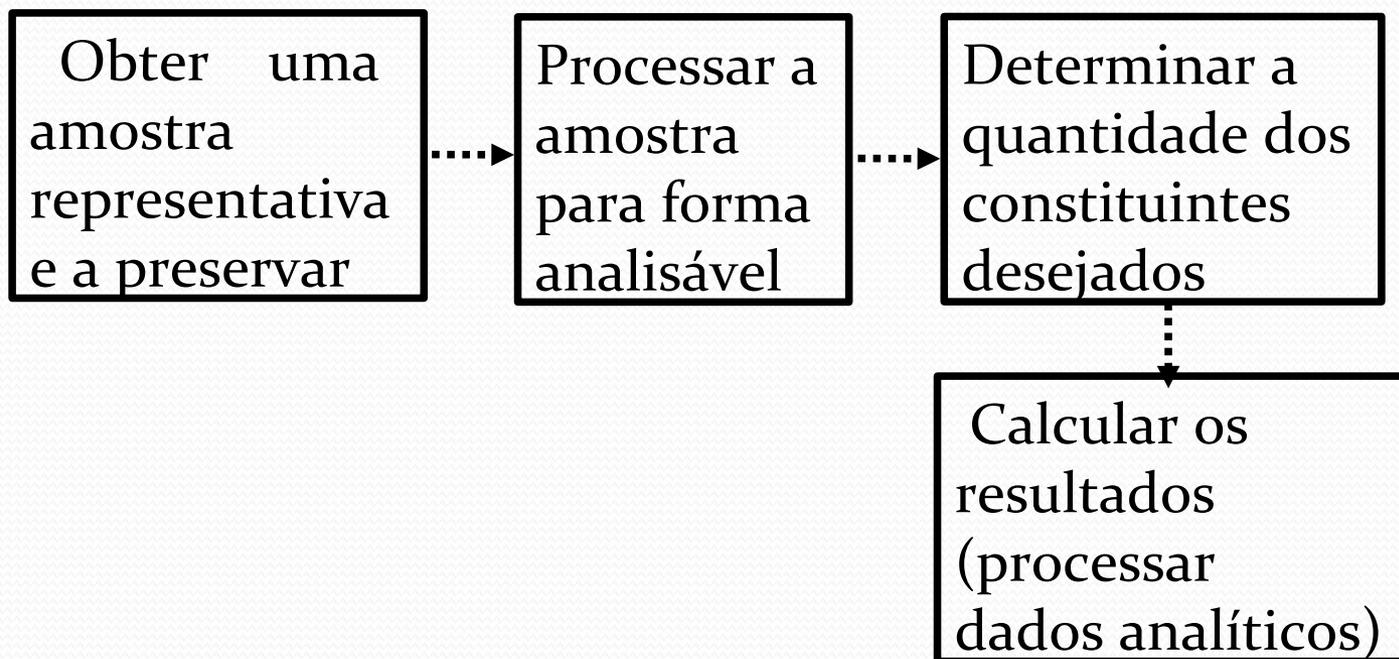




## *Validação de análises químicas de águas*

# Marcha Analítica

## Etapas



# Amostra

Porção **reduzida** de um corpo infinitamente maior, selecionada de forma a representar as **características** essenciais desse todo

**População**

**Amostra**

# Amostragem

- Objetivo: representar uma situação geológica/geoquímica real, caracterizada por um **número infinito de pontos**, por uma **quantidade finita de amostras**.
- Para que haja representatividade é necessário **adotar critérios** e métodos que permitam conhecer os erros intrínsecos de cada etapa, desde a coleta até a interpretação dos dados.

# Plano de amostragem

Ter em mente:

- Objetivos do estudo e o que seria uma amostra representativa do material a ser investigado

Considerar dentro do plano de amostragem:

- Quantas amostras são necessárias p/ responder à pergunta científica colocada?
- As amostras precisam cumprir algum tipo de resolução temporal ou espacial?
- Qual o método mais indicado para análise dos analitos de interesse?
- Qual é a massa/volume mínimo de amostra p/ realizar as análises necessárias?
- Qual é o número mínimo de amostras p/ significância estatística?
- Que tipo de amostras p/ controle de qualidade são apropriadas?

# Plano de amostragem

Trabalho de campo é caro, e desenvolver um plano de amostragem antes da coleta de amostras:

- confere ao pesquisador mais tempo em campo para realmente realizar a amostragem
- e garante que as amostras que foram coletadas serão adequadas aos objetivos científicos do estudo.

