

IME - USP

Calibração Linear

Aluna: Karen Elisa do Vale Nogueira

Pesquisadora: Márcia D'Elia Branco

1) Introdução

A calibração geralmente está associada a comparação de instrumentos de medição. Um instrumento bastante preciso e de alto custo (instrumento A) e outro de baixo custo e menor precisão (instrumento B). Entenda-se por custo não apenas o valor monetário, mas também um possível custo operacional. Nosso principal objetivo é utilizar as medidas obtidas pelo instrumento B, para estimar as medidas que seriam obtidas pelo instrumento A. Para tal, um planejamento é feito em duas etapas.

Etapla 1: Uma amostra de tamanho n contendo medições dos dois instrumentos é avaliada e uma curva de calibração é traçada.

Etapla 2: Novos valores de medições do instrumento B são observados.

No presente trabalho, estudamos o modelo estatístico associado ao problema de calibração descrito acima, através de um conjunto de dados apresentado em Aitchison, J. e Dunsmore, I.R. (1975). Na etapa 1, desenvolvemos o estudo de ajuste da reta de regressão. Para a etapa 2, dois estimadores pontuais são considerados, o estimador clássico e o estimador inverso, supondo linearidade para a curva de calibração e normalidade para os erros. Comparamos estes estimadores e construímos os seus respectivos intervalos de confiança. Finalmente, analisamos um conjunto de dados reais obtidos no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), objetivando estimar a concentração de elementos químicos em meio aquoso baseados em medidas de intensidade.

2) Procedimento

A fim de ilustrar e facilitar a compreensão do problema de calibração linear, desenvolvemos o nosso estudo baseados em um exemplo de medição do volume de água contido em amostras de solo.

Para obtermos a porcentagem de água contida em uma amostra de solo dois métodos são úteis:

- ♦ Método do laboratório = Executado no laboratório, é muito preciso, porém, caro e demorado.
- ♦ Método local = Executado no local, é muito rápido e barato, porém, pouco preciso.

A intenção é utilizar o método local para estimar as medidas que seriam obtidas pelo método do laboratório.

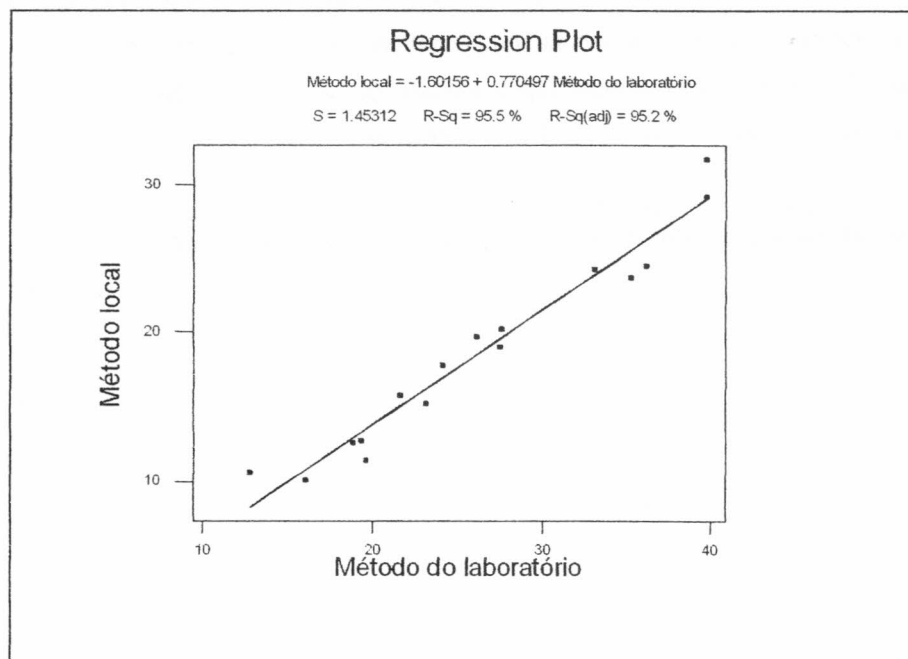
Na etapa 1 do experimento, dezesseis amostras de solo são analisadas e obtidas as porcentagens de água utilizando cada um dos métodos. Esta informação se encontra na tabela e gráfico a seguir:

•Tabela 1: Porcentagem de água das 16 amostras de solo determinada pelos dois métodos

Amostra	Método do laboratório	Método local
1	35.3	23.7
2	27.6	20.2
3	36.2	24.5
4	21.6	15.8
5	39.8	29.2
6	24.1	17.8
7	16.1	10.1
8	27.5	19.0
9	33.1	24.3
10	12.8	10.6
11	23.1	15.2
12	19.6	11.4
13	26.1	19.7
14	19.3	12.7
15	18.8	12.6
16	39.8	31.8

Considere x_i e y_i ($i = 1, 2, \dots, 16$) medidas de porcentagem de água utilizando o método do laboratório e o método local, respectivamente.

Gráfico 1: Diagrama de dispersão dos dados



Construímos o diagrama de dispersão dos dados e observamos que existe uma relação linear entre as medições efetuadas pelos dois métodos. O coeficiente de correlação linear entre as variáveis em questão, $R-Sq = 95,5\%$, indica-nos que elas estão muito correlacionadas linearmente (ver apêndice A).

No gráfico 1, observamos que os pontos não estão perfeitamente alinhados. Traçamos então, a curva de calibração linear, que é a 'melhor' reta possível no sentido de minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, onde resíduo é a diferença entre o valor da leitura utilizando o método do laboratório e o valor estimado para esta leitura. A reta traçada é conhecida como reta de mínimos quadrados.

Na etapa 2 do experimento, um novo valor de y_i (método local) denotado por y_0 é observado e estimamos o valor de x (método do laboratório) correspondente, denotado por x_0 .

3) Estimadores: Clássico e Inverso

Para obtermos valores estimados da leitura pelo método do laboratório (x_0) faremos uso de dois estimadores: o estimador clássico ($\hat{x}_c$) e o estimador inverso ($\hat{x}_I$), ambos baseados na idéia de regressão linear. Os parâmetros do modelo de regressão linear são α e β . Para estimá-los utilizaremos o método de mínimos quadrados (ver apêndice B).

O estimador clássico utiliza a reta $y = \alpha + \beta x$

- Estimador clássico: $\hat{x}_c = \frac{y_0 - \hat{\alpha}}{\hat{\beta}}$, onde y_0 = um novo valor determinado pelo método local.

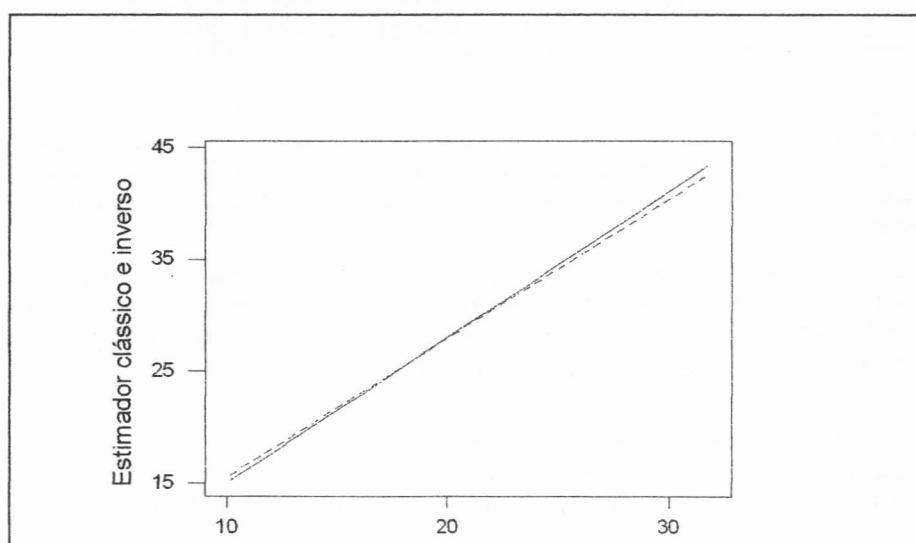
$\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ são os estimadores de mínimos quadrados para α e β .

O estimador inverso utiliza a reta de regressão invertida: $x = \lambda + \phi y$

- Estimador inverso: $\hat{x}_I = \hat{\lambda} + \hat{\phi} y_0$

$\hat{\lambda}$ e $\hat{\phi}$ são os estimadores de mínimos quadrados para λ e ϕ .

