

Características do estudo de linearidade relacionados à incerteza de medição em química analítica.

Bruna Drielen Ferreira Gonçalves (PG), ^{1*} Vitor Hugo Polisél Paces (PQ),¹ Igor Renato Bertoni Olivares (PQ),¹ Emanuel Carrilho (PQ),¹

bdrielen21@gmail.com; brunadrielen@usp.br

¹Departamento de Química e Física Molecular, IQSC-USP

Palavras-Chave: (linearidade, estatística, incerteza de medição, validação de método).

Highlights

Characteristics of linearity studies related to measurement uncertainty in analytical chemistry.

If linearity is not evaluated in a statistically adequate way, erroneous results can be masked. It is one of the sources that most significantly contributes to measurement uncertainty.

Resumo/Abstract

Esta pesquisa foi desenvolvida para, entre outros aspectos, verificar o baixo entendimento e a aplicação de ferramentas estatísticas na área Química Analítica e afins. Dentre as informações obtidas pela pesquisa, o objetivo deste trabalho foi apresentar discussões de resultados relacionados aos estudos de linearidade durante o processo de validação do método.

Foram realizadas avaliações de conformidade e verificações de cálculos estatísticos de dados analíticos publicados em diferentes periódicos, comparando os resultados publicados com os resultados obtidos por softwares validados para este fim denominados ConfLab Validação e ConfLab Incerteza, mediante aplicação dos respectivos dados brutos dos artigos, verificando os resultados de testes estatísticos que o software de validação realiza para o estudo de linearidade: avaliação da homocedasticidade (homogeneidade das variâncias dos resíduos); exatidão (desvio); coeficiente de variação (precisão) e coeficiente de determinação (r^2). Os resultados e as aplicações da validação, foram submetidos aos critérios de aplicação e aceitação de resultados de validações de métodos contidos em protocolos e legislações vigentes e verificadas suas conformidades. Os softwares são validados para aplicação da gestão de qualidade em laboratórios, e se baseiam no Ciclo de Garantia de Qualidade Analítica (AQAC) bem como nos guias Eurachem/Citac, por isso foram utilizados como valor referência. Os critérios para seleção dos documentos foram: artigos, teses, dissertações ou trabalhos de conclusão de curso que tratavam sobre desenvolvimento de método analítico com objetivo de detectar, quantificar, identificar, caracterizar algum analito em alguma matriz e continham os dados brutos obtidos durante o processo de validação.

Os resultados mostraram que, 64% dos estudos de linearidade não foram realizados dentro das recomendações do protocolo de validação para obtenção de dados. Com relação às características dos cálculos e testes estatísticos relacionados ao estudo de linearidade, obteve-se que, dentre as validações: a precisão dos pontos da curva foi calculada corretamente em apenas 37%; o desvio (erro relativo dos pontos da curva) não foi realizado em 89%; coeficiente de determinação (r^2) foi calculado em todas as validações, mas calculado incorretamente em 74% delas. Além disso, 70% das validações não apresentaram teste estatístico para investigar qual modelo de regressão era o mais adequado (teste de homocedasticidade). Ainda neste contexto, conforme os critérios, a frequência com que os estudos de linearidade foram executados com testes estatísticos suficientes foi de apenas 3% das validações.

Uma vez determinadas as potenciais variações provenientes da validação, as estimativas de incerteza de medição associadas aos métodos foram calculadas. Como consequência dos resultados de linearidade, dentre os parâmetros que mais contribuíram para as estimativas de incerteza, esta foi o parâmetro mais frequente quando avaliada entre os primeiros pontos da curva de calibração do método (usualmente nas menores concentrações do respectivo método), ocorrendo em 81% dos estudos avaliados. Para os pontos finais da curva, a ocorrência é em 41% dos estudos. Em concentrações intermediárias, a linearidade manteve o nível de contribuição (38%). É possível determinar, segundo a literatura, que o coeficiente de determinação (r^2) é inconclusivo quando utilizado isoladamente no estudo da linearidade, uma vez que não está relacionado a outros fenômenos que podem ocorrer durante este estudo. É importante salientar que depende diretamente de um teste de homocedasticidade que, se não realizado ou realizado de forma inadequada, pode mascarar a qualidade dos resultados baseados nesse estudo de linearidade.

Agradecimentos/Acknowledgments

Este estudo reuniu o apoio de: CAPES, CNPq, IQSC/USP e dos Softwares ConfLab.