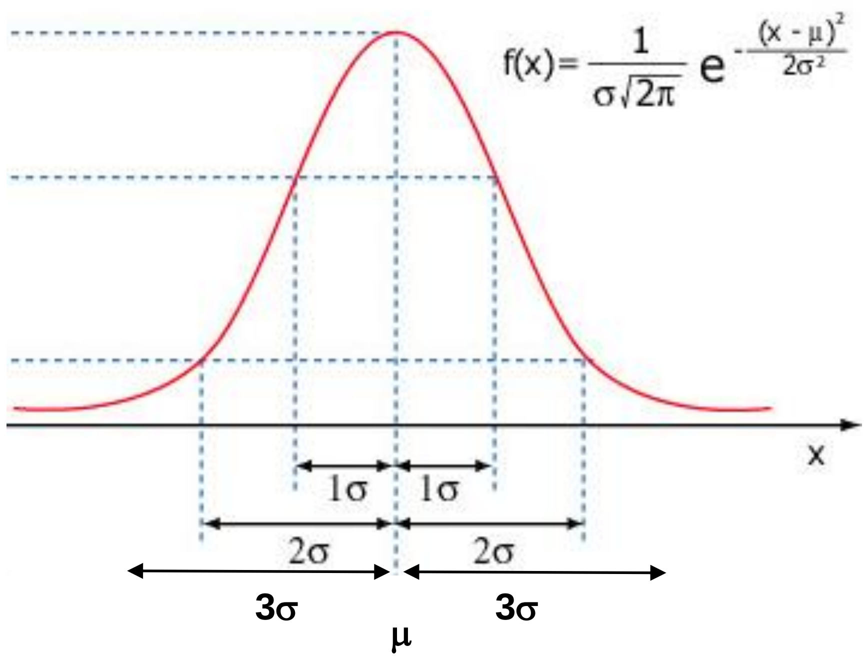
Não podem ser corrigidos

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 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.

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

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

A **média da amostra** ($\bar{X}$) é a **estimativa da média da população** (μ). A diferença entre $\bar{X}$ e μ diminui a medida que aumenta o número de medidas (replicatas) que perfazem a amostra estatística.

Diferença torna-se desprezível quando n atinge valores entre 20 a 30.

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

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

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

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.

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

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

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

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.

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

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

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

4. Variança (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

$$Erro\ relativo = \frac{(Valor_{\ medido} - valor_{\ referência})}{(valor_{\ referência})} \cdot 100$$

.

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 valores menor a precisão.