Gráfico 2: Gráfico comparativo das duas retas de calibração



Legenda

- = Estimador clássico
- - - = Estimador inverso

4) Comparando os estimadores

Vamos comparar os dois estimadores considerando qual dos dois nos confere valores mais próximos dos verdadeiros valores medidos utilizando o método do laboratório, para as dezesseis unidades amostrais. Para tal, consideramos o procedimento conhecido como Validação Cruzada. Este procedimento consiste em retirarmos uma unidade amostral (x_i , y_i), ajustarmos a reta de calibração com as 15 unidades amostrais restantes e, com a reta ajustada, estimar o valor de x_0 . Procedemos dessa forma para estimar pontualmente as dezesseis unidades amostrais. As estimativas encontram-se na tabela abaixo:

•Tabela 2: Estimativas pontuais para X e valores de erros destas estimativas

Amostra	Método do laboratório	Método local	Estimador clássico	Estimador inverso	Erro clássico	Erro inverso
1	35,3	23,7	32,838	32,546	-2,462	-2,754
2	27,6	20,2	28,295	28,206	0,695	0,606
3	36,2	24,5	33,876	33,538	-2,324	-2,662
4	21,6	15,8	22,585	22,751	0,985	1,151
5	39,8	29,2	39,976	39,366	0,176	-0,434
6	24,1	17,8	25,181	25,231	1,081	1,131
7	16,1	10,1	15,187	15,683	-0,913	-0,417
8	27,5	19	26,738	26,719	-0,762	-0,782
9	33,1	24,3	33,617	33,290	0,517	0,190
10	12,8	10,6	15,836	16,303	3,036	3,503
11	23,1	15,2	21,806	22,007	-1,294	-1,093
12	19,6	11,4	16,874	17,295	-2,726	-2,305
13	26,1	19,7	27,647	27,587	1,547	1,487
14	19,3	12,7	18,561	18,907	-0,739	-0,393
15	18,8	12,6	18,432	18,783	-0,368	-0,017
16	39,8	31,8	43,351	42,590	3,551	2,790

Para comparar os estimadores clássico e inverso consideramos o erro desses estimadores. O erro representa a diferença entre o valor determinado pelo estimador e o verdadeiro valor obtido através da execução do método do laboratório. Dessa forma, é praticamente intuitiva a idéia de que quanto menor o erro, melhor o estimador.

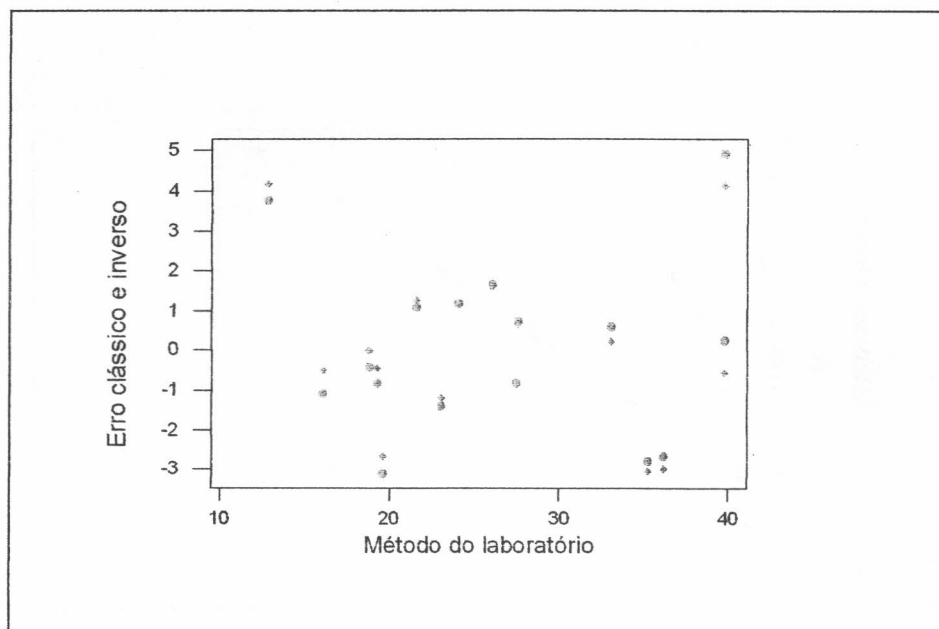
Um critério mais objetivo para a comparação dos estimadores, é utilizar o erro quadrático médio, que representa a média do erro amostral ao quadrado que cometemos ao estimar um determinado parâmetro através de um dado estimador. Dessa forma, o estimador que conferir menor erro quadrático médio, será o mais apropriado para estimar o parâmetro em estudo. Foram feitos os cálculos e obtidos os seguintes resultados:

•Erro quadrático médio do estimador clássico = 3.112

•Erro quadrático médio do estimador inverso = 2.973

No gráfico 3, temos a comparação desses erros indicando proximidade dos valores.

Gráfico 3: Erro (clássico e inverso) X Método do laboratório



Legenda

* = Erro clássico

Δ = Erro inverso

• *Relação entre os estimadores clássico e inverso*

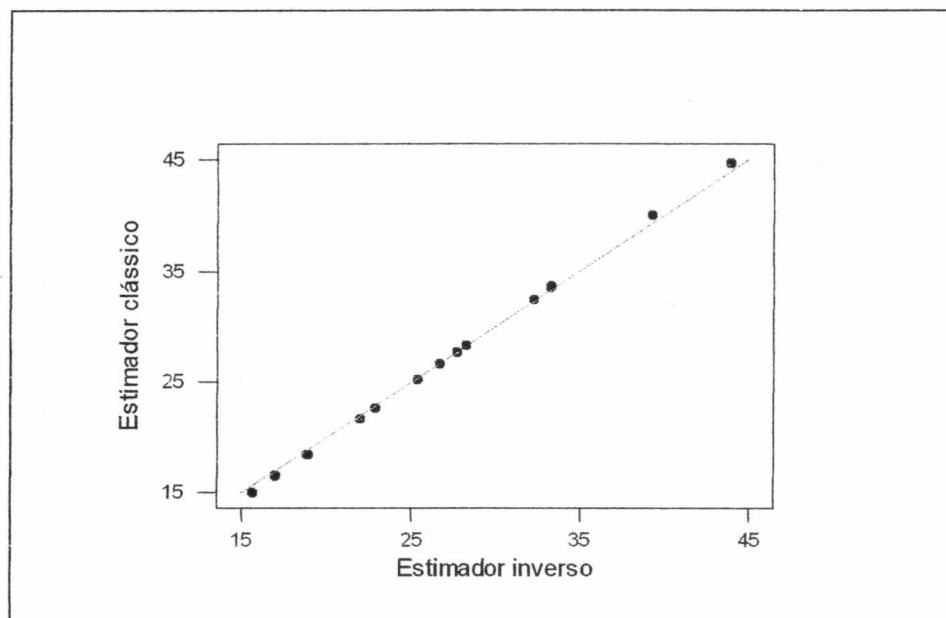
Após algumas manipulações algébricas (ver apêndice F), chegamos à seguinte relação:

$$\hat{x}_C = \frac{1}{[\rho(x, y)]^2} \hat{x}_I$$

Foram feitos os cálculos e obtida a relação entre os estimadores:

$$\hat{x}_c = 1.0964611 \hat{x}_I$$

Gráfico 4: Estimador clássico X Estimador inverso incluindo a reta $y_i = x_i$



5) Estimação via intervalo de confiança

Objetivando apresentar uma estimativa mais informativa para o parâmetro de interesse, no caso a leitura da porcentagem de água via método do laboratório, construímos intervalos de confiança, que incorporam à estimativa pontual do parâmetro, informações a respeito de sua variabilidade. Dois intervalos de confiança são considerados: um baseado no estimador clássico e outro no estimador inverso.

