

Erros sistemáticos em preparo de amostras

Slides Prof. Francisco José Krug

Fontes de erros

- Amostragem
- Preparo de amostras
- Preparo de reagentes
- Material de referência certificado diferente das amostras reais
- Calibração do instrumento
- Medidas
- Processamento dos dados
- Apresentação dos resultados
- Interpretação dos resultados

Erros sistemáticos e incertezas

- Erros determinados
(sistemáticos)



São conhecidos ou identificados



Podem ser corrigidos

Afetam a exatidão

fjkruq@cena.usp.br

- Erros indeterminados
(incertezas)



Origens não definidas



Tratados estatisticamente

Afetam a precisão

Exatidão das medidas



Concordância entre a medida realizada e o valor verdadeiro



Teste t de Student

fjkruq@cena.usp.br

$$|m_{\text{exp}} - m_{\text{verd}}| < k (\sigma_{\text{exp}}^2 + \sigma_{\text{verd}}^2)^{1/2}$$

$$K = 2$$

95%

Precisão das medidas

A incerteza devida ao acaso no valor de uma medida x , ou a correspondente incerteza na estimativa de um resultado analítico, é representada pela precisão das medidas:

$$\bar{X} \pm S \quad \leftarrow \quad \text{Incerteza representada por 1 desvio-padrão ou 1s}$$

$$S = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 \right]^{1/2}$$

Quando $n \gg 10 \Rightarrow S \rightarrow \sigma$

fjkrug@cena.usp.br

A sequência analítica

- Definição do problema
- Escolha do método
- **Amostragem**
- Pré-tratamento da amostra
- Medida
- Calibração
- Avaliação
- Ação

flknug@cena.usp.br

Qualidade em análises químicas - I (Kateman & Pijpers, 1981)

- Qualidade da amostra
 - **Homogeneidade**
 - Elemento
 - Massa
 - Método de amostragem
- Qualidade do método de amostragem

flknug@cena.usp.br

6. Kateman, F.W. Pijpers. *Quality Control in Analytical Chemistry*. New York, Wiley, 276 p, 1981.

Exemplo: Homogeneização de amostras biológicas

- Proporciona diminuição de diversidade química/biológica
- ➔ • Moagem pode proporcionar contaminações ou perdas de analitos
- Procedimentos dependem da quantidade/tamanho da amostra, parâmetros físico-químicos, dureza, umidade, etc
- Não existem procedimentos-padrão

Ph. Quevauviller, Sci. Total Env., v. 176, p.141, 1995

fjkrug@cena.usp.br

Composição aproximada de materiais usados em equipamentos de moagem

	ágata %	porcelana %	alumina %	óxido de zircônio	%
SiO ₂	99,91	61,0	16,5	SiO ₂	0,1
Al ₂ O ₃	0,02	34,0	83,0	Al ₂ O ₃	
Na ₂ O	0,02			Na ₂ O	
K ₂ O	0,01	3,0		K ₂ O	
Fe ₂ O ₃	0,01			Fe ₂ O ₃	0,03
MnO	0,01			MnO	
CaO	0,01			CaO	1,5
MgO	0,01			MgO	1,5
óxidos		2,0	0,5	ZrO	97,0

B. Market, Sci.Total Env., 176(1995)45

fjkrug@cena.usp.br

Composição aproximada de materiais usados em equipamentos de moagem

	Carbeto de boro %	Carbeto de tungstênio %	Titânio %	Aço cromo %	Aço carbono %
Fe	0,1		0,1	84,0	99,11
Cr				12,0	
C	21-23		0,08	1,65	0,15
Si	0,1			0,3	0,25
Mn				0,3	0,40
Co		6,0			
Mo				0,3	
V				0,3	
W		94,0		0,5	

B. Market, Sci.Total Env., 176(1995)45

fkuuplacenau.usp.br

Qualidade em análises químicas - I (Kateman & Pijpers, 1981)

- **Qualidade da amostra**
 - Homogeneidade
 - Elemento
 - **Massa**
 - Método de amostragem
- **Qualidade do método de amostragem**

G. Kateman, F.W. Pijpers. Quality Control in Analytical Chemistry. New York, Wiley, 276 p, 1981.

fkuuplacenau.usp.br

Coefficientes de variação propostos para Cd no material IAEA-393 (algas) em função da massa da amostra

massa	coeficiente de variação
0,01 mg	50 %
0,1 mg	15,8 %
1 mg	5 %
10 mg	1,58 %
100 mg	0,5 %

M. Rossbach, P. Ostapczuk, H. Emons. Microhomogeneity of candidate reference materials: comparison of solid sampling Zeeman -AAS with NAA. Frezenius J. Anal. Chem. 260(1998) 380-383.

fkrug@cena.usp.br

A sequência analítica

- Definição do problema
- Escolha do método
- Amostragem
- **Pré-tratamento da amostra**
- Medida
- Calibração
- Avaliação
- Ação

fkrug@cena.usp.br

A sequência analítica

Pré-tratamento da amostra

É oportuno observar que, entre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento das amostras é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa que se cometem mais erros e que se gasta mais tempo. É também a etapa de maior custo.

