

Utilização do MMQPA, para ajuste de Curvas de Calibração de metais presentes em amostras de leite materno, analisadas por ICP-MS.

Rosilene S. Nascimento¹ (PG)*, Waldomiro B. Neto¹ (PG), Welington F. de Magalhães¹ (PQ), José Bento B. Silva¹ (PQ).

¹Departamento de Química – UFMG – Av. Antônio Carlos – 6627 – Pampulha – Belo Horizonte – MG – 31270-901 30160-030

*e-mail: rosilenequimica@yahoo.com.br

Palavras Chave: MMQO, MMQP, limites de confiança e de previsão, incertezas.

Introdução

O método de regressão mais comumente utilizado em calibração instrumental é o Método dos Mínimos Quadrados – MMQ. Existem dois tipos básicos de MMQ, que são o MMQO – Método dos Mínimos Quadrados Ordinário – e o MMQP – Método dos Mínimos Quadrados Ponderado. Cada um dos dois tipos de MMQ pode ser dividido em dois casos:

- MMQO com variância comum $s^2(y_i) = s^2$ conhecida
- MMQO com variância comum $s^2(y_i) = s^2$ desconhecida e estimada a partir do desvio padrão do ajuste ou residual s^2 .
- MMQP com variâncias $s^2(y_i)$ conhecidas, que chamamos de MMQP Absoluto – MMQPA.
- MMQP com variâncias $s^2(y_i)$ desconhecidas, mas com relação entre elas conhecidas, que chamamos de MMQP Relativo – MMQPR.

Resultados e Discussão

Foi determinado Ba, Ag, As, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, V, Se, Cr, Fe e Zn em leite em pó certificado, por ICP-MS (ELAN 9000, Perkin Elmer), utilizando CFA-C como reagente. Através do comportamento das variâncias das respostas instrumentais (Fig.1), observamos um comportamento heterocedástico (variâncias diferentes), e, por isso, utilizamos o MMQPA para realizar a regressão linear. O uso do MMQO, quando da presença de heterocedasticidade, causa erro sistemático proporcional a concentração do analito e erro na estimação de sua incerteza, levando à perda de rastreabilidade do resultado da medição¹.

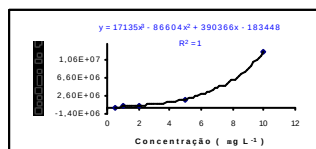


Figura 1. Incerteza da resposta instrumental para o metal ⁵¹V.

No MMQPA, utilizamos o cálculo matricial para encontrar o vetor B dos parâmetros ajustados para a curva de calibração²:

$$B = J^t V_y^{-1} J \quad P = B^{-1} J^t V_y^{-1} Y$$

onde V_y^{-1} é a matriz das variâncias e covariâncias das respostas instrumentais, J é a matriz de

planejamento e Y é a matriz das respostas instrumentais. Para avaliar a qualidade do ajuste da regressão, feita pelo MMQPA, utilizamos resíduos padronizados ou reduzidos d_i/s_i e o valor de chi-quadrado reduzido (c_{red}^2), sendo que, ambos devem ter, em módulo, valores em torno de 1, para um bom ajuste, como mostra a (Fig.2).

Para mostrar como varia a confiabilidade na curva de calibração e a precisão do resultado na concentração do analito, construímos curvas de limite de confiança do ajuste, CLCA, e curvas de limite de previsão, CLP, respectivamente tracejado e pontilhado na (Fig. 3).

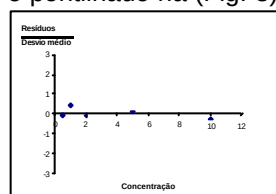
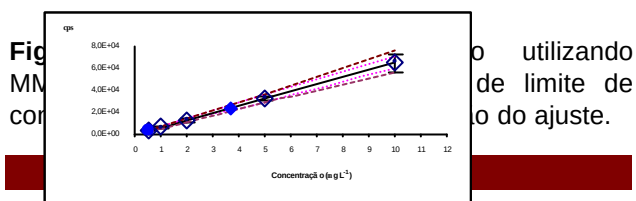


Figura 2. Avaliação da qualidade do ajuste, da regressão feita pelo MMQPA, para o metal ⁵¹V.



Concluímos que, o MMQPA mostrou-se adequado para o ajuste da regressão, sendo que, para a maioria dos metais estudados, o c_{red}^2 e os resíduos padronizados estiveram em torno de 1; assim, se utilizássemos o MMQO, estaríamos embutindo um erro sistemático no processo de calibração.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e Bolsa.

¹Magalhães, W. F., *Apostila do Curso de Metrologia Química I e II*.

²Hamilton, W. C., "Statistics in Physical Science: Estimation, Hypothesis Testing and Least Squares", The Ronald Press Company, NY, 1964.