# Princípios de amostragem

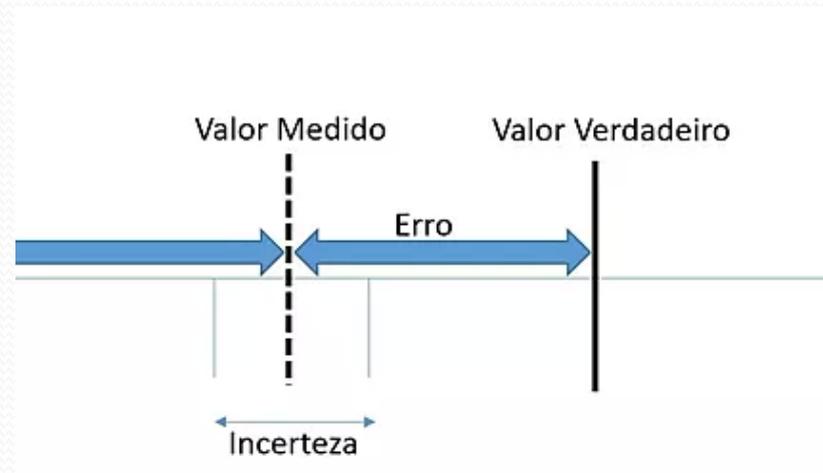
- Deve ser sempre sistemática - obedecer aos critérios e métodos definidos;
- Uma amostra representa apenas uma zona de homogeneidade do corpo amostrado;
- A escolha de qualquer esquema de amostragem deve levar em consideração o comportamento dos atributos pesquisados no corpo estudado.
- Há erros em todas as etapas, desde a coleta até a interpretação dos dados obtidos;

# Erro e incerteza

- Toda medida é influenciada por muitas incertezas, que se combinam para produzir uma dispersão dos resultados.
- Como as incertezas nas medidas nunca podem ser eliminadas, as medidas podem fornecer apenas uma estimativa do valor verdadeiro.
- A magnitude do erro pode ser avaliada e limites podem ser estabelecidos entre os quais o valor verdadeiro de uma grandeza mensurável está inserido.
- A pergunta a ser feita é: Qual o maior erro que pode ser tolerado nesse resultado?

# Erro e incerteza

- Erro refere-se à diferença entre um valor medido e o valor real/verdadeiro/conhecido/aceito de determinada grandeza. Quanto menor o erro, maior a acurácia.
- Incerteza é a dúvida que existe em relação ao resultado de qualquer medição. É o intervalo de confiança das medidas.



# Fontes de incerteza no campo

- Heterogeneidade (ou não homogeneidade)
- Efeitos específicos da estratégia de amostragem: aleatória, aleatória estratificada, proporcional, etc.
- Efeitos do movimento do meio amostral (particularmente a seleção por densidade)
- Estado físico do volume (sólido, líquido, gasoso)
- Efeitos da temperatura e da pressão
- Efeitos do processo de amostragem na composição (por ex, diferencial de adsorção em sistema de amostragem)
- Transporte e preservação de amostras

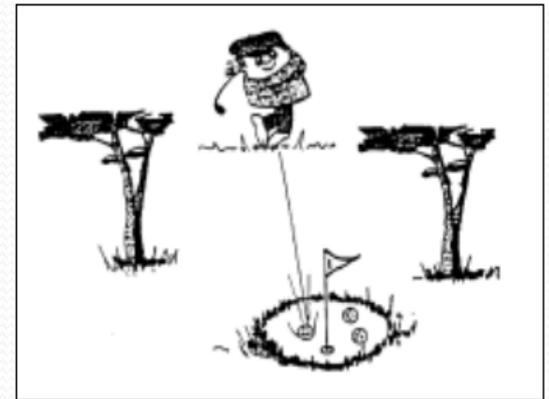
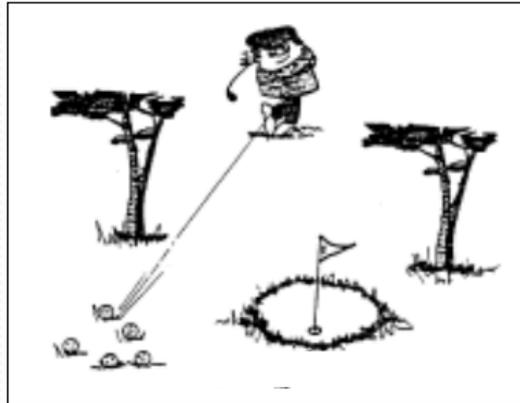
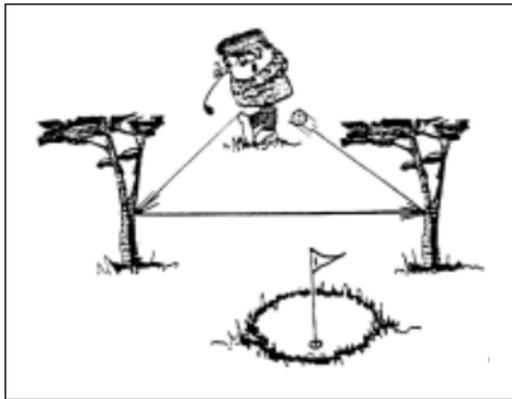
# Fontes de incerteza no laboratório

- Efeitos dos instrumentos
- Pureza de reagente
- Condições de medição
- Efeitos da amostra
- Efeitos computacionais
- Efeitos do operador
- Efeitos aleatórios

# Tipos de erros

- Erros Aleatórios (ou indeterminados): associados à variabilidade natural dos processos físicos, levando a flutuações nos valores medidos. Valores distribuem-se de forma mais ou menos simétrica em torno do valor médio.
- Erros Sistemáticos (determinados): afetam os resultados sempre em um mesmo sentido; mostram tendência. A média de um conjunto de dados é diferente (distante) do valor aceito.
- Erros grosseiros: ocasionais, resultantes de erros humanos: falta de atenção, pouco treino ou falta de perícia do operador. Erros anômalos que diferem marcadamente de um conjunto de réplicas de medidas.