5.1) Intervalo de Confiança baseado no estimador clássico

Considere LI e LS limites inferior e superior respectivamente do intervalo de confiança.

$$LI = \frac{\hat{x}_c \times F}{F - f} - \frac{\left\{ f \times \left[(n+1) \times \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} \times (F - f) + F \times \hat{x}_c^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}{(F - f)}$$

$$LS = \frac{\hat{x}_c \times F}{F - f} + \frac{\left\{ f \times \left[(n+1) \times \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} \times (F - f) + F \times \hat{x}_c^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}{(F - f)}$$

onde,

$$F = \frac{\beta^2 \times \sum_{i=1}^n x_i^2}{S_e^2}$$

$f = f_{1,n-2}(\gamma)$ denota o γ ésimo percentil da distribuição $F(1,n-2)$, onde γ = coeficiente de confiança.

n = tamanho da amostra

5.2) Intervalo de Confiança baseado no estimador inverso

$$LI = \hat{x}_I - t_{\frac{\alpha}{2}} \times S_e \times \left[\frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{S_{yy}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$LS = \hat{x}_I + t_{\frac{\alpha}{2}} \times S_e \times \left[\frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{S_{yy}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

onde,

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

$$S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{x}_I - x_{obs})^2}{n-2}$$

$t_{\alpha/2}$ = valor obtido da tabela da distribuição t-Student com $(n-2)$ graus de liberdade.

n = tamanho da amostra

$$\alpha = 0.10 \Rightarrow \frac{\alpha}{2} = 0.05$$

$(1 - \alpha) = 0.90$ é a confiança do intervalo, isto é, a probabilidade de que o intervalo de confiança contenha o verdadeiro valor de x (método do laboratório) é dada por $(1 - \alpha)$. Os intervalos de confiança para o parâmetro X (método do laboratório) se encontram na tabela a seguir:

•Tabela 3: Intervalos de Confiança para as medições via método do laboratório

Amostra	Método do laboratório	Estimador Clássico	LI Clássico	LS Clássico	Estimador Inverso	LI Inverso	LS Inverso
1	35,3	32,84	28,54	37,23	32,55 *	31,29	33,80
2	27,6	28,30	24,03	32,63	28,21	27,19	29,22
3	36,2	33,88	29,57	38,28	33,54 *	32,20	34,87
4	21,6	22,59	18,36	26,87	22,75 *	21,67	23,83
5	39,8	39,98	35,61	44,45	39,37	37,47	41,26
6	24,1	25,18	20,94	29,49	25,23 *	24,23	26,23
7	16,1	15,19	11,00	19,42	15,68	14,04	17,33
8	27,5	26,74	22,49	31,06	26,72	25,73	27,71
9	33,1	33,62	29,31	38,01	33,29	31,98	34,60
10	12,8	15,84	11,64	20,07	16,30 *	14,72	17,89
11	23,1	21,80	17,59	26,08	22,00	20,88	23,13
12	19,6	16,87	12,68	21,11	17,29 *	15,80	18,78
13	26,1	27,65	23,39	31,98	27,59 *	26,58	28,59
14	19,3	18,56	14,36	22,81	18,90	17,56	20,25
15	18,8	18,43	14,23	22,68	18,78	17,42	20,14
16	39,8	43,35	38,94	47,88	42,59 *	40,34	44,84

* = Intervalos de confiança que não contêm o verdadeiro valor de x .

Analisando a tabela acima, observamos que todos os intervalos de confiança baseados no estimador clássico contêm o verdadeiro valor da medição de água via método do laboratório. Enquanto que, apenas nove intervalos de confiança baseados no estimador inverso, contêm o verdadeiro valor do parâmetro. Observamos também, que as amplitudes dos intervalos de confiança baseados no estimador clássico são muito maiores que as amplitudes dos intervalos de confiança baseados no estimador inverso, o que justifica a diferença entre o número de incidências do parâmetro nos dois intervalos de confiança.

6) Aplicação: Análise química

6.1) Descrição dos dados e objetivo

Obtivemos dados reais do IPT (ver apêndice C), que consistem em 10 elementos químicos e suas respectivas medições de intensidade e concentração em meio líquido. Nosso objetivo é construir uma reta de calibração, estimar pontualmente e construir intervalos de confiança para a concentração em meio líquido de cada elemento químico, baseados em novos dados amostrais para os quais conhecemos a intensidade.

6.2) Procedimento

Na etapa 1 do experimento, ajustamos uma reta de calibração para cada elemento químico. As estimativas dos ajustes foram obtidas via Minitab (ver apêndice D). A fim de verificar as suposições de homocedasticidade e de normalidade dos erros usuais em regressão linear, fizemos a análise residual dos dados (ver apêndice E). O resíduo é a diferença entre o valor observado de intensidade e o valor estimado via reta de regressão, para cada elemento químico. Observamos que o gráfico de dispersão dos resíduos causa dúvida quanto a hipótese de homocedasticidade. Percebemos então que, para sua construção foram utilizados resíduos de diferentes elementos químicos, o que pode ter comprometido a análise. Consideramos então, o resíduo padronizado, que consiste em dividir o resíduo de cada elemento químico pelo seu respectivo Se (estimador para o desvio-padrão). Com os resíduos padronizados, fizemos a análise residual e constatamos que, de fato, a união dos resíduos não padronizados dos elementos químicos, comprometia a análise, como mostram o histograma e o gráfico de probabilidades (Normal Probability Plot) para os resíduos padronizados abaixo:

