

Ao utilizarmos a hipótese nula de que os dois métodos são igualmente exatos e precisos pois suas médias estão muito próximas do valor nominal adicionado, e as variâncias estão menores que 3%, os valores a serem obtidos pelos dois experimentos devem ser iguais, portanto a soma dos quadrados dos dois métodos dividido pelo número de graus de liberdade total resulta na variância agrupada.

$$S^2_T = \frac{\sqrt{(Y_{TI} - Y_{TI})^2} + \sqrt{(Y_{ICP} - Y_{ICP})^2}}{N_{TI} + N_{ICP} - 2} = 1,0498 \quad (3)$$

STATISTIC METHODS FOR ANALYTICAL METHOD ESTIMATIVE.

ABSTRACT. The statistics methods can to help a researcher in a analytical methods development. Two analytical methods were development for determination of Nb-20%Ta composition, and statistics methods were used for determine the most effective.

A partir do número de testes e da variância agrupada, podemos calcular a variância estimada para a diferença das médias dos métodos.

INTRODUÇÃO

A pesquisa científica é um processo de aquisição de novos conhecimentos através das tarefas realizadas. No desenvolvimento de metodologias analíticas muitas vezes nos deparamos com a obtenção de resultados que, quando normalmente analisados, apresentam conclusões que muitas vezes podem não ser as mais corretas. O objetivo dos métodos estatísticos é assegurar que interações em um processo de investigação sejam planejadas e os dados analisados de tal forma que exista uma convergência à obtenção de uma solução segura e rápida.

$$\text{Variância Estimada} = S^2_T \left(\frac{1}{N_{TI}} + \frac{1}{N_{ICP}} \right) = \frac{S^2_T}{5} \quad (4)$$

$$\text{Variância Estimada} = \frac{1,0498}{5} = 0,2100$$

Após o cálculo da variância estimada, podemos calcular o erro padrão estimado para a diferença entre as médias dos métodos.

$$\text{Erro Estimado} = \frac{S^2_T}{5} = 0,2100 = 0,4582 \quad (5)$$

PONTOS BÁSICOS

A aleatorização dos ensaios é um dos fatores importantes para garantir a validade inferencial em teste de comparação entre dois tratamentos devido a distúrbios não especificados nos desenvolvimentos analíticos. O objetivo da comparação entre dois tratamentos é verificar se existe entre eles uma diferença real; estimar esta diferença e medir a precisão do que foi estimado. Algumas fontes de dificuldades encontradas quando utilizamos os métodos estatísticos promovem um confronto típico com o seu usuário: erros experimentais, confusão com relação à causa, e complexidade dos efeitos [1]. No desenvolvimento de uma metodologia analítica a mais exata e precisa possível, para a determinação do teor de Tântalo em uma liga Nb-20%Ta, utilizou-se duas técnicas: cromatografia por troca iônica, e ICP/AES [2].

Se nossas suposições são corretas e apropriadas, o correspondente nível de significância associado com a hipótese nula de que os métodos são iguais, será obtida pela seguinte estatística:

$$t_0 = \frac{(Y_{ICP} - Y_{TI}) - (N_{ICP} - N_{TI})\mu}{\text{ERRO ESTIMADO}} \quad (6)$$

onde, utilizamos a tabela t com 8 graus de liberdade. Neste caso, como a hipótese nula por nós assumida é que não há diferenças entre os métodos, $(N_{ICP} - N_{TI}) = 0$, portanto:

$$t_0 = \frac{0,213 - 0}{0,4582} = 0,4649 \quad \text{Pr} (t) = 0,4649 = 0,3249$$

O nível de significância obtido (32,49%) demonstra que os métodos não são idênticos, como sugeria a nossa hipótese nula.

METODOLOGIA E RESULTADOS

A não existência de uma adequada distribuição de referência e a proximidade da média das metodologias conduzem à uma hipótese nula de que as metodologias são iguais. A tabela I ilustra a média dos resultados obtidos de 20 amostras padrão de concentração conhecida (Nb = 79,00%, confeccionados a partir de padrões puros dos elementos - CERAC) as quais foram aleatoriamente analisadas.

CONCLUSSES

O nível de significância obtido indica que existe uma desigualdade entre analisar uma liga de Nb-20%Ta por ICP/AES e por troca iônica. A análise final indica que a metodologia mais apropriada para a análise da liga é a metodologia por ICP/AES, pois o seu desvio e a sua média, quando comparado com os da troca iônica demonstram um maior grau de confiabilidade. Este processo de estudo estatístico no desenvolvimento de métodos analíticos é de fundamental importância, devendo sempre ser considerado pelo pesquisador.

Tabela I. Resultado da Amostragem (%)

	Troca Iônica	ICP/AES
Média	78,98	79,20

A variância das amostragens é dada pelas equações:

$$S^2_{TI} = \frac{\sqrt{(Y_{TI} - Y_{TI})^2}}{N_{TI} - 1} = \frac{\sqrt{16,200004}}{9} = 1,8000 \quad (1)$$

$$S^2_{ICP} = \frac{\sqrt{(Y_{ICP} - Y_{ICP})^2}}{N_{ICP} - 1} = \frac{\sqrt{2,69721}}{9} = 0,2997 \quad (2)$$

BIBLIOGRAFIA

[1] Box, G.E.P., Hunter, W.G., and Hunter, J.S., Statistic for Experimenters - An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1978.

[2] Conti, R.A., and Bizaio L.R., Determination of Composition and Trace Metallic Impurities in Niobium-Based Alloys by ICP/AES, 1992 Winter Conference on Spectrometry, San Diego (USA), 1992, Pré-Print.