fkrug@cena.usp.br

Preparo de amostras e qualidade:

- Os erros totais de uma análise química são devidos, em muitos casos, às tarefas realizadas na etapa de pré-tratamento.
- O pré-tratamento das amostras pode representar até 99% do tempo total de uma análise (60% em média).
- A etapa de preparação pode representar mais de 90% dos custos analíticos.
- O tempo necessário para se concluir uma análise devido ao pré-tratamento pode variar de 2 minutos a dezenas de horas.

fkrug@cena.usp.br

Pré-tratamento de amostras

- a etapa de pré-tratamento das amostras inclui todo o procedimento de preparo no laboratório
- o tipo de pré-tratamento depende do estado da amostra que entra no laboratório
- a maioria das técnicas requer decomposição prévia da amostra
- principais razões para o pré-tratamento:
 - homogeneização
 - dissolução de amostras sólidas
 - separação de substâncias interferentes
 - pré-concentração dos analitos

Ph. Quevauviller, Sci.Total Env., 176 (1995)141

fjkrua@cena.usp.br

Erros no preparo de amostras dentro do laboratório

fjkrua@cena.usp.br

Influência de "brancos analíticos" na determinação de baixas concentrações de chumbo

	<i>Pb (µg)</i>
Primeira análise de vidro NIST	330 ± 250
Análise com ácidos selecionados	260 ± 200
Análise em capela de fluxo laminar Classe 100	20 ± 8
Análise com ácidos de alta pureza em sala branca	2 ± 1

Adaptado de Skip Kingston, 1996. "The Role of Analytical Blank in Accurate Trace Analysis". Thomas Murphy, NBS Special Publication 4222, Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling and Analysis. Proc. 7th IMR Symposium, 1974, Gaithersburg-MD.

fjkrua@cena.usp.br

O branco analítico

(também conhecido como o "*calcanhar de Aquiles*" da química analítica de traços)

amostra	$m_{am} \pm s_{am}$	55,5 ± 0,3
branco	$m_{br} \pm s_{br}$	11,0 ± 5,0
amostra - branco	$m_{am} - m_{br} \pm (s_{am}^2 + s_{br}^2)^{1/2}$	44,5 ± 5,1

fjkrua@cena.usp.br

Como controlar o branco analítico?

Evitar contaminação de 3 fontes primárias:

- Laboratório
- Reagentes
- Aparelhos

fjkrug@cena.usp.br

Principais erros no preparo de amostras

- Contaminação
 - **Pelo ar**
 - Impurezas em reagentes
 - Materiais
- Perda de elementos
 - Por volatilização
 - Por adsorção
- Decomposição incompleta das amostras

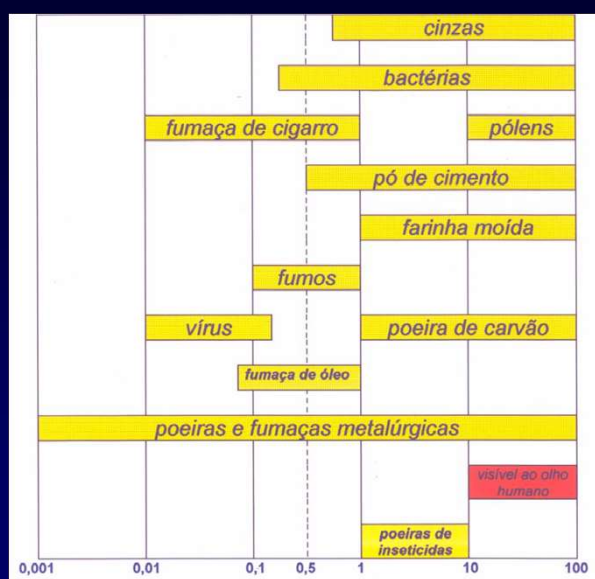
fjkrug@cena.usp.br

Teores de alguns elementos no ambiente de trabalho

	Al	Ca	Fe	K	Pb	Zn
Ar não filtrado	3000	2700	3200	8000	2150	1600
Ar filtrado ($\mu\text{g m}^{-3}$)		<0,004	<0,006	<0,004	<0,04	<0,02
Fumaça de cigarro ($\mu\text{g g}^{-1}$)			7			10
Cosméticos ($\mu\text{g g}^{-1}$)		60000	1100	250		35000
suor ($\mu\text{g ml}^{-1}$)		4-10	1	350	0,1-3	1
Pele ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1-2	250	10	3000		6-20
Cabelo	4-30	3200	5-70	900	3-70	450

