

Upgrade da planilha eletrônica para determinação de fluoreto por potenciometria: teste de linearidade e conclusão

Sérgio DOVIDAUSKAS¹, Isaura Akemi OKADA¹,
Marina Miyuki OKADA¹, Rita de Cássia BRIGANTI¹

¹Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas - Centro de Laboratório Regional de Ribeirão Preto - Instituto Adolfo Lutz

Recentemente demonstramos que parâmetros importantes de curvas analíticas poderiam ser controlados em análises de rotina por meio de planilhas eletrônicas construídas em software de acesso relativamente fácil (*Microsoft Excel*)¹. Posteriormente, foi também apresentada uma planilha específica para a análise de fluoreto por potenciometria (eletrodo íon seletivo), que avaliava o limite de decisão para as concentrações 0,60 e 0,80 mg/L de fluoreto², ou seja, para as concentrações que definem a faixa de concentrações dentro do padrão de potabilidade segundo a legislação vigente para o Estado de São Paulo³. Finalmente, em uma comunicação de 2014⁴, mostramos que a estatística PG da ISO 8466-1⁵ era capaz de estimar a perda de linearidade da curva analítica em função do tempo de uso do eletrodo íon seletivo de fluoreto. Neste contexto, este trabalho objetiva mostrar melhorias realizadas na planilha utilizada na determinação de fluoreto. As análises a que as planilhas se referem já foram descritas anteriormente e, resumidamente, lidam com medidas de potencial realizadas em soluções aquosas tamponadas com TISAB III^{2, 4}; todos os cálculos adicionais introduzidos nas planilhas foram validados por processamento manual dos dados.

A primeira melhoria realizada foi a introdução do cálculo da estatística PG, ou seja, sempre que uma curva analítica é construída, simultaneamente a planilha calcula PG de modo a informar ao analista se o ajuste matemático linear aos dados experimentais (potenciais, em mV, em função do log das concentrações de fluoreto, em mg/L, das soluções padrão) é satisfatório quando comparado a um ajuste matemático não linear (polinômio de 2ª ordem). O valor da estatística PG é calculado pela equação 1⁵:

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (1)$$

onde

s_{y2}^2 = variância da função de calibração não linear

DS^2 = diferença de variâncias, calculada pela equação 2

$$DS^2 = (N - 2)s_{y1}^2 - (N - 3)s_{y2}^2 \quad (2)$$

onde

N = número de soluções-padrão

s_{y1}^2 = variância da função de calibração linear

Como a planilha original calcula o desvio padrão residual da função de calibração linear (equivalente a s_{y1}), pôde-se facilmente introduzir o cálculo da variância s_{y1}^2 . Para o cálculo da variância da função não linear, a regressão polinomial de 2ª ordem foi introduzida na mesma planilha, seguindo normas da ISO 8466-2⁶. Assim, para o modelo $y = a + bx + cx^2$, os coeficientes foram calculados pelas equações 3, 4 e 5,

$$c = \frac{(Q_{xy} \times Q_{x^3}) - (Q_{x^2y} \times Q_{xx})}{(Q_{x^3})^2 - (Q_{xx} \times Q_{x^4})} \quad (3)$$

$$b = \frac{Q_{xy} - cQ_{x^3}}{Q_{xx}} \quad (4)$$

$$a = \frac{(\sum y_i - b \sum x_i - c \sum x_i^2)}{N} \quad (5)$$

onde:

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (6)$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i y_i) - \left(\sum x_i \times \frac{\sum y_i}{N} \right) \quad (7)$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left(\sum x_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad (8)$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^2)^2}{N} \quad (9)$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 \times y_i) - \left(\sum y_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad (10)$$

Assim, a variância da regressão polinomial de 2ª ordem (s_{y2}^2) pôde ser calculada pela equação 11.

$$s_{y2}^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 3} \quad (11)$$

onde:

$$\hat{y} = a + bx_i + cx_i^2 \quad (12)$$

Na comparação com o valor crítico de F, se $PG \leq F$, a função de calibração não-linear não promove um ajuste significativamente melhor, e a função de calibração é considerada linear; se $PG > F$, os dados devem ser avaliados usando uma função de calibração não-linear. Dessa forma, pode-se acompanhar o desempenho do eletrodo íon seletivo sempre que este for utilizado, em análises conduzidas com curvas analíticas constituídas de 5 soluções padrão². A Figura 1A exibe a parte da planilha responsável por esse cálculo, em uma análise de água de abastecimento público: observe-se que o resultado do teste é expresso com a palavra “LINEAR”, em função da comparação feita entre o valor calculado de PG e o valor crítico de F (igual a 18,51, para 5 soluções padrão). A palavra “LINEAR” aparece com o uso do recurso de lógica “SE” do *Excel*[®]: neste caso, o valor de PG calculado é menor que o valor crítico. Uma situação oposta é exibida na Figura 1B, em que os cálculos mostram que o valor de PG calculado é maior que o valor crítico, e o resultado do teste é expresso como “NÃO LINEAR”. Quando se compara os resíduos do ajuste linear entre as duas séries de dados (Figuras 1A e 1B), observa-se que o perfil parabólico é mais evidente no segundo caso (resultado “NÃO LINEAR”).

