

Z-score robusto multielementar e DD-SIMCA na avaliação de resultados no estudo da homogeneidade durante preparação de material de referência de laboratório

Adriano V. B. Chagas (PG),^{1,2,3*} Caio S. A. Felix (PQ),^{2,3} Saulo V. A. Dantas (PG),^{1,2,3*} Matheus B. Melo (PG),^{1,2,3} Francisco A.S. Cunha (PQ),^{1,2,3} Marcia M. C. Ferreira (PQ),⁵ Sergio Luís Costa Ferreira (PQ),^{1,2}.

adrianovchagas@hotmail.com; slcf@ufba.br

¹Instituto de química, UFBA; ²Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) UFBA; ³Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de energia & ambiente (INCT-E&A) UFBA; ⁴Centro Universitário SENAI, CIMATEC; Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada (LQTA), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-Unicamp,

Palavras Chave: Homogeneidade, material de referência, DD-SIMCA, z-score, Quimiometria

INTRODUÇÃO

A homogeneidade é um requisito essencial na produção de materiais de referência (RM), sendo desafiador em matrizes complexas como solos, devido a variação de textura, teor de matéria orgânica e composição mineral (Wyzykowski et al., 2022). Este estudo avalia a homogeneidade de um candidato a material de referência de solo, por meio de ferramentas quimiométricas, tais como Z-score robusto e Data-Driven SIMCA (DD-SIMCA). Para assegurar que a porção analisada seja representativa, foram realizados estudos de homogeneidade intra e inter frascos. O estudo intra frasco teve como objetivo avaliar a uniformidade do material dentro de um mesmo frasco, da primeira à última porção. Já o estudo inter frasco buscou verificar a homogeneidade entre diferentes frascos, garantindo que todo o lote seja composto por unidades equivalentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todos os estudos foram analisados os elementos As, Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr e Zn. No estudo intra frasco (Tabela 1), 12 réplicas de um frasco aleatório foram analisadas utilizando 0,5 g por medição. Os valores de z-score robusto ficaram entre -2 e +2, indicando homogeneidade dentro do frasco. No estudo inter frasco, 10 frascos foram avaliados em triplicata com a mesma massa, apresentando valores de z-score variando de -1,42 a 1,89, todos dentro do intervalo aceitável, o que demonstra homogeneidade entre os frascos do lote.

A Figura 1 mostra o gráfico de aceitação da matriz de treino (30×13), pré-processada por auto escalamento. Os subconjuntos foram definidos pelo algoritmo Kennard-Stone. O modelo apresentou 5 graus de liberdade para a distância de score e 3 para a ortogonal, com todas as amostras dentro da área de aceitação (99% de confiança), indicando bom ajuste e sensibilidade de 100%. Na matriz teste (12×13), avaliada na Figura 2, todas as amostras também

ficaram dentro da área de aceitação, confirmando a homogeneidade do candidato a material de referência.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Média	Sd	Mediana
R.M.	12,41	11,58	11,24	11,70	11,32	11,37	11,81	11,11	11,09	12,46	12,46	12,55	11,76	0,57	11,64
Z-score	1,152	-0,313	-0,918	-0,106	-0,775	-0,677	0,092	-1,138	-1,174	1,234	1,230	1,393			
Zrobust	0,928	-0,071	-0,483	0,071	-0,386	-0,319	0,205	-0,633	-0,658	0,984	0,981	1,092			

R.M. (resposta múltipla); Sd (desvio padrão)

Tabela 1. Z-score robusto multielementar teste intra frasco

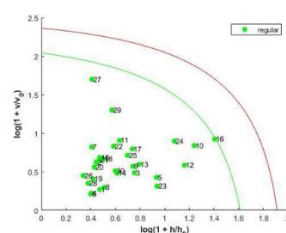


Figura 1. Gráfico de aceitação do conjunto de treino para $\alpha = 0.01$, 2PCs

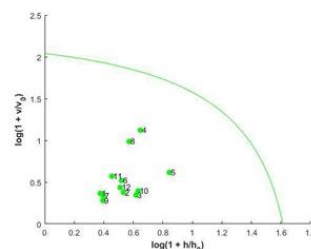


Figura 2. Gráfico de aceitação do conjunto de teste

CONCLUSÕES

Os resultados apresentaram distribuição uniforme dos analitos, demonstrando sua adequação para uso como material de referência, comprovando a homogeneidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESB e CAPES pelo apoio financeiro, assim como à UFBA, ao INCT-E&A e ao CIENAM pela disponibilização dos equipamentos..

- [1] Wyzykowski, J.; Mascarenhas, R. B.; de Jesus, T. B.; Gloaguen, T. V.; Costa, O. D. A. V. *Catena* 2022, 210, 105890.