fjkrug@cena.usp.br

Contaminantes mais comuns no ar



Adaptado de Skip Kingston, 1996

fjkrug@cena.usp.br

Classes de limpeza

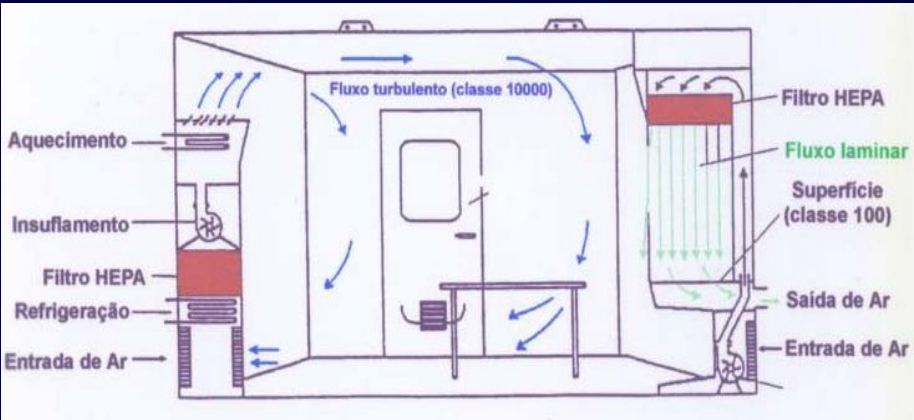
USFS 209E	ISO 14 644	partículas / m ³	
		≤ 0,5 µm	≤ 5 µm
	ISO Classe 1	-	-
	ISO Classe 2	4	-
Classe 1	ISO Classe 3	35	-
Classe 10	ISO Classe 4	352	-
Classe 100	ISO Classe 5	3520	29
Classe 1000	ISO Classe 6	35200	293
Classe 10000	ISO Classe 7	352000	2930
Classe 100000	ISO Classe 8	3520000	29300
	ISO Classe 9	35200000	293000

E.S.F. Benett. E o impacto de uma norma ISO na classificação de salas limpas Revista da Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação, 6(1998)20-23.

Reprodução autorizada

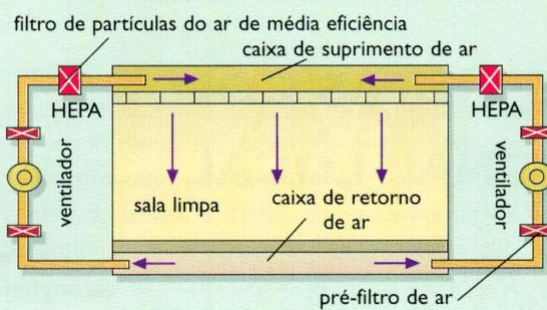
fjkrua@cena.usp.br

Esquema de uma sala limpa



fjkrua@cena.usp.br

**FIG. 2 - PROJETO MELHORADO DE
SALA LIMPA DE ALTA CLASSE**

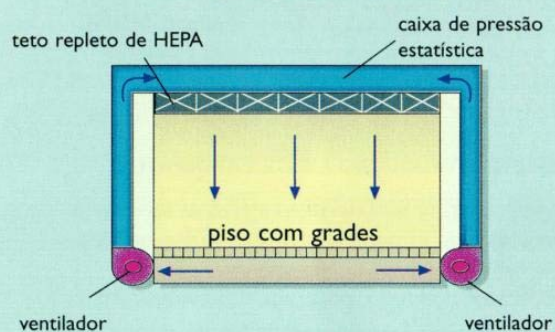


Reprodução autorizada

Fei Peng, Guangbei Tu. Estudo de salas limpas em fluxo unidirecional local. Revista da Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação, v.3, n.10, 29-32, 1999.

fjkrug@cena.usp.br

**FIG. 1 - PROJETO ORIGINAL DE
SALA LIMPA DE ALTA CLASSE**



Reprodução autorizada

Fei Peng, Guangbei Tu. Estudo de salas limpas em fluxo unidirecional local. Revista da Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação, v.3, n.10, 29-32, 1999.

fjkrug@cena.usp.br

Concentração de alguns elementos no ar de laboratórios ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Fe	Cu	Pb	Cd
Laboratório comum	0,2	0,02	0,4	0,002
Sala branca	0,001	0,002	0,0002	n.d.
Capela de fluxo laminar	0,0009	0,007	0,0003	0,0002

Maienthal, E.J., In J.K. Taylor ed. National Bureau of Standards. Technical Note 545, p.53-54, 1970

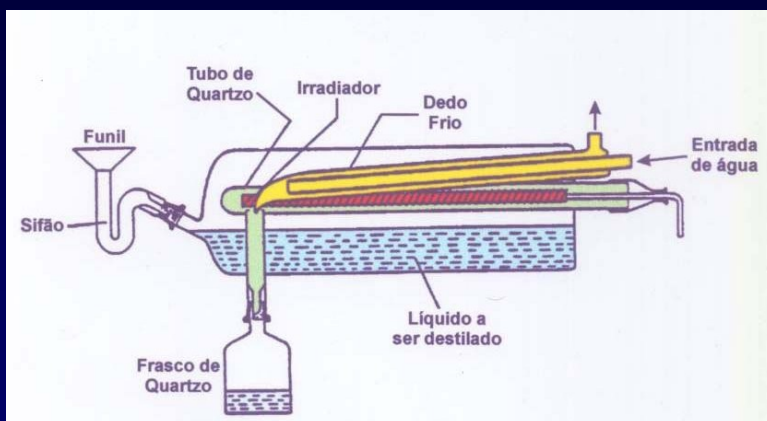
fjkrug@cena.usp.br

Principais erros sistemáticos no preparo de amostras

- **Contaminação**
 - Pelo ar
 - **Impurezas em reagentes**
 - Materiais
- Perda de elementos
 - Por volatilização
 - Por adsorção
- Decomposição incompleta das amostras

fjkrug@cena.usp.br

Purificação de água ou ácidos por destilação abaixo do ponto de ebulição



Cortesia Hans Kürner

fikrug@cena.usp.br

Destilador "sub-boiling"