A segunda melhoria é a inclusão da conclusão referente ao resultado da análise da amostra de água de abastecimento público: resumidamente, se o resultado de uma amostra se encontrar dentro da faixa de potabilidade estabelecida pela Resolução SS-250, a expressão “DE ACORDO” aparecerá na cela correspondente àquela amostra; em caso contrário, é a expressão “EM DESACORDO” que surgirá. Essas expressões são resultado do uso do recurso “SE(E)” do *Excel*[®] que compara o resultado de cada amostra com os valores dos extremos do intervalo de conformidade calculados como anteriormente descrito²; essa comparação está esquematizada a seguir na linguagem usada pelo *Excel*[®]:

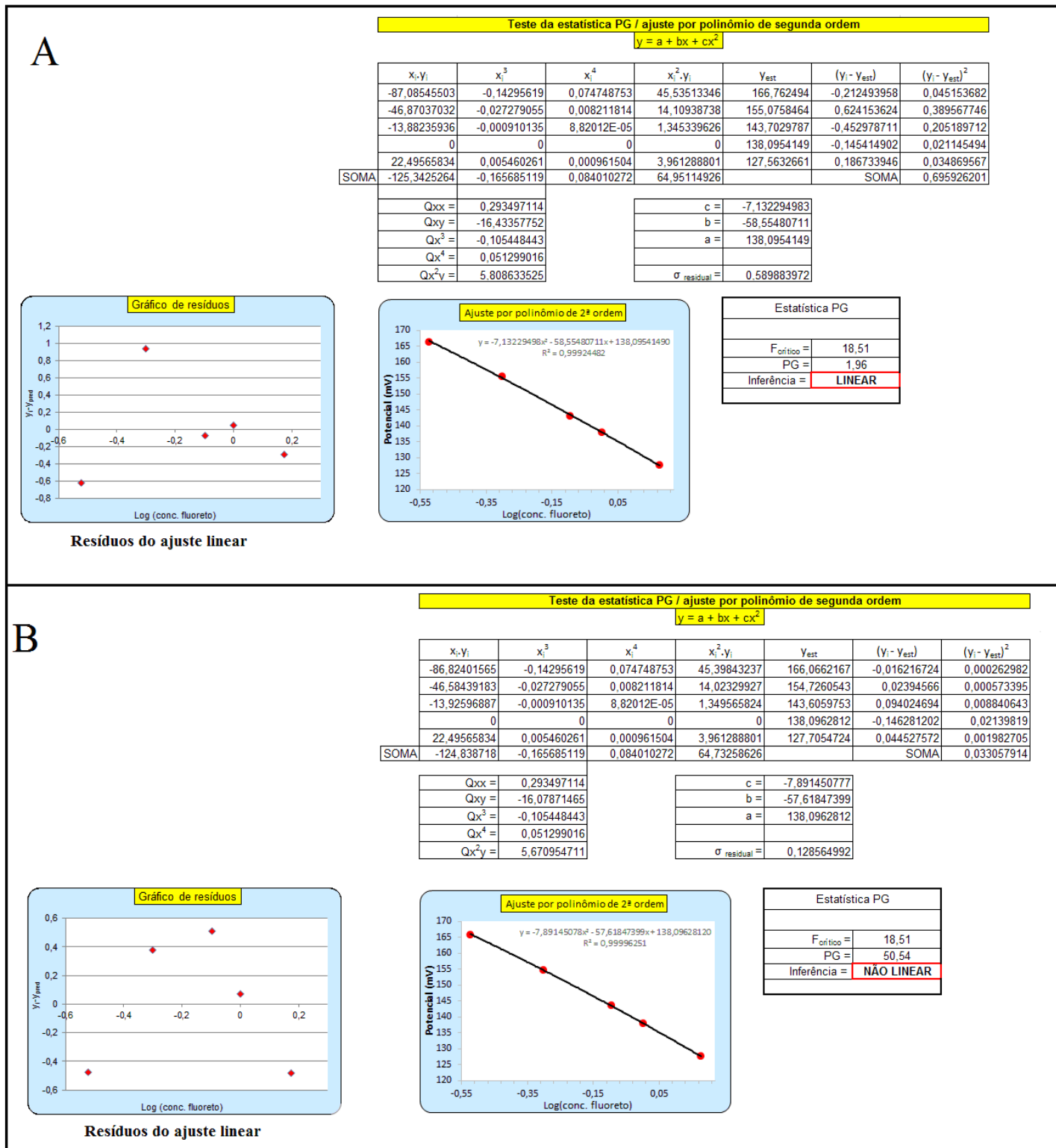


Figura 1. (A) Teste de linearidade com resultado “LINEAR” para os dados de calibração cujos resíduos do ajuste linear são mostrados à esquerda. (B) Teste de linearidade com resultado “NÃO LINEAR” para os dados de calibração cujos resíduos do ajuste linear são mostrados à esquerda. Ver discussão no texto.