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

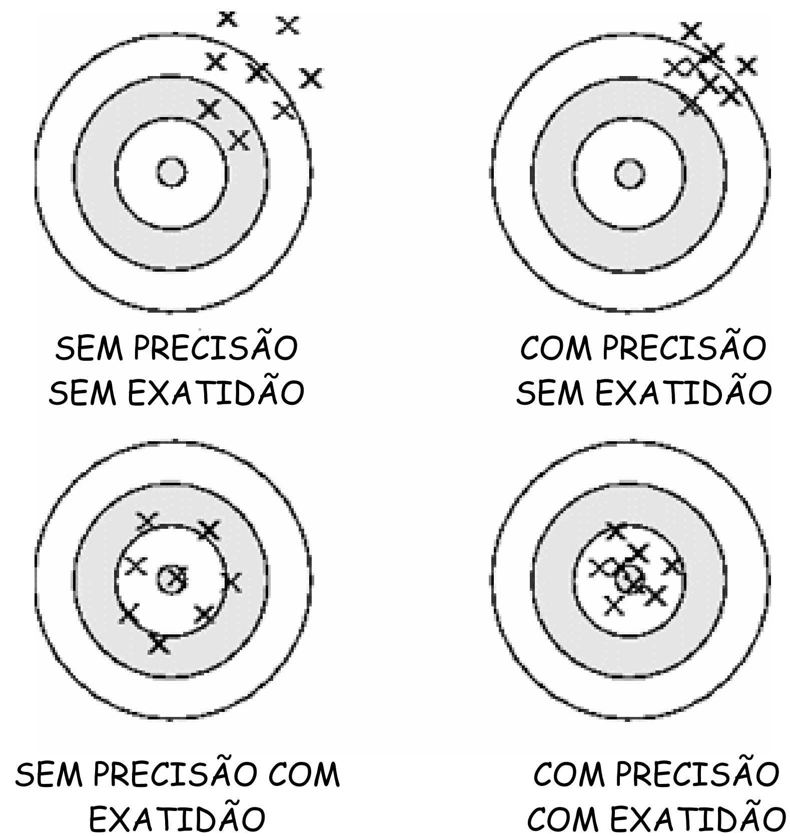
PRECISÃO E EXATIDÃO

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

$$Erro\ relativo = \frac{(Valor_{medido} - valor_{referência})\cdot 100}{(valor_{referência})}$$

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.

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



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

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

Se **Q** calculado for maior que o **Q critico,** 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 seguinte valores foram obtidos para análise de 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 >Qcrit.**		
	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, 6ª ed, 1992

1.2 Intervalo de Confiança:

Com um número limitado de medidas, não podemos encontrar a média de população real (μ) ou o desvio-padrão verdadeiro (σ).

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 (μ), 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.

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

t = parâmetro t-Student

depende do grau de liberdade (GL = n-1)

Ex 3:. Os seguinte valores foram obtidos para análise de NO_3^- em amostras de água de rio: 11,9; 13,0; 12,7; 12,5; 12,6; 15,0 mg/g.

Tabela 2: Valores de t-studente

Grau de Liberdade	80 %	90 %	95 %	99 %	99,9 %
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
$\propto$	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

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

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 Varianças (**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 **varianças** ou **desvios-padrão populacionais não diferem**.

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

2.3 Comparação de diferenças individuais (**t- empararelhado**)

1) COMPARAÇÃO DE VARIANÇAS - TESTE F SNDECOR

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

$$\mathbf{F} = \frac{(S_1)^2}{(S_2)^2}$$

Sendo **$S_1 > S_2$** **(F > 1)**

GL = n-1

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

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

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

Confiabilidade	95%	99%
F critico	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**	**$\propto$**
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
$\propto$	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, 6ª 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 (μ)**

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

$$GL = n - 1$$

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.

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

confiabilidade	90 %	95%	99%
***t* critico**	1,80	2,20	3,11

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

Se ***t*** calculado for maior que o ***t* critico**, 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?

Há diferença significativa entre as precisões dos métodos ou dos analistas?

Teste F de Snedecor

$F = S^2_1 / S^2_2$

Sendo: $S^2_1 > S^2_2$

$GL = n-1$

$F_{calculado} < F_{tabelado}$

Aceita-se a igualdade das varianças (H_0)

As varianças (S^2) ou desvios-padrão populacionais não diferem

$F_{calculado} > F_{tabelado}$

Rejeita-se a igualdade das varianças (H_0)

As varianças (S^2) ou desvios-padrão populacionais diferem

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

Cálculo de t

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

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

Cálculo do grau de liberdade (GL)

$$GL = na + nb - 2$$

Cálculo do Desvio-padrão agrupado

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

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

Cálculo de t

$$t = \frac{\left(\overline{X}a - \overline{X}b\right)}{\sqrt{\left(\frac{S^2a}{na}\right) + \left(\frac{S^2a}{nb}\right)}}$$

Cálculo do grau de liberdade (GL)

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

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

TESTE DE HIPÓTESES

Ex: Média, sendo σ desconhecido:

1) Estabelecimento das hipóteses estatísticas:

H_0: $\mu_A = \mu_0$ **(H_0 = hipótese nula)**
H_1: $\mu_A \neq \mu_0$ **(H_1 = hipótese alternativa)**

2) Escolha do nível de significância:

95% de confiabilidade (α = 0,05)

3) Determinação do valor crítico do teste:

Grau de liberdade GL = n-1

4) Determinação do valor calculado do teste:

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

5) Decisão:

Se ***t*** calculado for menor que o ***t* critico**, aceita-se $\mathbf{H_0}$
Se ***t*** calculado for maior que o ***t* critico**, rejeita-se $\mathbf{H_0}$

6) Conclusão