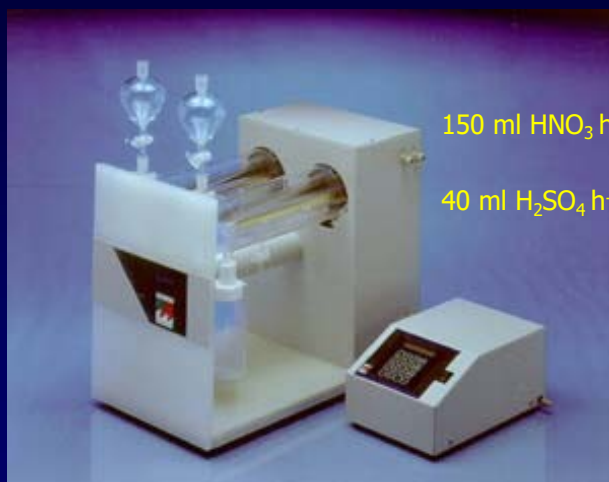


Impurezas residuais em diferentes ácidos. Dados em ng/ml
(Tschöpel et al, Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 1-14, 1980)

	Cd	Cu	Fe	Al	Pb	Mg	Zn
H ₂ O	0,01	0,04	0,32	<0,05	0,02	<0,02	<0,04
HCl 10 M "subboiling"	0,01	0,07	0,6	0,07	0,05	0,20	0,2
HCl 10 M Suprapur	0,03	0,2	11	0,8	0,13	0,5	0,3
HCl 12 M p.a.	0,1	1,0	100	10	0,5	14	8,0
HNO ₃ 15 M "subboiling"	0,001	0,25	0,2	<0,005	<0,002	0,15	0,04
HNO ₃ 15 M Suprapur	0,06	3,0	14	18	0,7	1,5	5,0
HNO ₃ 15 M p.a.	0,1	2,0	25	10	0,5	22	3,0
HF 54% "subboiling"	0,01	0,5	1,2	2,0	0,5	1,5	1,0
HF 40% Suprapur	0,01	0,1	3,0	1,0	3,0	2,0	1,3
HF 54% p.a.	0,06	2,0	100	5,0	4,0	3,0	5,0

fluig@conae.br

DuoPUR Acid Purification System
Cortesia Milestone



150 ml HNO₃ h⁻¹ a 300 W

40 ml H₂SO₄ h⁻¹ a 1000 W

DuoPUR Acid Purification System

Comparison of trace metal contamination in select high-purity nitric acids. Concentration in pg/g.

	DuoPUR Double distilled	Fisher Optima™	Baker Ultrex®
Ti	5.5 ± 1.1	<20	<100
V	0.8 ± 0.4	< 1	< 20
Cr	3.1 ± 0.7	<10	< 50
Mn	1.4 ± 0.4	< 1	< 20
Co	0.5 ± 0.3	< 1	< 20
Ni	8.1 ± 3.0	<10	<100
Cu	10 ± 2.5	< 2	< 50
Zn	12 ± 3.2	< 2	<100

Principais erros sistemáticos no preparo de amostras

- **Contaminação**
 - Pelo ar
 - Impurezas em reagentes
 - **Materiais**
- Perda de elementos
 - Por volatilização
 - Por adsorção
- Decomposição incompleta das amostras

Impurezas em diferentes materiais (ng/g).

Adaptado de Tolg e Tschöpel, Anal. Sci. 3(1987)199-208.

Elemento	Carbono Vítreo	PTFE Teflon	Quartzo Heralux	Quartzo Suprasil	Vidro Borossilicato
B	100	-	100	10	principal
Na	350	25000	1000	10	principal
Mg	100	-	100	100	6x10 ⁵
Al	6000	-	30000	100	principal
Si	85000	-	principal	principal	principal
K	80000	-	800-3000	100	10 ⁶
Ti	12000	-	800	100	3000
Cr	80	30	5	3	3000
Mn	100	-	10	10	6000
Fe	2000	10	800	200	2x10 ⁵

Impurezas em diferentes materiais (ng/g).