# Tipos de erros



# Controle de qualidade das análises

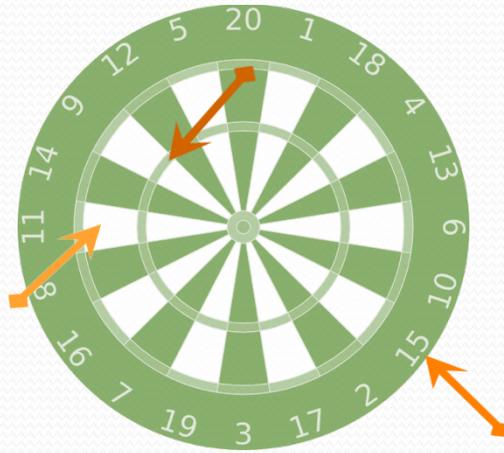
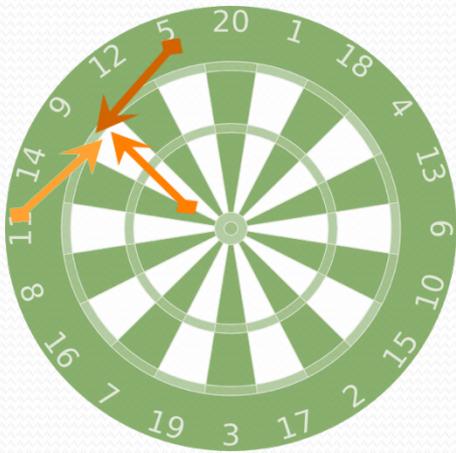
- Amostragem: operações repetitivas que precisam ser comparáveis entre si. Erros sistemáticos e aleatórios: associados ao planejamento do programa, à coleta de amostras e às metodologias empregadas.
- Importante: adoção de um programa de garantia e controle de qualidade p/ assegurar que os dados obtidos sejam precisos e representativos das condições reais.
- Rastreabilidade

# Controle de qualidade das análises

- Qualidade: Grau em que um conjunto de características inerentes satisfaz requisitos. É a capacidade de um produto ou serviço atender consistentemente a uma determinada expectativa ou referência.
- QA (Garantia de Qualidade): base documental que descreve as medidas globais que um laboratório utiliza para assegurar a qualidade de suas operações. - Processo
- QC (Controle de Qualidade): programa especificamente aplicado para garantir conformidade dos resultados em relação a critérios ou padrões estabelecidos e adotar ações corretivas quando esses padrões não são satisfeitos. - Produto

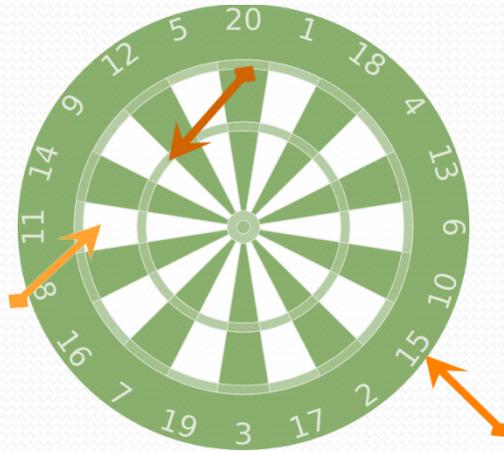
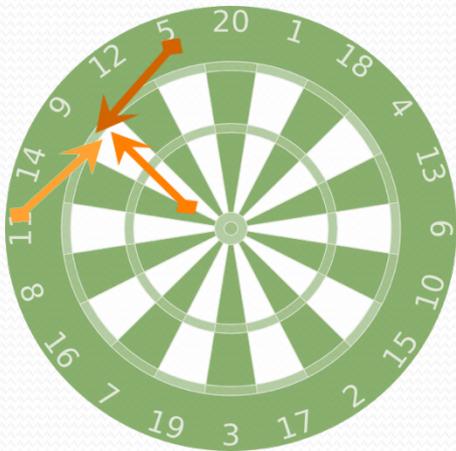
# Exatidão X Precisão

- **Exatidão ou Acurácia:** grau de proximidade entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro/nominal em condições determinadas. Quanto maior a acurácia, + próxima está a medida do valor real