Gráfico 5: Análise residual

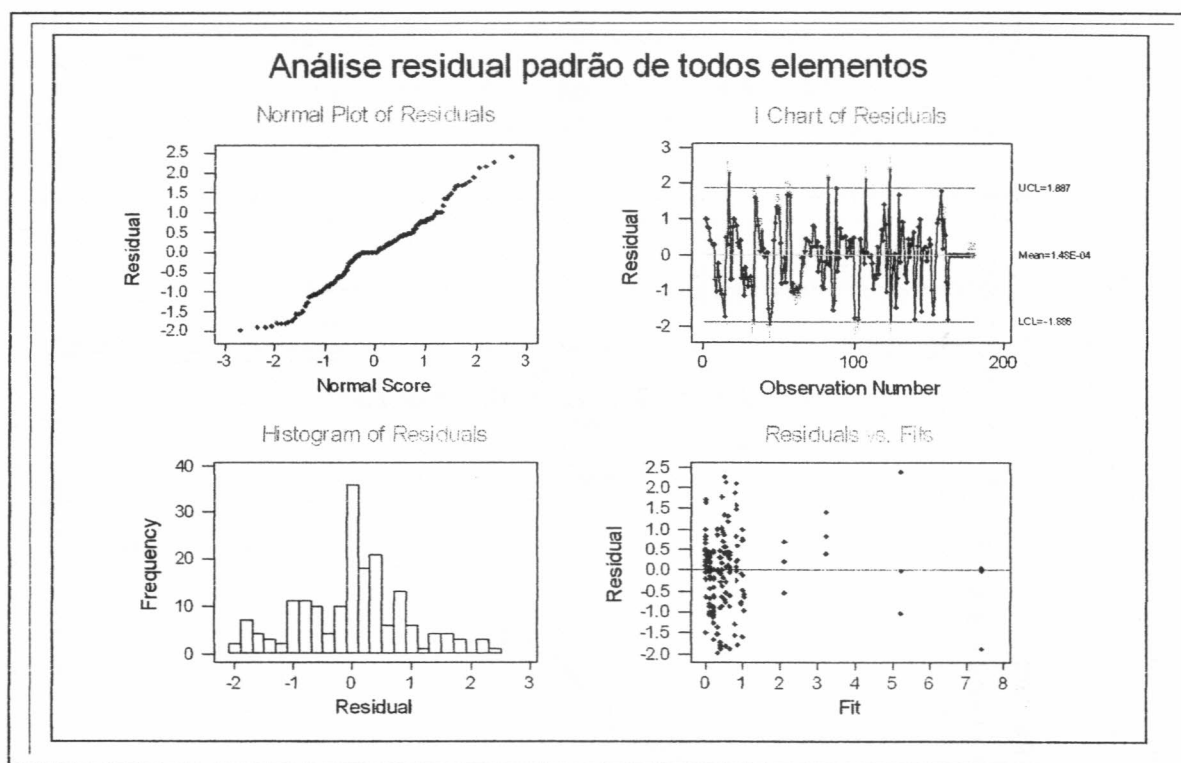


Gráfico 6: Histograma dos resíduos padronizados

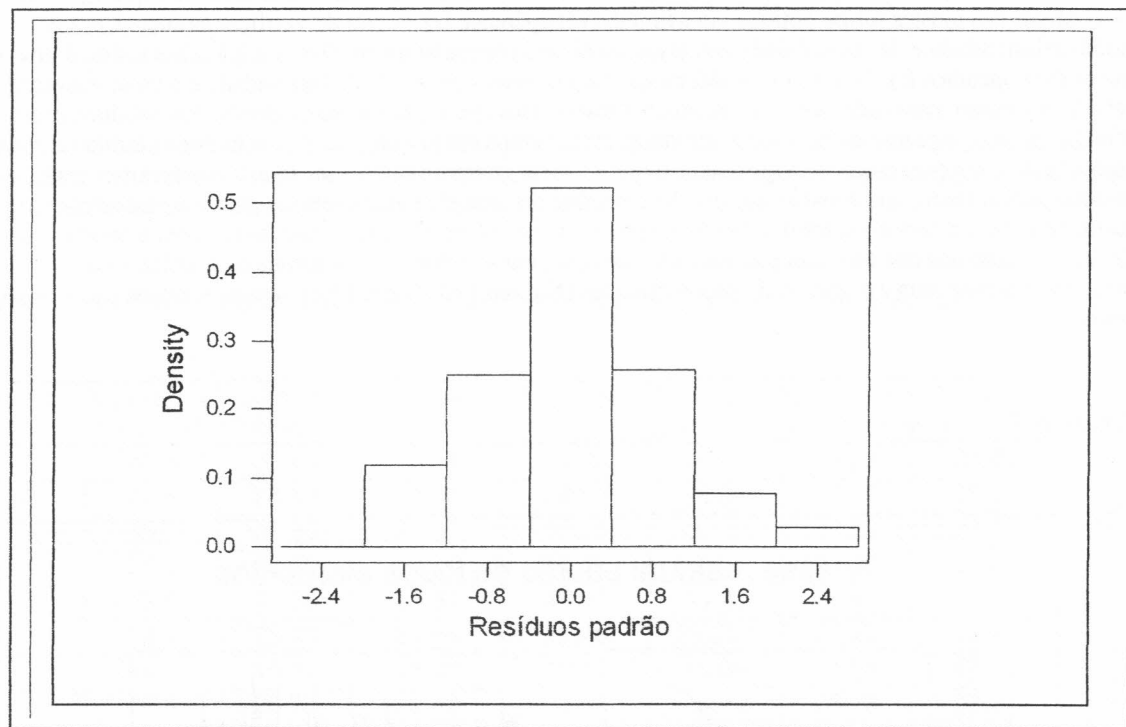
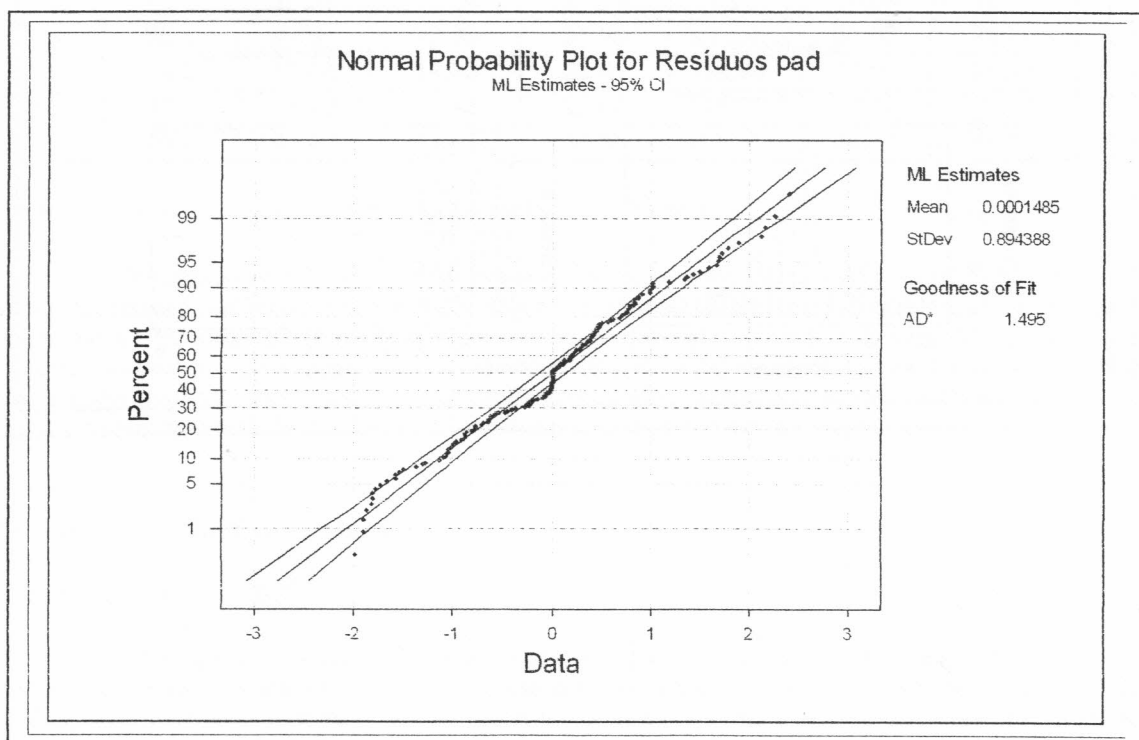


Gráfico 7: Gráfico de probabilidades para os resíduos padronizados



O histograma aproxima-se da função de densidade da normal, a dispersão dos resíduos padronizados respeita a homocedasticidade e o gráfico de probabilidades mostra que os pontos aproximam-se de uma reta e não ultrapassam os limites de normalidade. Sendo assim, as suposições usuais de regressão linear, são adequadas aos dados em questão.

Na etapa 2 do experimento, novos dados amostrais de intensidade dos elementos químicos são avaliados e estimamos a concentração em meio líquido correspondente. Os resultados encontram-se nas tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 abaixo:

•Tabela 4: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Cádmio

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
17560,800	0,080	0,073	0,088	0,081	0,079	0,083
17453,700	0,080	0,073	0,087	0,080	0,078	0,083
17188,700	0,079	0,072	0,086	0,079	0,077	0,081
17200,000	0,079	0,072	0,086	0,079	0,077	0,081
17210,300	0,079	0,072	0,086	0,079	0,077	0,081
17482,400	0,080	0,073	0,087	0,081	0,078	0,083
17475,700	0,080	0,073	0,087	0,081	0,078	0,083
17233,500	0,079	0,072	0,086	0,079	0,077	0,082
17686,000	0,081	0,074	0,088	0,082	0,079	0,084
21225,200	0,099	0,092	0,106	0,099	0,097	0,101
21220,200	0,099	0,092	0,106	0,099	0,097	0,101
21989,400	0,102	0,095	0,110	0,103	0,101	0,105
21321,100	0,099	0,092	0,106	0,100	0,098	0,102
21584,200	0,100	0,093	0,108	0,101	0,099	0,103
21480,900	0,100	0,093	0,107	0,101	0,098	0,103
21047,100	0,098	0,091	0,105	0,098	0,096	0,101
21062,400	0,098	0,091	0,105	0,099	0,096	0,101
20931,700	0,097	0,090	0,104	0,098	0,096	0,100

•Tabela 5: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Chumbo

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
4321,500	0,304	0,276	0,333	0,305	0,296	0,314
4232,700	0,297	0,269	0,326	0,298	0,289	0,307
4297,800	0,303	0,274	0,331	0,303	0,294	0,312
4325,600	0,305	0,276	0,334	0,305	0,297	0,314
4465,100	0,316	0,287	0,344	0,316	0,308	0,325
4338,800	0,306	0,277	0,335	0,306	0,298	0,315
4367,700	0,308	0,279	0,337	0,309	0,300	0,317
4282,600	0,301	0,273	0,330	0,302	0,293	0,311
4164,100	0,292	0,263	0,321	0,293	0,284	0,301
4893,600	0,349	0,320	0,378	0,349	0,341	0,357
4893,600	0,349	0,320	0,378	0,349	0,341	0,357
4726,100	0,336	0,307	0,365	0,336	0,328	0,345
4833,900	0,344	0,316	0,373	0,345	0,337	0,353
4776,000	0,340	0,311	0,369	0,340	0,332	0,348
4732,800	0,336	0,308	0,365	0,337	0,329	0,345
4717,700	0,335	0,307	0,364	0,336	0,328	0,344
4789,100	0,341	0,312	0,370	0,341	0,333	0,349
4846,000	0,345	0,316	0,374	0,346	0,338	0,354