Adaptado de Tolg e Tschöpel, Anal. Sci. 3(1987)199-208

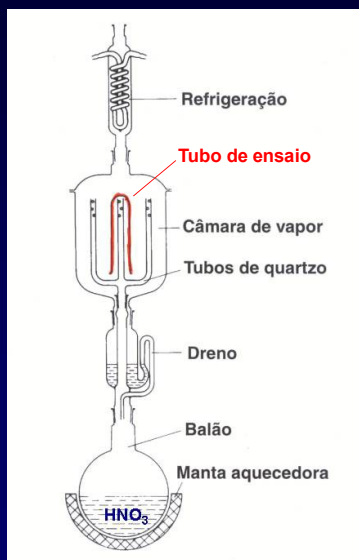
Elemento	Carbono Vítreo	PTFE Teflon	Quartzo Heralux	Quartzo Suprasil	Vidro Borossilicato
Co	2	2	1	1	100
Ni	500	-	-	-	2000
Cu	200	20	70	10	1000
Zn	300	10	50	100	3000
As	50	-	80	0,1	500-22000
Cd	10	-	10	-	1000
Sb	10	0,4	2	1	8000
Hg	1	10	1	1	-

Elan@cenal.usp.br

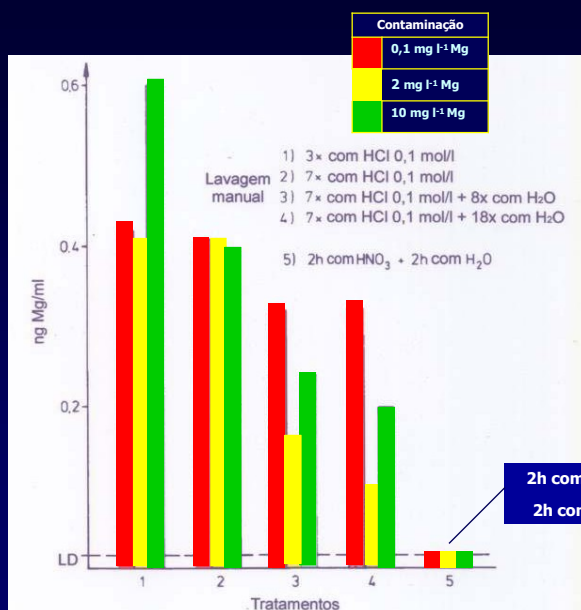
Sistema para limpeza de materiais de quartzo com vapor de ácido nítrico

1. Lavagem com vapor de HNO_3 durante a noite.
2. Enxaguar com água
3. Secar em ambiente classe 100

Tschöpel et al, Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 1-14, 1980.



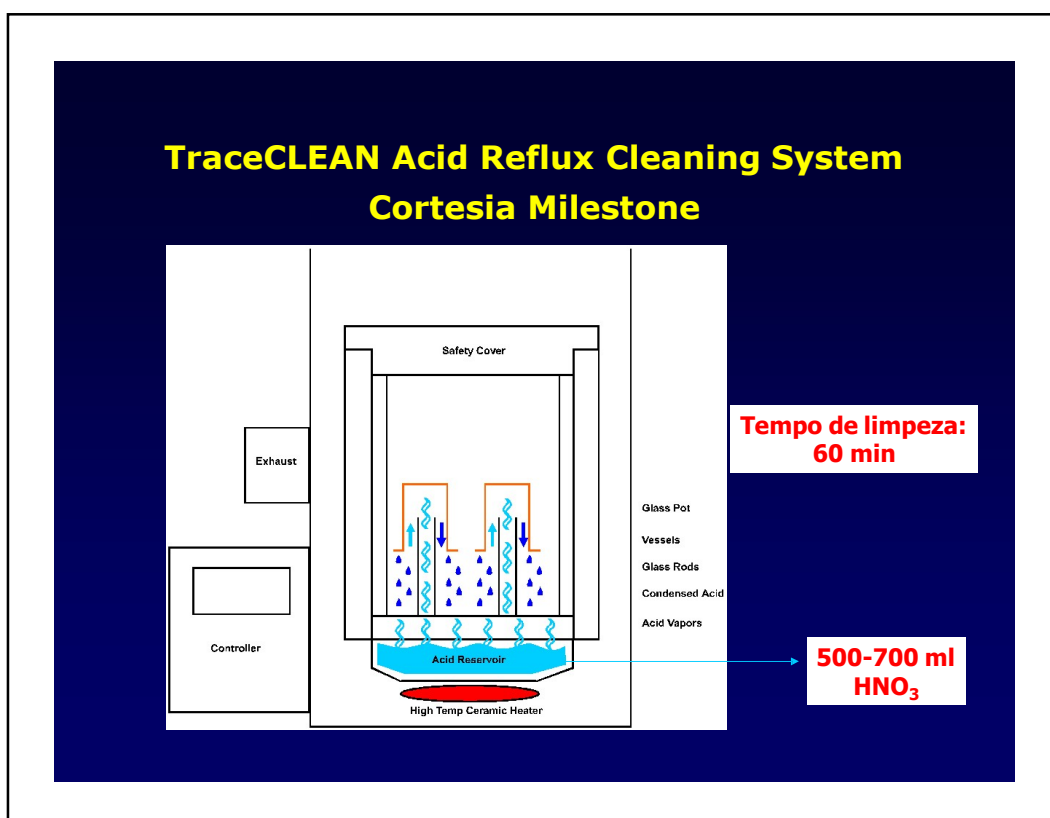
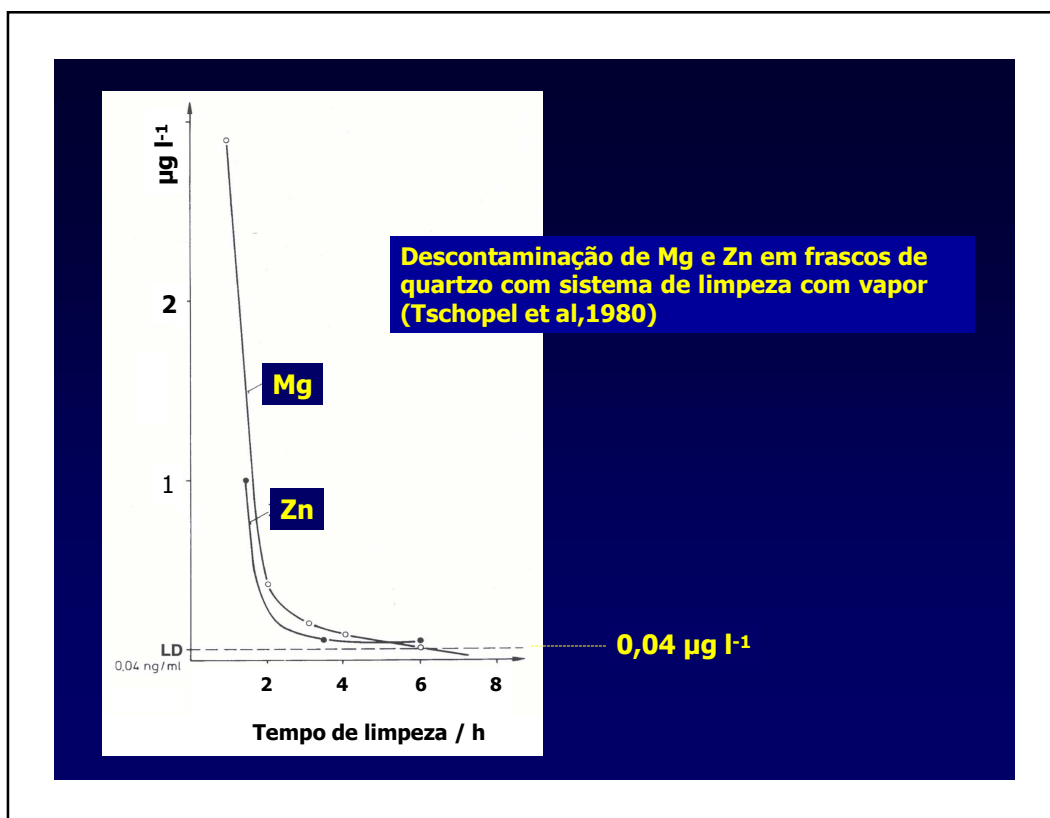
flkrug@cena.usp.br