# Exatidão X Precisão

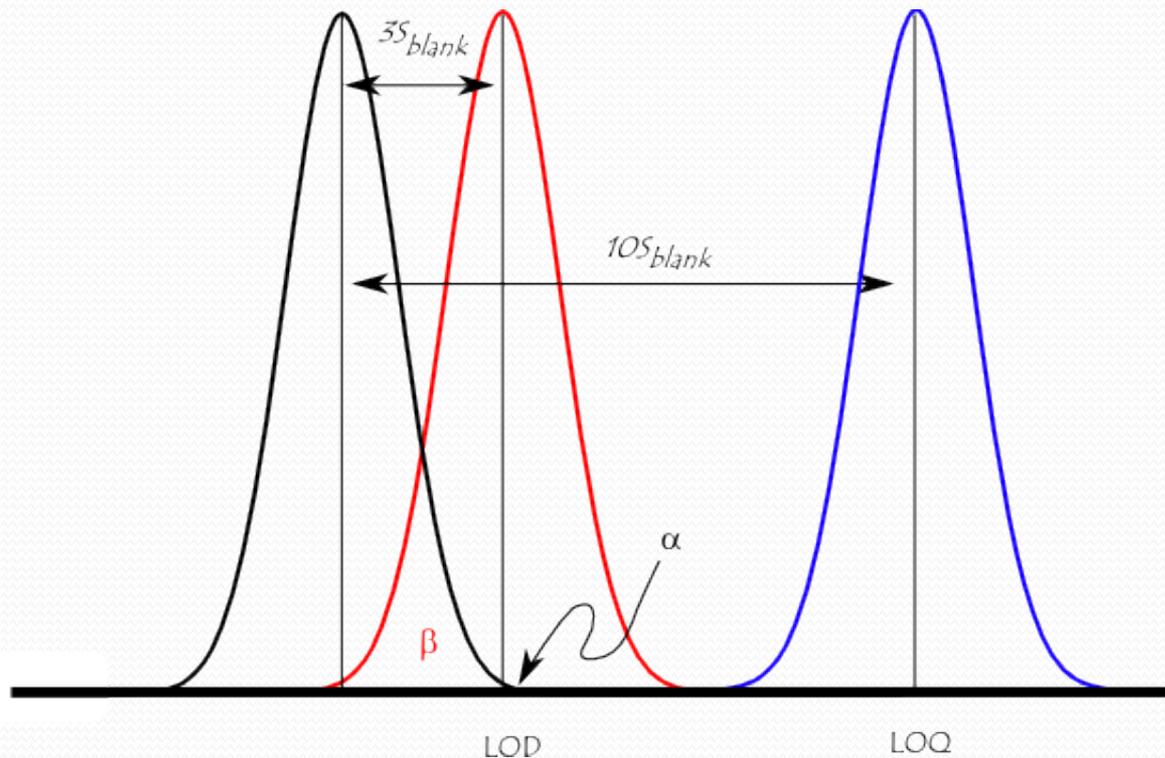
- **Precisão:** grau de proximidade entre os resultados de medições obtidas pela repetição do processo de análise. Maior a precisão, menor a variabilidade entre as medidas





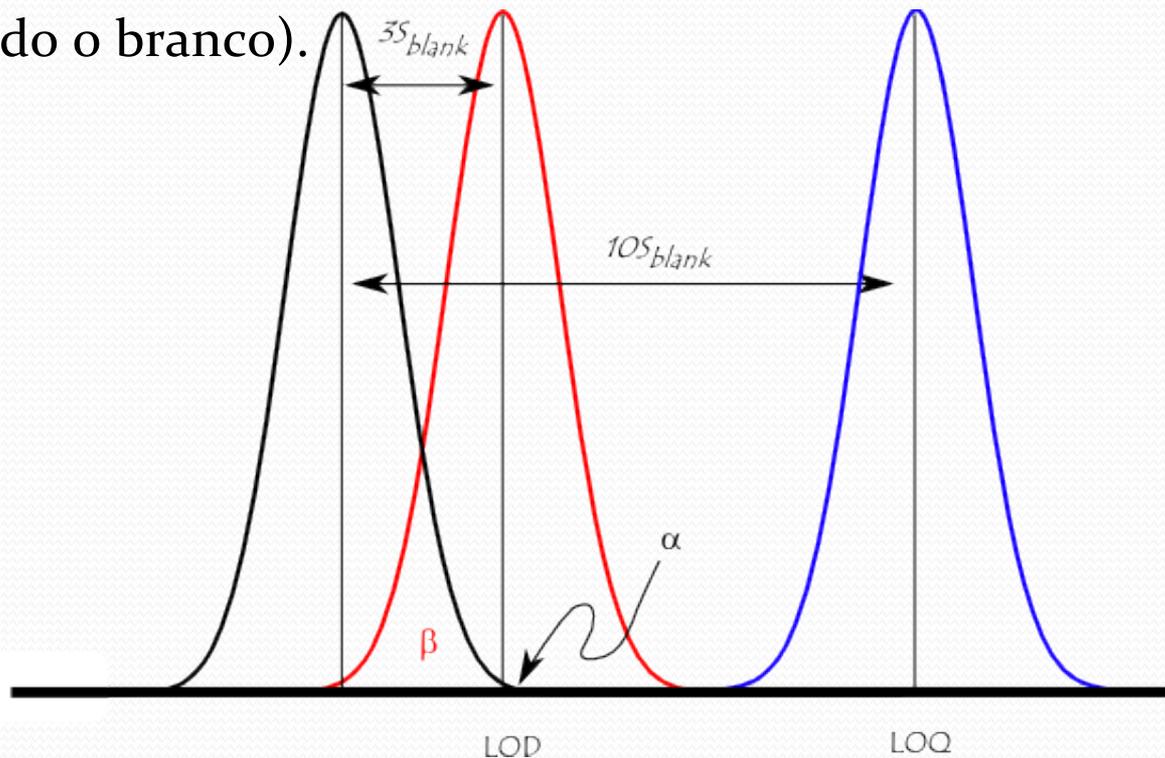
# Limite de detecção (LD)