•Tabela 6: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Cobalto

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
41581,800	0,399	0,386	0,413	0,401	0,398	0,404
42195,200	0,405	0,391	0,418	0,407	0,404	0,410
41993,200	0,403	0,389	0,416	0,405	0,402	0,408
41621,900	0,399	0,386	0,413	0,401	0,398	0,405
42082,200	0,404	0,390	0,417	0,406	0,402	0,409
41671,400	0,400	0,386	0,413	0,402	0,399	0,405
42665,200	0,409	0,396	0,423	0,411	0,408	0,415
41571,300	0,399	0,385	0,412	0,401	0,398	0,404
42708,000	0,410	0,396	0,423	0,412	0,408	0,415
49092,500	0,470	0,456	0,484	0,472	0,469	0,476
50018,100	0,479	0,465	0,492	0,481	0,478	0,485
50050,500	0,479	0,466	0,493	0,481	0,478	0,485
50047,300	0,479	0,465	0,493	0,481	0,478	0,485
50242,400	0,481	0,467	0,495	0,483	0,480	0,487
49092,500	0,470	0,456	0,484	0,472	0,469	0,476
49448,000	0,473	0,460	0,487	0,476	0,472	0,479
49680,900	0,476	0,462	0,489	0,478	0,474	0,481
48659,600	0,466	0,452	0,480	0,468	0,465	0,472

•Tabela 7: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Cobre

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
31913,000	0,139	0,116	0,162	0,141	0,133	0,148
31479,800	0,137	0,114	0,160	0,139	0,131	0,146
31688,200	0,138	0,115	0,161	0,140	0,132	0,147
32422,100	0,141	0,118	0,164	0,143	0,136	0,150
32053,400	0,139	0,117	0,162	0,141	0,134	0,149
32019,800	0,139	0,116	0,162	0,141	0,134	0,148
31942,600	0,139	0,116	0,162	0,141	0,133	0,148
31809,100	0,138	0,115	0,161	0,140	0,133	0,147
32231,800	0,140	0,117	0,163	0,142	0,135	0,149
38924,100	0,171	0,149	0,194	0,174	0,167	0,180
38986,000	0,172	0,149	0,195	0,174	0,167	0,181
38927,700	0,171	0,149	0,194	0,174	0,167	0,181
39434,000	0,174	0,151	0,197	0,176	0,169	0,183
38541,700	0,170	0,147	0,193	0,172	0,165	0,179
39192,400	0,173	0,150	0,196	0,175	0,168	0,182
39401,900	0,174	0,151	0,197	0,176	0,169	0,183
38632,100	0,170	0,147	0,193	0,172	0,165	0,179
39342,100	0,173	0,151	0,196	0,176	0,169	0,182

•Tabela 8: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Cromo

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
20560,500	0,196	0,183	0,210	0,196	0,193	0,200
20897,200	0,200	0,187	0,213	0,200	0,196	0,203
20819,700	0,199	0,186	0,212	0,199	0,195	0,202
21004,600	0,201	0,188	0,214	0,201	0,197	0,204
20698,700	0,198	0,185	0,211	0,198	0,194	0,201
20792,200	0,199	0,186	0,212	0,199	0,195	0,202
20806,300	0,199	0,186	0,212	0,199	0,195	0,202
20925,900	0,200	0,187	0,213	0,200	0,196	0,203
20738,000	0,198	0,185	0,211	0,198	0,195	0,202
25984,900	0,248	0,234	0,261	0,247	0,244	0,251
26267,600	0,250	0,237	0,263	0,250	0,247	0,253
26070,600	0,248	0,235	0,261	0,248	0,245	0,252
25688,000	0,245	0,232	0,258	0,245	0,241	0,248
25593,500	0,244	0,231	0,257	0,244	0,240	0,247
25919,700	0,247	0,234	0,260	0,247	0,243	0,250
26098,000	0,249	0,236	0,262	0,248	0,245	0,252
25769,800	0,245	0,232	0,259	0,245	0,242	0,249
26126,700	0,249	0,236	0,262	0,249	0,245	0,252

•Tabela 9: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Ferro

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
53974,100	0,250	0,242	0,259	0,249	0,246	0,252
53840,400	0,250	0,242	0,258	0,248	0,246	0,251
53555,600	0,248	0,240	0,257	0,247	0,244	0,250
53050,600	0,246	0,238	0,254	0,245	0,242	0,248
53245,100	0,247	0,239	0,255	0,246	0,243	0,249
52851,300	0,245	0,237	0,253	0,244	0,241	0,247
53113,900	0,246	0,238	0,255	0,245	0,242	0,248
52831,600	0,245	0,237	0,253	0,244	0,241	0,247
53331,000	0,247	0,239	0,256	0,246	0,243	0,249
64298,100	0,298	0,290	0,306	0,297	0,294	0,299
64252,600	0,298	0,290	0,306	0,296	0,294	0,299
63803,900	0,296	0,288	0,304	0,294	0,292	0,297
64561,700	0,299	0,291	0,308	0,298	0,295	0,300
64241,100	0,298	0,290	0,306	0,296	0,294	0,299
63861,000	0,296	0,288	0,304	0,295	0,292	0,297
63861,000	0,296	0,288	0,304	0,295	0,292	0,297
63840,500	0,296	0,288	0,304	0,294	0,292	0,297
64461,500	0,299	0,291	0,307	0,297	0,295	0,300

•Tabela 10: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Manganês

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
307685,000	0,291	0,284	0,299	0,277	0,264	0,289
309696,100	0,293	0,285	0,300	0,278	0,266	0,291
307377,500	0,291	0,283	0,298	0,276	0,264	0,289
309748,300	0,293	0,286	0,300	0,279	0,266	0,291
307599,800	0,291	0,284	0,298	0,277	0,264	0,289
305837,000	0,289	0,282	0,297	0,275	0,263	0,287
307681,900	0,291	0,284	0,299	0,277	0,264	0,289
311008,100	0,294	0,287	0,302	0,280	0,267	0,292
307484,600	0,291	0,283	0,298	0,276	0,264	0,289
415931,900	0,394	0,386	0,401	0,374	0,362	0,386
418069,800	0,396	0,388	0,403	0,376	0,364	0,388
420448,200	0,398	0,390	0,405	0,378	0,366	0,390
415707,800	0,393	0,386	0,401	0,374	0,362	0,386
418004,600	0,396	0,388	0,403	0,376	0,364	0,388
419404,600	0,397	0,389	0,404	0,377	0,365	0,389
420903,400	0,398	0,391	0,406	0,379	0,366	0,391
424249,400	0,401	0,394	0,409	0,382	0,369	0,394
417449,900	0,395	0,387	0,403	0,375	0,363	0,388

•Tabela 11: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Molibdênio

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
50736,400	2,023	1,952	2,094	2,022	2,004	2,040
51253,400	2,044	1,972	2,115	2,043	2,025	2,061
51230,000	2,043	1,971	2,114	2,042	2,024	2,060
51069,800	2,036	1,965	2,108	2,035	2,018	2,053
50942,100	2,031	1,960	2,103	2,030	2,012	2,048
51176,600	2,041	1,969	2,112	2,040	2,022	2,058
50801,000	2,026	1,954	2,097	2,025	2,007	2,043
50912,000	2,030	1,959	2,101	2,029	2,011	2,047
50840,000	2,027	1,956	2,099	2,026	2,008	2,044
66618,800	2,656	2,584	2,727	2,654	2,638	2,671
66531,800	2,652	2,580	2,724	2,651	2,634	2,667
65875,300	2,626	2,554	2,698	2,625	2,608	2,641
66102,300	2,635	2,563	2,707	2,634	2,617	2,650
65718,900	2,620	2,548	2,691	2,618	2,602	2,635
67163,300	2,677	2,606	2,749	2,676	2,659	2,693
66117,700	2,636	2,564	2,707	2,634	2,618	2,651
66169,400	2,638	2,566	2,709	2,636	2,620	2,653
65898,800	2,627	2,555	2,699	2,626	2,609	2,642