Diferentes procedimentos de limpeza de frascos de quartzo

2h com vapor de HNO_3
+
2h com vapor de H_2O

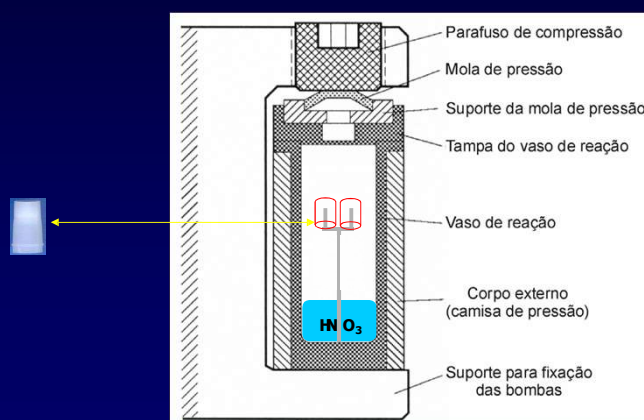
flkrug@cena.usp.br



TraceCLEAN Acid Reflux Cleaning System Cortesia Milestone



Ramon M. Barnes, Sueli P. Quinaia, Joaquim A. Nóbrega, Thelma Blanco. A fast microwave-assisted, acid-vapor, steam cleaning procedure for autosampler cups.
Spectrochim. Acta part B, v.53, p.769-771, 1998



Análise de "brancos" por ICP-MS usando frascos de TFM

Elemento	ng/l	Elemento	ng/l
As	240	Li	90
B	400	Mo	260
Ba	40	Pb	150
Be	30	Sb	10
Cd	0,8	Sc	40
Ce	190	Se	10
Co	20	Sr	50
Cu	30	Ta	10
Ga	20	Zn	310

fjkrug@cena.usp.br

Cortesia Milestone

Contaminação causada por elementos (ng/ml) em brancos de soluções ácidas preparados a partir de reagentes idênticos após uso em frascos de PFA e TFM