- **Menor** valor de concentração de analito diferente de “zero” que pode ser detectado pelo método ou pelo instrumento, dentro de um nível de confiança de 99%.



# Limite de Quantificação (LQ)

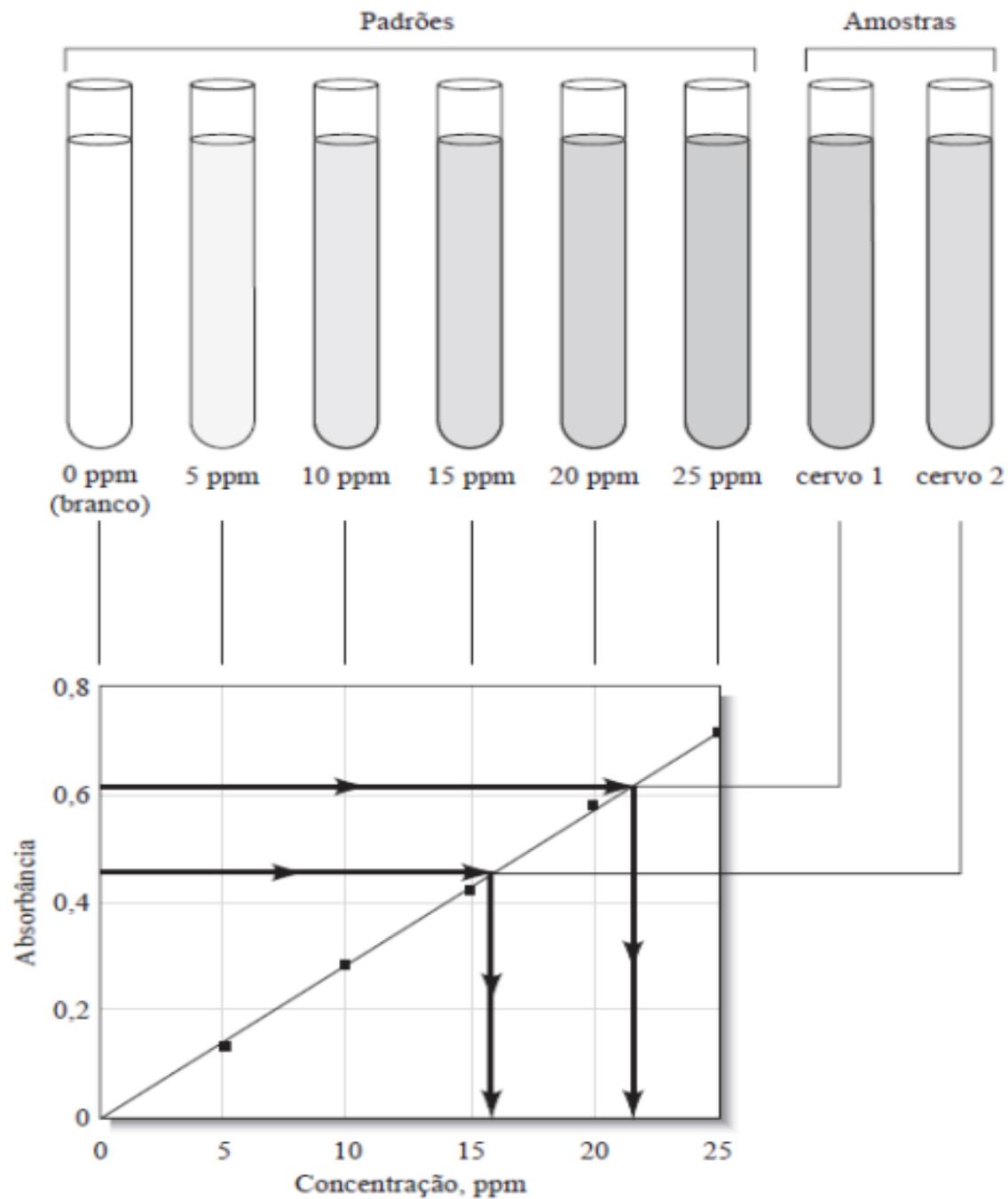
- **Menor** valor de concentração de analito que pode ser quantitativamente determinado c/ precisão e exatidão, dentro de um nível de confiança. Corresponde normalmente ao padrão de calibração de < concentração (excluindo o branco).