•Tabela 12: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Prata

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
49643,700	0,205	0,194	0,216	0,206	0,203	0,208
49303,100	0,204	0,193	0,214	0,204	0,202	0,207
48662,000	0,201	0,190	0,212	0,202	0,199	0,204
49411,300	0,204	0,193	0,215	0,205	0,202	0,207
48097,000	0,199	0,188	0,209	0,199	0,197	0,202
49319,600	0,204	0,193	0,214	0,204	0,202	0,207
48443,500	0,200	0,189	0,211	0,201	0,198	0,204
48155,100	0,199	0,188	0,210	0,200	0,197	0,202
49189,200	0,203	0,192	0,214	0,204	0,201	0,207
71602,100	0,295	0,284	0,306	0,296	0,293	0,298
72346,800	0,298	0,287	0,309	0,299	0,296	0,301
72581,800	0,299	0,288	0,310	0,300	0,297	0,302
72348,600	0,298	0,287	0,309	0,299	0,296	0,301
71273,100	0,293	0,283	0,304	0,294	0,292	0,297
71990,100	0,296	0,285	0,307	0,297	0,295	0,300
72191,100	0,297	0,286	0,308	0,298	0,296	0,301
72306,100	0,298	0,287	0,309	0,299	0,296	0,301
73037,400	0,301	0,290	0,312	0,302	0,299	0,304

•Tabela 13: Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a concentração em meio líquido do Zinco

Intensidade	Est. Clássico	LI clássico	LS clássico	Est. Inverso	LI inverso	LS inverso
19705,000	0,093	0,080	0,106	0,094	0,089	0,098
19866,800	0,094	0,080	0,107	0,094	0,090	0,099
20009,600	0,094	0,081	0,107	0,095	0,091	0,100
19657,600	0,093	0,079	0,106	0,093	0,089	0,098
19587,400	0,092	0,079	0,105	0,093	0,089	0,098
19875,700	0,094	0,081	0,107	0,095	0,090	0,099
19626,200	0,092	0,079	0,105	0,093	0,089	0,098
19125,700	0,090	0,077	0,103	0,091	0,086	0,095
19771,900	0,093	0,080	0,106	0,094	0,089	0,099
40882,300	0,196	0,183	0,209	0,197	0,194	0,201
40311,700	0,193	0,180	0,206	0,195	0,191	0,198
41010,600	0,196	0,183	0,210	0,198	0,194	0,202
40555,700	0,194	0,181	0,207	0,196	0,192	0,199
40678,100	0,195	0,182	0,208	0,196	0,193	0,200
40937,000	0,196	0,183	0,209	0,198	0,194	0,201
41368,100	0,198	0,185	0,211	0,200	0,196	0,203
41116,900	0,197	0,184	0,210	0,199	0,195	0,202
41805,900	0,200	0,187	0,213	0,202	0,198	0,206

Analisando as tabelas acima, observamos que as estimativas pontuais clássicas e inversas para a concentração em meio líquido obtidas para todos os elementos químicos, foram próximas. Observamos também que, apenas para o elemento químico manganês, o intervalo de confiança para o parâmetro baseado no estimador inverso, possui amplitude maior do que o intervalo de confiança baseado no estimador clássico.

7) Conclusão

Referente ao exemplo de medição do volume de água contido em amostras de solo observamos que, a análise dos erros quadráticos médios indica que o erro quadrático médio do estimador inverso é menor do que o erro quadrático médio do estimador clássico. Assim, segundo esse critério, o estimador inverso parece ser o mais apropriado para estimar a verdadeira porcentagem de água determinada via método do laboratório. Vale ressaltar que, os valores dos erros quadráticos médios são muito próximos, portanto, não há uma grande diferença entre a eficácia dos dois estimadores.

Observando o gráfico 2, notamos que as retas determinadas pelos dois estimadores estão muito próximas, o que indica que os dois estimam valores muito próximos para a porcentagem de água determinada via método do laboratório.

Analisando o gráfico 3, podemos verificar que as nuvens de dispersão dos erros geradas pelo conjunto de pontos estão distribuídas aleatoriamente em torno do zero, indicando que os erros tem média aproximadamente zero. Além disso, observamos que os erros clássico e inverso estão muito próximos, uma vez que os seus respectivos pontos são praticamente coincidentes.

No gráfico 4, notamos que os pontos determinados pelos estimadores praticamente pertencem a reta $y_i = x_i$. Esse fato é justificado pelo alto valor de correlação entre as variáveis X e Y, ($R-Sq = 95.5\%$) e pela relação entre os estimadores clássico e inverso.

Analisando a tabela 3, observamos que o intervalo de confiança baseado no estimador inverso é mais preciso do que o intervalo de confiança baseado no estimador clássico, pois possui amplitude menor. No entanto, observamos também que, os intervalos de confiança baseados no estimador clássico são mais confiáveis que os baseados no estimador inverso, pois todos contêm o verdadeiro valor do parâmetro.

Referente à análise química, notamos que as estimativas pontuais para a concentração em meio líquido clássicas e inversas estão muito próximas e que, as amplitudes dos intervalos de confiança baseados no estimador inverso são, para quase todos os elementos químicos analisados, menores do que as amplitudes dos intervalos de confiança baseados no estimador clássico, havendo apenas uma exceção, que corresponde aos intervalos de confiança construídos para o elemento químico manganês. Portanto, concluímos que, para a maioria dos elementos químicos analisados, os intervalos de confiança baseados no estimador inverso são mais precisos do que os baseados no estimador clássico.

♥ Apêndice

A) Correlação entre as variáveis em um conjunto de dados brutos

Considere um conjunto de dados com n pares de valores para as variáveis X e Y , representados por (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, n$. O coeficiente de correlação linear mede a dependência linear entre as variáveis e é calculado da seguinte forma:

$$R-Sq(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{obs})(y_i - \bar{y}_{obs})}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_{obs})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_{obs})^2 \right]}}$$

ou em uma fórmula mais conveniente para cálculo,

$$R-Sq(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i - n \bar{x}_{obs} \bar{y}_{obs})}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i^2 - n \bar{x}_{obs}^2) \right] \left[\sum_{i=1}^n (y_i^2 - n \bar{y}_{obs}^2) \right]}}$$

onde, $\bar{x}_{obs} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ e $\bar{y}_{obs} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$

1) $-1 \leq R-Sq(x, y) \leq +1$

2) Se $R-Sq(x, y) = 0$, então as variáveis X e Y não estão correlacionadas linearmente.

B) Regressão linear simples

Consiste em prever o comportamento de uma variável (variável dependente) utilizando os conhecimentos que temos do comportamento de uma outra (variável independente).

B.1) Estimação dos parâmetros α e β

A estimação de α e β pode ser feita através do método de mínimos quadrados, que consiste em minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, obtidos através da diferença entre os valores observados e esperados.

$$SQ(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n (y_i - E[Y_i / X_i = x_i])^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \varepsilon - \beta x_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$$

Derivando a expressão acima em relação a α e β e igualando a zero, obtemos:

$$\hat{\alpha} = \bar{y} - \hat{\beta} \bar{x} \quad \text{e} \quad \hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i - n \bar{x} \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i^2 - n \bar{x}^2)}$$

C) Dados do I.P.T.

Cádmio		Chumbo	
Cpadrão(mg/g)	Intensidade	Cpadrão(mg/g)	Intensidade
0	2023	0	161,5
0	1889,1	0	306,4
0	1873,1	0	696,6
0,047694233	11230	0,45013644	6160,2
0,047694233	11154,6	0,45013644	6309,9
0,047694233	11169,1	0,45013644	6346,7
0,099718006	20988,6	0,531708504	7145,3
0,099718006	20754,1	0,531708504	7110,5
0,099718006	21287,4	0,531708504	7315,2
0,196066812	40414,4	0,628944358	8478,5
0,196066812	40158,4	0,628944358	8534,2
0,196066812	40096,8	0,628944358	8560,5
0,385315292	77741,9	0,832765081	11207,6
0,385315292	79181,2	0,832765081	10800
0,385315292	79066	0,832765081	11144,8
0,490689963	101536,1	0,987852221	13226,3
0,490689963	100442,2	0,987852221	13265,7
0,490689963	99602	0,987852221	12829,2