Elemento	PFA	TFM	Elemento	PFA	TFM
Al	2.7	ND	Mo	0.6	<DL
B	7.5	1.8	Pb	67	0.03
Ba	0.9	<DL	Sb	0.6	<DL
Bi	0.5	<DL	Sr	0.2	0.1
Cd	4.7	0.1	Th	0.5	<DL
Co	0.8	<DL	U	0.3	<DL
Cr	0.4	0.1	W	5.4	<DL
Hf	1.4	<DL	Zn	0.6	0.2
La	0.2	<DL	Zr	1	<DL

fjkrug@cena.usp.br

Cortesia Milestone

Principais erros sistemáticos no preparo de amostras

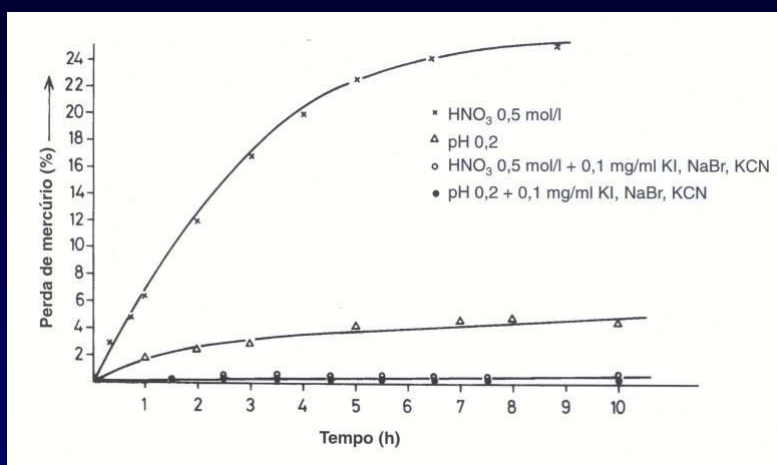
- Contaminação
 - Pelo ar
 - Impurezas em reagentes
 - Materiais
- Perda de elementos
 - **por volatilização**
 - por adsorção
- Decomposição incompleta das amostras

fkrug@cena.usp.br

Perdas por volatilização (Bock,1979)

Elemento	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Al		0	0; +			
As	+++	+++	0; +++	+++		+++
B	+++					
Ca	++	0	0	0	0	0
Cd	0	0	++			
Co	++; +++	0; +++	0; +++	0	0; +++	0; +++
Cr	0	0	0	0	+++	++
Cu	0	0; +++	0; ++	0; +++	0; +	0; ++
Fe	+++; +++	0; +	0; +++	0; +++		0; +++
Hg	+++		+++	+++		+++
K	+++		++; +++	0; +	+	+++; +++
Mg		0	0			0; +
Mn	0	0	0; +	0	0	0; ++
Mo	0	0; +++	0; +++	0		++
Na	++	0; ++	0	++		++
Ni		0	0; +	0	0	
Pb	0	0; +	0; +++	0; +	0; +	0; +++
Sb	+++		++	+		+++
Zn	0	0; ++	0; +++	0; +++	0; +	0; +++
0	nenhuma perda			++	6 a 20 % de perda	
+	2 a 5 % de perda			+++	> 20%	

fkrug@cena.usp.br



**Volatilização de mercúrio de soluções aquosas
(Tschopel et al. Talanta, 22, 889-899, 1975)**

fkrug@cena.usp.br

Fundentes mais comuns utilizados em decomposições por fusão

Fundente		Ponto de fusão (°C)
Hidróxido de sódio	NaOH	318
Hidróxido de potássio	KOH	360
Pirossulfato de sódio	Na ₂ S ₂ O ₇	403
Pirossulfato de potássio	K ₂ S ₂ O ₇	419
Peróxido de sódio	Na ₂ O ₂	480 (decompõe-se)
Metaborato de lítio	LiBO ₂	845
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	851
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	891
Tetraborato de lítio	Li ₂ B ₄ O ₇	930

fkrug@cena.usp.br

cortesia António Celso Spínola Costa

fkrug@cena.usp.br

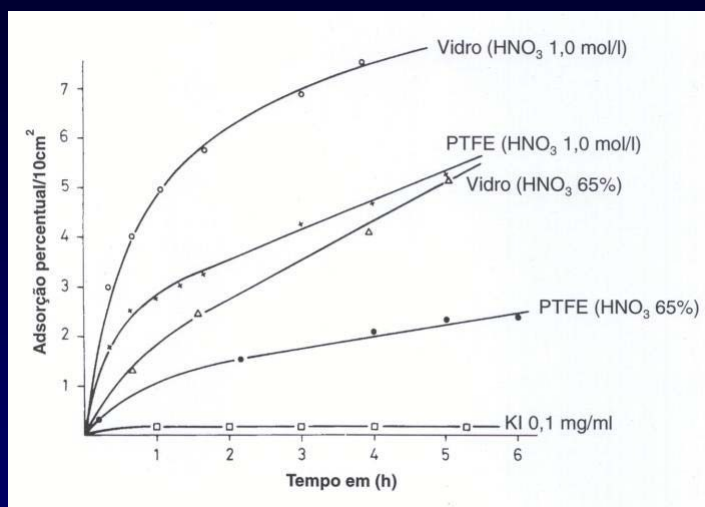
Decomposição por Fusão: algumas aplicações (II)

