

Validação de modelos de calibração multivariada através do sinal analítico líquido e do cálculo de ANOVA.

Wérickson Fortunato de Carvalho Rocha* ¹ (PG), Marcos Fernando Franco² (IC), Ronei Jesus Poppi¹ (PQ) werickson03@yahoo.com.br

¹LAQQA- Laboratório de Quimiometria em Química Analítica Instituto de Química – UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: Validação, Carbamazepina e NAS

Introdução

Neste trabalho pretende-se apresentar um procedimento que pode ser utilizado para representação e validação de modelos de Calibração Multivariada, construídos pelo método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) em uma forma pseudo-univariada para a determinação de Carbamazepina em medicamento genérico, construído com base em dados de refletância difusa na região do infravermelho próximo.

Para a transformação do modelo PLS para forma pseudo-univariada foi utilizado o cálculo do sinal analítico líquido (do inglês "Net Analyte Signal" [NAS]). Esse é definido para uma espécie de interesse k , como sendo a parte do sinal instrumental que é ortogonal às contribuições de outros possíveis constituintes presentes na amostra.

Resultados e Discussão

Na figura 1, abaixo, é mostrada a relação linear entre a massa de Carbamazepina presente no medicamento e o escalar NAS. Através dessa figura foi possível calcular um modelo pseudo-univariado e validá-lo através da tabela de ANOVA.

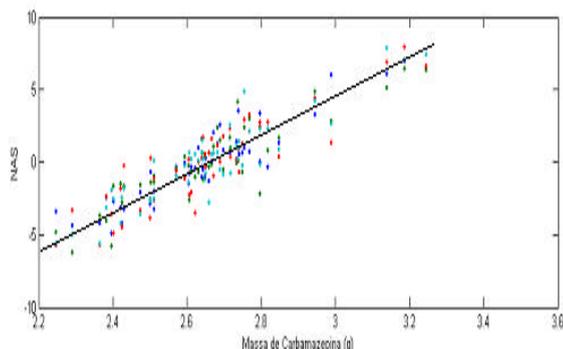


Figura 1 :NAS vs. massa de Carbamazepina

Pela análise da tabela 1, nota-se que a razão entre a média quadrática de regressão e a média quadrática dos resíduos é maior que o valor para o teste F com 95% de confiança. Logo, a regressão é considerada significativa. Em relação à previsão, a regressão também é válida para determinação de

Carbamazepina. Isso ocorre porque o valor dessa razão é maior que dez vezes o resultado do teste F. Então, de acordo com Box e Wetz¹, a previsão pode ser considerada válida. No que se refere à falta de ajuste do modelo, foi realizado outro teste F com o nível de 95%. Como o valor da razão entre a média quadrática devida à falta de ajuste e a média quadrática devida ao erro puro é menor que o valor tabelado para o teste F com 95% de confiança, esse modelo é considerado válido para determinação de Carbamazepina.

Tabela 1. Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, para as amostras de Carbamazepina

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de G.L	Média Quadrática
Regressão	468,4224	1	468,4224
Resíduos	72,8813	198	0,3681
Falta de Ajuste	725,1774	48	15,1079
Erro puro	816,9551	150	16,3391

* G.L.(Grau de liberdade)

Conclusões

Foi possível, através do NAS, transformar o modelo de calibração multivariada em modelo pseudo-univariado. Dessa forma, esse modelo foi validado através da tabela de ANOVA, a partir do que conclui-se que o modelo não possui falta de ajuste e que a regressão é significativa. Logo, esse modelo pode ser considerado eficaz tanto para a calibração como para a previsão do princípio ativo.

Referência

¹Box, G. E. P. e Wetz, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin Technical Report 9, 1973.