

Anexo 10

Teste de Mandel ou Teste de Fisher/Snedecor [58, 179, 186]

A linearidade pode ser avaliada através de um modo estatístico, de acordo com a norma ISO 8466-1, pelo teste de Fisher/Snedecor ou teste de Mandel.

A partir do conjunto de resultados obtidos (sinal instrumental vs concentração), conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear (ISO 8466-1) e a função de calibração não-linear (ISO 8466-2), bem como os respectivos desvios padrão residuais, $S_{y/x}$ e S_{y2} , do seguinte modo:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2}{N-2}}$$

$$S_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_{i2})^2}{N-3}}$$

Em que:

- N Número de padrões de calibração
- y_i Sinal obtido para um padrão de determinada concentração
- \bar{y}_i Sinal estimado pela função de calibração linear para um padrão da mesma concentração
- \bar{y}_{i2} Sinal estimado pela função de calibração polinomial do segundo grau para um padrão da mesma concentração

Calcula-se a diferença de variâncias (DS^2) através da seguinte equação:

$$DS^2 = (N-2) \times s_{y/x}^2 - (N-3) \times s_{y2}^2$$

Obtém-se o valor teste, VT :

$$VT = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

O valor teste (VT) é comparado com o valor tabelado da distribuição F de Fisher/Snedecor, para um grau de confiança de 95%.

Crerios de Decis3o:

- a) Se $VT \leq F$: a funç3o de calibraç3o polinomial n3o conduz a um ajustamento significativamente melhor, e por isso, a funç3o de calibraç3o 3 linear.
- b) Se $VT > F$: a funç3o de calibraç3o 3 n3o linear e por isso a gama de trabalho deve ser reduzida tanto quanto poss3vel de forma a cumprir a alternativa a). Caso n3o seja poss3vel, dever3 ser utilizada uma funç3o de calibraç3o n3o linear.