Cobalto		Cobre	
Cpadrão(mg/g)	Intensidade	Cpadrão(mg/g)	Intensidade
0	-119,1	0	5848,1
0	23,5	0	5953,6
0	-81,7	0	5922,9
0,102388143	10431,1	0,103569125	22051,7
0,102388143	10354,9	0,103569125	22566,7
0,102388143	10457,2	0,103569125	21930
0,207229263	20890	0,207537983	44666,5
0,207229263	21033,2	0,207537983	44288,9
0,207229263	20566,5	0,207537983	44714,4
0,406838563	42173,6	0,393176937	84458,8
0,406838563	41844,1	0,393176937	86353,2
0,406838563	41993,6	0,393176937	85916,5
0,621455182	64707,1	0,624592732	136403,2
0,621455182	64544,3	0,624592732	137166,6
0,621455182	63882,4	0,624592732	137016,9
0,824566116	87606,9	0,822016296	178558,6
0,824566116	87547,3	0,822016296	179074,1
0,824566116	87117	0,822016296	180440,5

Cromo		Ferro	
Cpadrão(mg/g)	Intensidade	Cpadrão(mg/g)	Intensidade
0	-256,5	0	441,1
0	105,7	0	19,8
0	-211,5	0	125,5
0,101258257	10418	0,110403355	23340,2
0,101258257	10464,7	0,110403355	23865,2
0,101258257	10487,2	0,110403355	23004,3
0,307271118	31366,4	0,212978112	45107
0,307271118	31080,2	0,212978112	45723,1
0,307271118	31468,7	0,212978112	45701,7
0,507875642	53920,3	0,529922392	116138
0,507875642	54211,8	0,529922392	114187
0,507875642	54518,6	0,529922392	114467,2
0,611272144	65393,7	0,790602389	169505,8
0,611272144	65494,1	0,790602389	169725,2
0,611272144	64857,7	0,790602389	172283,1
0,961214199	101333,3	0,983966377	212200
0,961214199	101786,1	0,983966377	212493,7
0,961214199	101358,5	0,983966377	213168,1

Manganês		Molibdênio	
Cpadrão(mg/g)	Intensidade	Cpadrão(mg/g)	Intensidade
0	2028,1	0	-109,5
0	2058,3	0	-57,3
0	2116,3	0	-244,9
0,101479277	107253,1	1,044491859	25380,3
0,101479277	108099,3	1,044491859	25691,3
0,101479277	108859,2	1,044491859	25633,1
0,202844895	214543,3	2,098944012	52823
0,202844895	216120,7	2,098944012	52200,1
0,202844895	216216,1	2,098944012	53221
0,401768765	418236,1	3,203806446	80707,1
0,401768765	417901,6	3,203806446	81554,4
0,401768765	418130,1	3,203806446	81069,7
0,601002299	636529,5	5,223128918	130231,3
0,601002299	635384,3	5,223128918	131061,7
0,601002299	635457,6	5,223128918	133054,4
0,807835697	852558,5	7,390110348	183939,9
0,807835697	861022,9	7,390110348	185476,7
0,807835697	853680,6	7,390110348	185526,4

<i>Prata</i>		<i>Zinco</i>	
Cpadrão(mg/g)	Intensidade	Cpadrão(mg/g)	Intensidade
0	-355,3	0	2507,1
0	-284,1	0	2384,4
0	-257,5	0	2155,8
0,101979785	24261,1	0,10686	21398,8
0,101979785	24981,8	0,10686	20866,5
0,101979785	24792	0,10686	21372,6
0,211034064	49928,9	0,21151	42977,3
0,211034064	49122,7	0,21151	42771,4
0,211034064	49592,9	0,21151	43932,4
0,313236598	76097	0,31877	65776,7
0,313236598	77157,6	0,31877	66662,3
0,313236598	77316,4	0,31877	66525,4
0,417820289	103823,5	0,42252	87971,2
0,417820289	101920,2	0,42252	86541,5
0,417820289	102908,3	0,42252	87647,1
0,523533917	128229,6	0,6415	134539,5
0,523533917	126623,9	0,6415	131811,6
0,523533917	125376,8	0,6415	132732,2

D) Retas de calibração via Minitab

D.1) Cádmio

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeC versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeC} = 1381.89 + 201104 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 650.602 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	2.330E+10	2.330E+10	55048.9	0.000
Error	16	6772533	423283		
Total	17	2.331E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeC

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = -0.0068104 + 0.0000050 \text{ IntensidadeC}$$

S = 0.0032347 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0.575985	0.575985	55048.9	0.000
Error	16	0.000167	0.000010		
Total	17	0.576152			

D.2) Chumbo

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeP versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeP} = 413.824 + 12837.3 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 168.553 R-Sq = 99.8 % R-Sq(adj) = 99.8 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	290617973	290617973	10229.4	0.000
Error	16	454560	28410		
Total	17	291072533			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeP

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = -0.0312925 + 0.0000778 \text{ IntensidadeP}$$

$$S = 0.0131196 \quad R\text{-Sq} = 99.8 \% \quad R\text{-Sq(adj)} = 99.8 \%$$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.76074	1.76074	10229.4	0.000
Error	16	0.00275	0.00017		
Total	17	1.76349			

D.3) Cobalto

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeC versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeC} = -616.331 + 105752 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

$$S = 642.943 \quad R\text{-Sq} = 100.0 \% \quad R\text{-Sq(adj)} = 100.0 \%$$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.697E+10	1.697E+10	41042.5	0.000
Error	16	6614021	413376		
Total	17	1.697E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeC

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = 0.0059662 + 0.0000095 \text{ IntensidadeC}$$

$$S = 0.0060785 \quad R\text{-Sq} = 100.0 \% \quad R\text{-Sq(adj)} = 100.0 \%$$

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.51645	1.51645	41042.5	0.000
Error	16	0.00059	0.00004		
Total	17	1.51704			

D.4) Cobre

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeC versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeC} = 2106.27 + 214704 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 2249.36 R-Sq = 99.9 % R-Sq(adj) = 99.9 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	6.958E+10	6.958E+10	13752.6	0.000
Error	16	80954223	5059639		
Total	17	6.966E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeC

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = -0.0093821 + 0.0000047 \text{ IntensidadeC}$$

S = 0.0104705 R-Sq = 99.9 % R-Sq(adj) = 99.9 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.50772	1.50772	13752.6	0.000
Error	16	0.00175	0.00011		
Total	17	1.50947			

D.5) Cromo

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeC versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeC} = -323.851 + 106289 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 632.521 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	2.128E+10	2.128E+10	53179.1	0.000
Error	16	6401331	400083		
Total	17	2.128E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeC

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = 0.0031707 + 0.0000094 \text{ IntensidadeC}$$

S = 0.0059501 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.88271	1.88271	53179.1	0.000
Error	16	0.000057	0.000004		
Total	17	1.88327			

D.6) Ferro

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeF versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeF} = -168.608 + 216212 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 802.984 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.095E+11	1.095E+11	169796	0.000
Error	16	10316544	644784		
Total	17	1.095E+11			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeF

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = 0.0008210 + 0.0000046 \text{ IntensidadeF}$$

S = 0.0037137 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	2.34176	2.34176	169796	0.000
Error	16	0.000022	0.000001		
Total	17	2.34198			

D.7) Manganês

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeM versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeM} = 320.316 + 1056052 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 3583.40 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.610E+12	1.610E+12	125374	0.000
Error	16	205452425	12840777		
Total	17	1.610E+12			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeM

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = -0.0002583 + 0.0000009 \text{ IntensidadeM}$$

S = 0.0033930 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	1.44335	1.44335	125374	0.000
Error	16	0.00018	0.00001		
Total	17	1.44354			

D.8) Molibdênio

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeM versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeM} = -58.7053 + 25108.6 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 817.817 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	7.138E+10	7.138E+10	106720	0.000
Error	16	10701183	668824		
Total	17	7.139E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeM

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = 0.0028114 + 0.0000398 \text{ IntensidadeM}$$

S = 0.0325687 R-Sq = 100.0 % R-Sq(adj) = 100.0 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	113.200	113.200	106720	0.000
Error	16	0.017	0.001		
Total	17	113.217			

D.9) Prata

Estimador clássico

Regression Analysis: IntensidadeA versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is

$$\text{IntensidadeA} = -503.824 + 244599 \text{ Cpadrão(mg/g)}$$

S = 1196.81 R-Sq = 99.9 % R-Sq(adj) = 99.9 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	3.449E+10	3.449E+10	24078.2	0.000
Error	16	22917557	1432347		
Total	17	3.451E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g) versus IntensidadeA

