Anexo 6

Método dos Mínimos Quadrados [179]

A forma algébrica da equação de uma recta é dada por:

$$y = a + bx$$

Onde:

b Declive da recta
a Ordenada na origem
x Valores individuais de concentração conhecida na solução padrão

Esta recta é formada por um conjunto de pares ordenados e independentes, (x_1, y_1); …; (x_n, y_n) onde n é o número de pontos da recta. A média dos valores de x (concentração dos padrões utilizados) representa-se por $\bar{x}$ e a média dos valores de y (sinal instrumental) representa-se por $\bar{y}$, e a posição $\left(\bar{x}, \bar{y}\right)$ é designada por centróide.

O cálculo do coeficiente de correlação, R, pode ser usado como um dos parâmetros para avaliar uma calibração analítica:

$$R = \frac{\sum_i \left\{ \left(x_i - \bar{x}\right)\left(y_i - \bar{y}\right) \right\}}{\sqrt{\left[\left\{ \sum_i \left(x_i - \bar{x}\right)^2 \right\} \left\{ \sum_i \left(y_i - \bar{y}\right)^2 \right\} \right]}}$$

As curvas de calibração devem apresentar valores de coeficiente de correlação superiores a 0,995, no entanto quanto mais próximo do valor de 1 (correlação positiva) ou de -1 (correlação negativa) estiver este coeficiente maior será a qualidade dos resultados. Para o cálculo do coeficiente de correlação é necessário ter em conta algumas precauções para que não se cometam erros de interpretação, pois um bom coeficiente correlação não é sinónimo da existência de uma relação linear. Assume-se ainda que todos os erros associados aos valores de x são desprezáveis face aos valores de y.

O coeficiente de determinação da recta (R^2) é dado pelo quadrado do coeficiente de correlação.

Neste método demonstra-se que os coeficientes a e b da recta de regressão de y em x, são dados por:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left[\left(x_i - \bar{x}\right)\left(y_i - \bar{y}\right)\right]}{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Onde:

x Valores individuais de concentração conhecida na solução padrão

y Valores individuais do sinal instrumental

$\bar{x}$ Média dos valores de x (concentração dos padrões utilizados)

$\bar{y}$ Média dos valores de y (sinal instrumental)

Os coeficientes a e b dão uma estimativa verdadeira da função que é limitada pela dispersão inevitável do método. A precisão da estimativa é quantificada pelo desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da recta de regressão:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left[y_i - \left(a + bx_i\right)\right]^2}{N-2}}$$

Este desvio padrão exprime a dispersão dos valores do sinal em torno da curva de calibração. Os desvios padrão de declive, Sb, e da ordenada da origem, Sa, são dados por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}}$$

$$S_a = S_{y/x}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^{\,2}}{N\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \bar{x}\right)^2}}$$

e podem ser usados para calcular os limites de confiança de a e b:

$$b \pm tS_b \qquad\qquad a \pm tS_a$$

sendo *t* o valor da variável de *Student* para o nível de confiança desejado de (n-2) graus de liberdade.

Cálculo da concentração

Após ter determinado o declive e a ordenada na origem de uma recta de regressão, pode-se calcular o valor de x correspondente a um valor médio de y. A concentração de uma amostra por interpolação da curva de calibração é calculada pela seguinte equação:

$$x_i = \frac{y_i - a}{b}$$

Desvio Padrão do método (S_m)

Este parâmetro permite ao analista verificar a qualidade do seu trabalho:

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{b}$$

Coeficiente de variação do método (CV_m)

Este parâmetro permite comparar diferentes calibrações e métodos analíticos e é expresso pela equação (em %):

$$CV_m = \frac{S_m}{\bar{x}} \times 100$$