# LD e LQ

- Se  $LD < [\text{Solute}] < LQ$ : analito presente, mas quantidade não é exata
- Limites requeridos devem estar de acordo c/ padrões ambientais utilizados
- Problemas + comuns: tecnologia p/ alcançar limites de quantificação necessários para vários compostos orgânicos

# Curva de Calibração



# Controle de qualidade das análises

## Verificação de Acurácia

Tipos de controles:

- Brancos (campo e laboratório)
  - Matriz fortificada (Matrix Spike)
  - Branco fortificado (Blank Spike)
  - Traçador (Surrogate)
  - Balanço iônico
  - Relações iônicas
- Recuperação percentual
-

# Controles de Qualidade - Campo

Tipo de Controle	Contaminação investigada	Ação no laboratório	Ação no campo	Recomendação
<i>Branco de campo e de viagem</i>	Contaminação ambiental (atmosférica) ----- Contaminação durante o transporte	Preparação de 3 frascos com água destilada (A: envio direto p/ lab; B: transporte; C: campo)	B. de campo: abrir o frasco e expô-lo pelo mesmo período que a amostra. Fechá-lo e transportá-lo ao lab p/ análise. ----- B. de viagem: levar frasco fechado a campo, em cooler, junto c/ outras amostras. Não retirá-lo nem manuseá-lo em campo. Transportá-lo até o lab p/ análise.	01 conjunto de 3 frascos por cada viagem de amostragem
<i>Branco de equipamentos</i>	Contaminação por resíduos nos equipamentos de coleta	Não se aplica	Após lavagem do equipamento, coletar último enxágue e enviar a lab p/ análise	01 por amostragem
<i>Branco de frascaria</i>	Contaminação dos frascos após lavagem	Frasco descartável ou frasco reutilizável após lavado é preenchido c/ água destilada e depois enviado a lab p/ análise	Não se aplica	01 p/ cada conjunto de frascos
<i>Branco de sistema de filtração</i>	Contaminação durante o procedimento de filtração	Não se aplica	Após a limpeza usual do equipamento de filtração, deve-se filtrar água destilada e a coletar p/ análise	01 por amostragem
<i>Duplicata de campo p/ análise no lab principal</i>	Variabilidade da análise dentro do lab	Não se aplica	Divida a amostra em duas sub-amostras e as preserve se necessário. Identifique-as de forma única e as transporte ao lab p/ análise	01 a cada 20 amostras
<i>Duplicata de campo p/ análise em lab secundário</i>	Variabilidade da análise entre labs	Não se aplica	Divida a amostra em duas sub-amostras e as preserve se necessário. Transporte uma amostra ao lab principal e outra p/ lab secundário	01 a cada 20 amostras

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Branco de Laboratório (Branco do Método)
- Branco Fortificado (Blank Spike)
- Matriz Fortificada (Matrix Spike)
- Padrões internos
- Calibração inicial
- Material de Referência Padrão

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Brancos (os não fortificados)

Critério: nenhum contaminante deveria ser encontrado no branco

- Branco de laboratório:
  - Análise ok se  $[\text{Solut}_{\text{amostra}}] > 10 \times [\text{Solut}_{\text{branco}}]$  (contaminantes comuns)
  - Análise ok se  $[\text{Solut}_{\text{amostra}}] > 5 \times [\text{Solut}_{\text{branco}}]$  (contaminantes não comuns)
- Brancos de campo, equipamento e viagem:
  - Análise ok se  $[\text{Solut}_{\text{amostra}}] > 5 \times [\text{Solut}_{\text{branco}}]$

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Recuperação percentual: 80 – 120%

$$\%R = \frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor de referência}} \times 100$$

### Tipos de controles:

- Matriz fortificada (Matrix Spike)
- Branco fortificado (Blank Spike)
- Traçador (Surrogate)

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Matriz fortificada (Matrix Spike)
  - Duas alíquotas são retiradas de uma amostra
  - Em uma é adicionada uma quantidade conhecida (spike) de um composto que está sendo analisado
  - Verifica-se o grau de recuperação:

$$\%R = \frac{[\text{Amostra spiked}] - [\text{Amostra não spiked}]}{[\text{Spike adicionado}]} \times 100$$

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Matriz fortificada (Matrix Spike)
  - Exemplo: Amostra com Cl= 1 mg/L
  - Se adicionarmos um spike = 10 mg/L de cloreto, e a concentração da amostra com spike medida for = 11 mg/L, teríamos 100% de recuperação, o que indica que a matriz tem pouco efeito na capacidade do instrumento em analisar o analito.

$$\%R = \frac{[11 \text{ mg / L}] - [1 \text{ mg / L}]}{[10 \text{ mg / L}]} \times 100 = 100\%$$