Fundente	Temp. (°C)	Material do cadinho	Substâncias tratadas	Elementos voláteis
LiBO ₂ ou Li ₂ B ₄ O ₇	900-950	Pt Pt-Au Grafite	silicatos, solos, óxidos de Al, Cr, Mg, Ca, Fe, materiais refratários	Ag, As, Bi, Br, Cd, Cl, F, Ga, Hg, In, I, Os, Pb, Re, Ru, S, Sb, Se, Te, Tl, Zn
KHSO ₄ ou K ₂ S ₂ O ₇	420-700	Pt	sulfetos, óxidos de Be, Cr, Fe, Nb, Ta, Ti, Zr, de lantanídeos	Bi, Cd, Hg, Pb, S, Se, Tl, Zn
Na ₂ O ₂	450-1000	Ni, Fe, Ag, Zr, carbono vítreo, Pt (max.450°C)	concentrados de metais preciosos, refratários, solos, silicatos, óxidos de Al, Ti, Fe, Mn, Cr, Sn, Zn, Nb, Ta, ligas metálicas, materiais a base de zinco, minérios	Cd, Hg

Principais erros sistemáticos no preparo de amostras

- Contaminação
 - Pelo ar
 - Impurezas em reagentes
 - Materiais
- Perda de elementos
 - por volatilização
 - **por adsorção**
- Decomposição incompleta das amostras

fjkrug@cena.usp.br



**Adsorção de mercúrio (II) em diferentes materiais
(Tschopel et al. Talanta, 22, 889-899, 1975)**

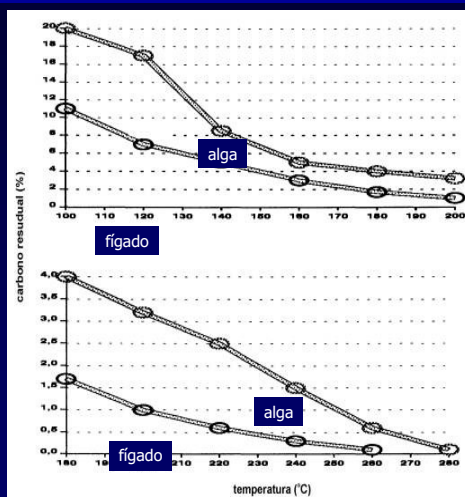
fjkrug@cena.usp.br

Principais erros sistemáticos no preparo de amostras

- Contaminação
 - Pelo ar
 - Impurezas em reagentes
 - Materiais
- Perda de elementos
 - por volatilização
 - por adsorção
- **Decomposição incompleta das amostras**

fjkrug@cena.usp.br

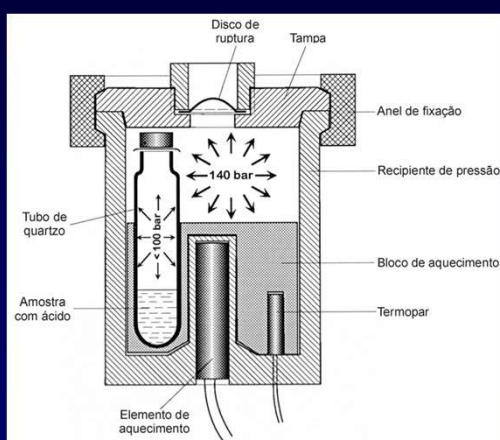
Digestão de materiais biológicos com HNO_3 a diferentes temperaturas e teor de carbono residual



M. Würfels et al, Frezenius Z. Anal. Chem, v.330 (1988) 159

fjkrug@cena.usp.br

HPA: Sistema de decomposição sob alta pressão



cortesia Gunter Knapp

fjkrug@cena.usp.br

HPA-S High Pressure Asher

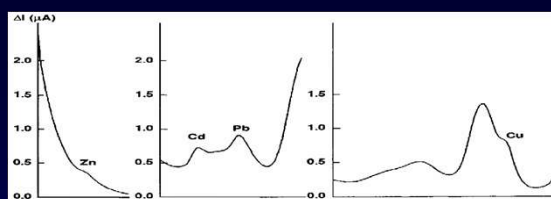


cortesia Anton Paar

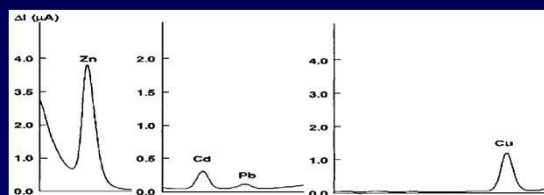
Principais erros sistemáticos no preparo de amostras

- Contaminação
 - Pelo ar
 - Impurezas em reagentes
 - Materiais
- Perda de elementos
 - por volatilização
 - por adsorção
- **Decomposição completa das amostras é necessária?**

fjkrug@cena.usp.br

HNO₃ - 180°C

Voltamogramas de Cd, Cu, Zn e Pb em digeridos de vegetais.
M. Würfels et al, Frezenius Z. Anal. Chem, v.330 (1988) 159.

HNO₃ - 300°C

fikrug@cena.usp.br



fikrug@cena.usp.br

cortesia Dário Santos Júnior

Digestão em sistemas fechados

- 😊 **Menor contaminação pelo ar**
- 😊 **Não há perdas de elementos por volatilização**
- 😊 **Menor volume de ácidos de alta pureza**
- 😊 **Menores brancos ou melhores limites de detecção**
- 😊 **Menor tempo de preparo de amostras**
- 😊 **Menores teores de carbono residual**
- 😊 **Redução dos custos da análise**

fjkrug@cena.usp.br