The regression equation is

$$\text{Cpadrão(mg/g)} = 0.0022319 + 0.0000041 \text{ IntensidadeA}$$

S = 0.0048913 R-Sq = 99.9 % R-Sq(adj) = 99.9 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0.576067	0.576067	24078.2	0.000
Error	16	0.000024	0.000024		
Total	17	0.576450			

D.10) Zinco

Estimador clássico

Regression Analysis: Intensidade versus Cpadrão(mg/g)

The regression equation is
Intensidade = 635.889 + 205571 Cpadrão(mg/g)

S = 1233.18 R-Sq = 99.9 % R-Sq(adj) = 99.9 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	3.366E+10	3.366E+10	22132.9	0.000
Error	16	24331907	1520744		
Total	17	3.368E+10			

Estimador inverso

Regression Analysis: Cpadrão(mg/g versus Intensidade

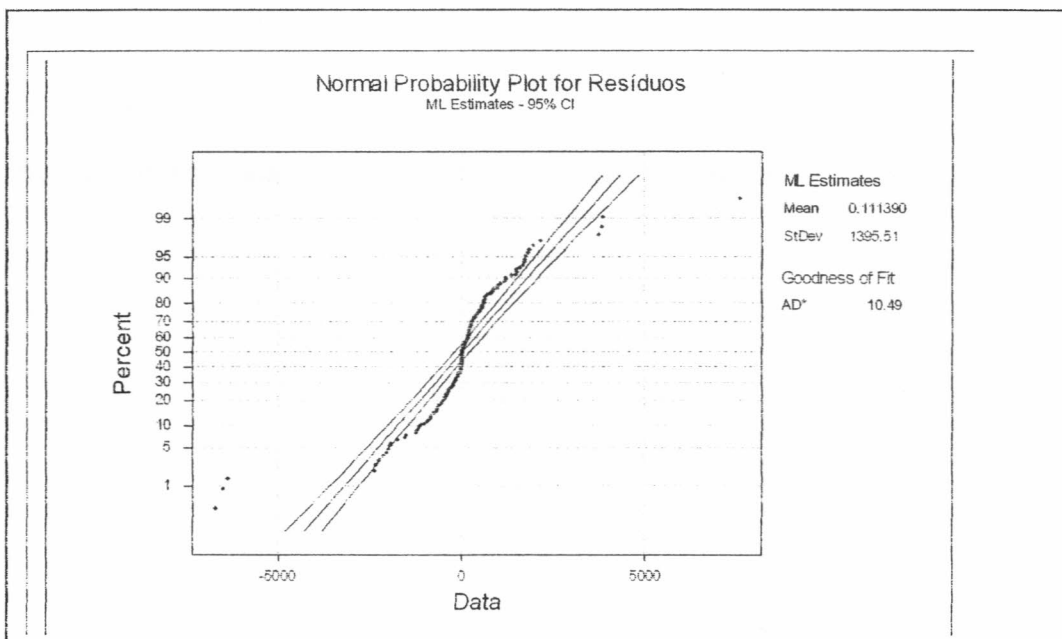
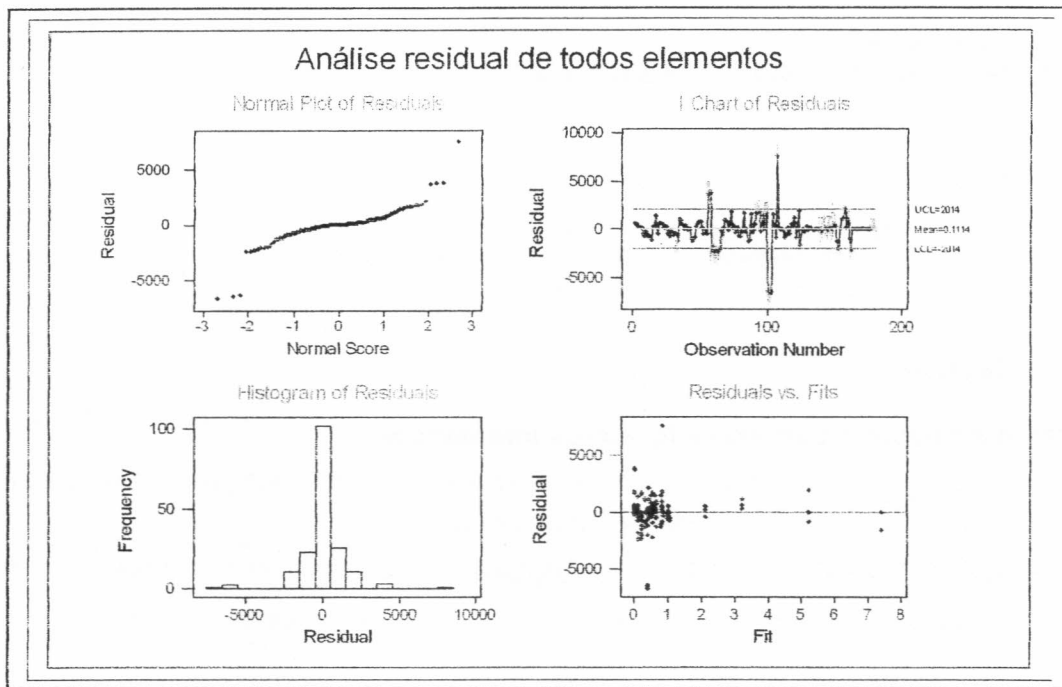
The regression equation is
Cpadrão(mg/g = -0.0028862 + 0.0000049 Intensidade

S = 0.0059967 R-Sq = 99.9 % R-Sq(adj) = 99.9 %

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	0.795898	0.795898	22132.9	0.000
Error	16	0.000575	0.000036		
Total	17	0.796473			

E) Análise residual



F) Relação entre os estimadores clássico e inverso

$\hat{x}_c$ = estimador clássico

$\hat{x}_I$ = estimador inverso

♦ Estimador clássico

$$y_0 = \hat{\alpha} + \hat{\beta} \hat{x}_c, \text{ onde } \hat{\alpha} = \bar{y} - \hat{\beta} \bar{x} = 0 \text{ e } \hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}$$

$$\hat{x}_c = \frac{y_0 - \hat{\alpha}}{\hat{\beta}} = \frac{y_0}{\frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}} \Leftrightarrow \boxed{\hat{x}_c = y_0 \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{\sum_{i=1}^n x_i y_i}}$$

♦ Estimador inverso

$$y_i = \delta + \gamma x_i,$$

$$\hat{x}_I = \hat{\delta} + \hat{\gamma} y_0, \text{ onde } \hat{\delta} = \bar{y} - \hat{\gamma} \bar{x} = 0 \text{ e } \hat{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n y_i^2}$$

$$\hat{x}_I = y_0 \hat{\gamma} \Leftrightarrow \boxed{\hat{x}_I = y_0 \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n y_i^2}}$$

♦ *Relação entre os estimadores*

$$\frac{\hat{x}_C}{\hat{x}_I} = \frac{y_0 \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{\sum_{i=1}^n x_i y_i}}{\frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{y_0 \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{\left(\sum_{i=1}^n x_i y_i\right)^2}}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i^2}{\left(\sum_{i=1}^n x_i y_i\right)^2} = \frac{\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\bar{x})^2\right] \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\bar{y})^2\right]}{\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\bar{x}\bar{y})\right]^2} = \frac{Var(x)Var(y)}{[Cov(x, y)]^2} \Rightarrow \sqrt{\frac{\hat{x}_C}{\hat{x}_I}} = \frac{Dp(x)Dp(y)}{Cov(x, y)} = \frac{1}{\rho(x, y)}$$

onde $-1 \leq \rho(x, y) \leq 1$

$$\boxed{\hat{x}_C = \frac{1}{[\rho(x, y)]^2} \hat{x}_I}$$

9) *Referências e Aplicativos*

- ♦ Aitchison, J. and Dunsmore, I.R. Statistical Prediction Analysis, 1975. Cambridge University Press.
- ♦ Branco, M.D. Calibração: Uma abordagem Bayesiana. Tese de doutorado, 1997. IME – USP.
- ♦ Brown, P.J. Measurement, Regression and Calibration, 1993. Oxford Science Publications.
- ♦ Bussab, W.O. e Moretim, P.A. Estatística Básica, 2002. Editora Saraiva – 5ª edição.
- ♦ Ramos, P. Calibração Linear. Dissertação de mestrado, 1987. IME – USP.
- ♦ Minitab
- ♦ Word