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Branco fortificado (Blank Spike)
  - Duas alíquotas são retiradas de uma amostra de água deionizada
  - Em uma são adicionados os mesmos analitos às mesmas concentrações usados no matrix spike
  - Verifica-se o grau de recuperação:

$$\%R = \frac{[\text{Branco spiked}] - [\text{Branco não spiked}]}{[\text{Spike adicionado}]} \times 100$$

# Controles de Qualidade - Laboratório

## Verificação de Acurácia

- Traçador (Surrogate)
  - Adiciona-se uma quantidade de um analito orgânico não presente na amostra
  - São compostos orgânicos similares aos analitos alvos em termos de composição química e comportamento, mas que não se espera detectá-los no meio amostrado
  - Verifica-se o grau de recuperação:

$$\%R = \frac{[\text{Amostra spiked}]}{[\text{Spike adicionado}]} \times 100$$

# Controles de Qualidade - Laboratório

Corrida típica		
Branco	Branco	Amostra 1
Zero	Fortificação 1 LQ	Amostra 2
Ponto 1	Fortificação 1 LQ	Amostra 3
Ponto 2	Fortificação 1 LQ	Amostra 4
Ponto 3	Fortificação 10 LQ	Amostra 5
Ponto 4	Fortificação 10 LQ	Fortificação 1 LQ
Ponto 5	branco	Fortificação 1 LQ

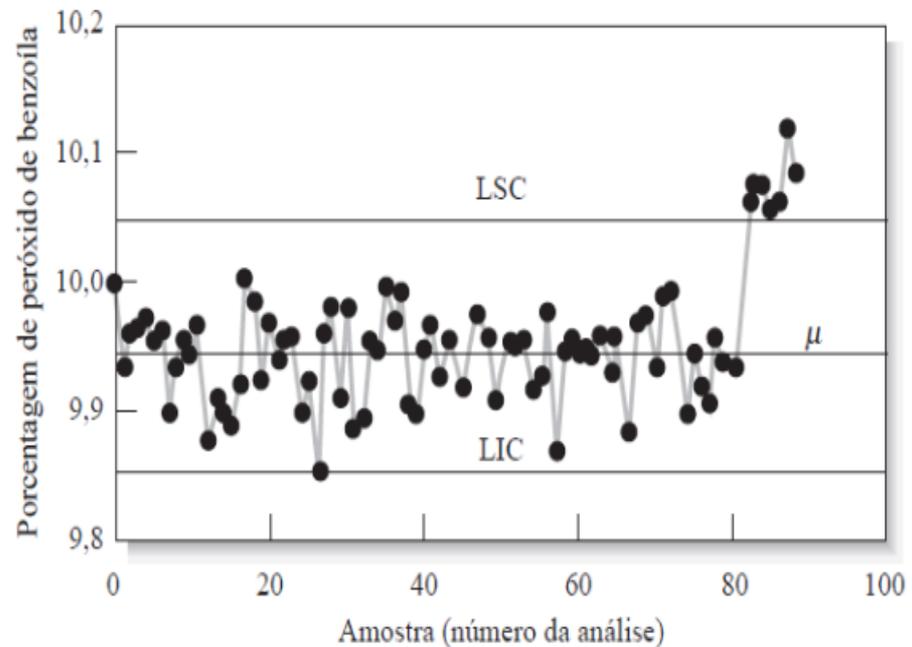
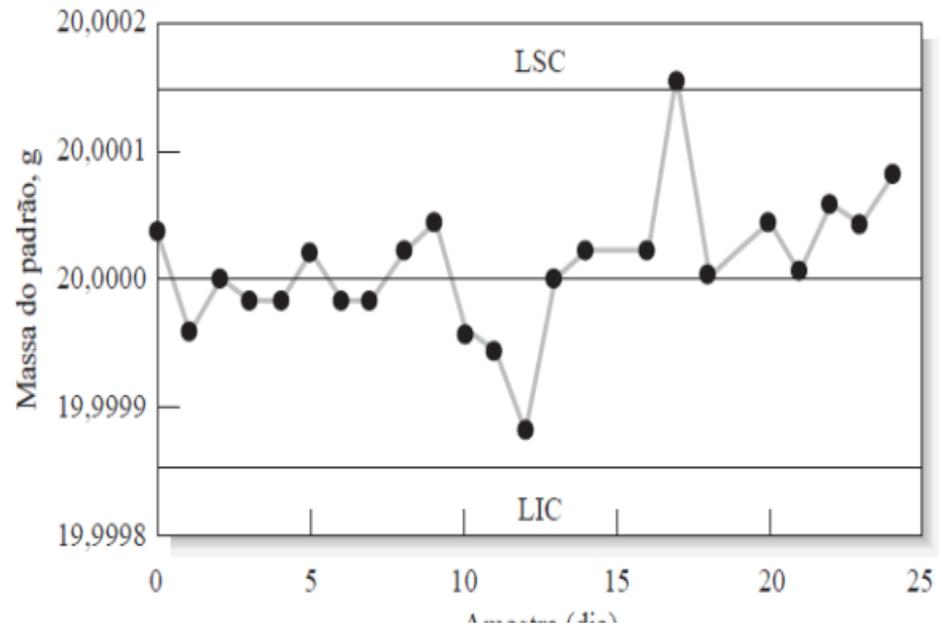
# Gráfico de controle de qualidade

LSC = limite superior de controle

$$LSC = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

LIC = limite inferior de controle

$$LIC = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$



# Controles de Qualidade – Tratamento dos dados

## Verificação de Acurácia

- Balanço Iônico

Relembrando das Unidades Equivalentes...