=SE(E(F\$40>=L35;F\$35<=L35);"DE ACORDO";
"EM DESACORDO")

onde F40 é a cela contendo o limite de decisão calculado para 0,80 mg/L; F35 é a cela contendo o limite de decisão para 0,60 mg/L; e L35 é a cela contendo o resultado obtido para a amostra de água de abastecimento público. A Figura 2 exhibe exemplos simulados: as duas primeiras linhas da tabela de amostras (amostras 1 e 2) contêm resultados muito próximos ao limite de decisão calculado para 0,60 mg/L – como a comparação é feita com valores não aproximados, a planilha é capaz de diferenciar amostras com concentrações muito próximas, o que resulta em conclusões diferentes (“DE ACORDO” ou “EM DESACORDO”); o mesmo pode ser observado com relação às amostras 3 e 4,

que apresentam concentrações próximas ao valor superior do intervalo (0,80 mg/L); as demais amostras da Figura 2 situam-se dentro ou fora da faixa de potabilidade, e as respectivas conclusões refletem a situação particular de cada amostra.

Concluindo: além de calcular rotineiramente diversos parâmetros da curva analítica, utilizada na análise de fluoreto por potenciometria (incluindo os limites de decisão para as concentrações 0,60 e 0,80 mg/L)², esta versão da planilha realiza, também de forma rotineira, o teste de linearidade para acompanhar o desempenho do eletrodo íon seletivo ao longo do tempo, assim como decide sobre qual conclusão associar à amostra (“DE ACORDO” ou “EM DESACORDO”), tendo como base argumentos matemático-estatísticos.

PREDIÇÃO	
LIMITES DE DECISÃO	
0,60 mg/L	Limite de decisão para potencial, mV = 151,7
	Limite de decisão para concentração, mg/L = 0,566326
	Amostras em desacordo, mg/L: < 0,566
0,80 mg/L	Limite de decisão para potencial, mV) = 141,9
	Limite de decisão para concentração, mg/L = 0,847569
	Amostras em desacordo, mg/L: > 0,848

AMOSTRAS (nº de repetições = 2)						
		IC (95%) concentração				
Repet 1, mV	Repet 2, mV	média, mV	fluoreto, mg/L	Lim. inferior	Lim. superior	CONCLUSÃO
152	151,6	151,8	0,565	0,5233	0,6092	EM DESACORDO
151,8	151,4	151,6	0,569	0,5277	0,6141	DE ACORDO
141,6	142	141,8	0,852	0,7900	0,9185	EM DESACORDO
141,8	142,2	142	0,845	0,7836	0,9109	DE ACORDO
146	145	145,5	0,732	0,6792	0,7880	DE ACORDO
150	151	150,5	0,596	0,5525	0,6422	DE ACORDO
135	136	135,5	1,104	1,0183	1,1964	EM DESACORDO
152	152	152	0,560	0,5190	0,6043	EM DESACORDO

Figura 2. Acima: parte da planilha responsável pelos cálculos dos limites de decisão para 0,60 e 0,80 mg/L; Abaixo: parte da planilha com a tabela de amostras incluindo a coluna para conclusão (“DE ACORDO” e “EM DESACORDO”). Ver discussão no texto.

REFERÊNCIAS

1. Dovidauskas S, Okada IA, Sakuma AM, Duran MC, Oliveira CC. Emprego de planilhas eletrônicas, baseadas nas normas ISO e recomendações IUPAC, em curvas analíticas da análise de água. *Rev Inst Adolfo Lutz*.2013;72(1):13-24.
2. Dovidauskas S, Okada IA, Okada MM, Briganti RdC, Oliveira CCd. Avaliação de limite de decisão (CCa) e capacidade de detecção (CCb) a partir de curvas analíticas em análises de águas para substâncias com teores permitidos: uma planilha eletrônica para a interpretação de resultados em Laboratórios de Saúde Pública. *Rev Inst Adolfo Lutz*. 2014;73(2):148-157.
3. SES. Resolução SS-250, de 15/08/1995, Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo. *Diário Oficial - Poder Executivo - Seção 1*. 1995 (Publicada em 16/08/1995):11.
4. Okada IA, Okada MM, Briganti RDC, Dovidauskas S. Monitoramento do desempenho do eletrodo íon seletivo de fluoreto através de métodos estatísticos. *Bol Inst Adolfo Lutz*.2014;24(1):23-25.
5. ISO. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function. International Organization for Standardization 1990; ISO 8466/1.
6. ISO. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions. International Organization for Standardization. 2001;ISO8466-2.