Relacionam quantidade de átomos com carga elétrica

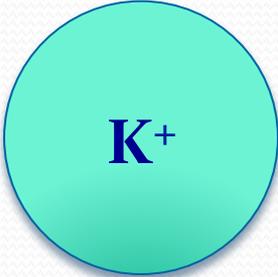
- Molaridade X Valência do Íon por massa de solvente

$\text{meq/L} = \text{mg/L} \times \text{valência} / \text{massa molar}$

$\text{meq/L} = \text{mmol/L} \times \text{valência}$

### Exemplo

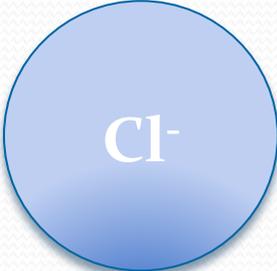
$$10 \text{ mg/L Mg}^{2+} = \frac{10 \text{ mgL}^{-1}}{24,3} = 0,41 \text{ mmolL}^{-1} \rightarrow 0,41 \text{ mmolL}^{-1} \times 2 = 0,82 \text{ meqL}^{-1}$$



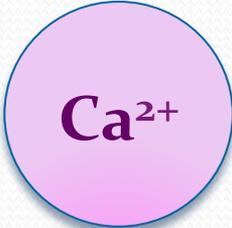
$\text{K}^{+}$



$\text{Na}^{+}$



$\text{Cl}^{-}$



$\text{Ca}^{2+}$

# Controles de Qualidade – Tratamento dos dados

## Verificação de Acurácia

### Balanço Iônico

- Conversão de [Cátions] e [Ânions] para meq/L
- Princípio da Eletroneutralidade
- Acurácia das medidas dependerá do Erro de Balanço de Cargas:

$$\text{Erro} = \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \times 100$$

- Equação preconizada pelo Standard Methods of Water and Wastewater

# Controles de Qualidade – Tratamento dos dados

## Verificação de Acurácia

### Balanço Iônico

- Erros aceitáveis < 10%

Causas p/ erros maiores: íons c/ presença considerável mas não analisados; cálculo da alcalinidade; amostras não coletadas ou preservadas adequadamente levando a mudanças geoquímicas (volatilização, precipitação); processo de análise (padrões, erros de diluição)

Erro%	30	10	8	4	<4
C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	50	200	500	2000	>2000

Custódio e Llamas (1976)

# Controles de Qualidade – Tratamento dos dados

## Verificação de Acurácia

### Relações Iônicas

- STD calculado:

$$\text{STD (mg / L)} = \Sigma \text{ íons} + \text{sílica (mg / L)}$$

- CE calculada:

$$\text{CE } (\mu\text{S / cm}) = \frac{\Sigma \text{ cátions} + \Sigma \text{ ânions}}{2} (\text{meq / L}) \times 100$$

- Relações:

$$1,0 < \frac{\text{STD}_{\text{medido}}}{\text{STD}_{\text{calculado}}} < 1,2 \quad 0,9 < \frac{\text{CE}_{\text{medido}}}{\text{CE}_{\text{calculado}}} < 1,1 \quad 0,9 < \frac{\text{CE}_{\text{medido}}}{\Sigma \text{ cátions}} < 1,1 \quad 0,55 < \frac{\text{STD}}{\text{CE}} < 0,70$$

# Controles de Qualidade – Tratamento dos dados

## Verificação de Acurácia

Relações Iônicas (meq/L) (águas naturais)

$$\frac{\text{Na}}{(\text{Na} + \text{Cl})} > 0,5$$

$$\frac{\text{Mg}}{(\text{Ca} + \text{Mg})} < 0,4$$

$$\frac{\text{Ca}}{(\text{Ca} + \text{SO}_4)} > 0,5$$

$$\frac{\text{K}}{(\text{Na} + \text{K})} < 0,2$$

# Controles de Qualidade – Tratamento dos dados

## Verificação de Precisão

- Apenas por meio de duplicatas
  - Diferença percentual relativa (%DR) < 20%

$$\%DR = \frac{\left| [\text{Solut}_o]_{\text{Amostra}_1} - [\text{Solut}_o]_{\text{Amostra}_2} \right|}{[\text{Solut}_o]_{\text{Amostra}_1} + [\text{Solut}_o]_{\text{Amostra}_2}} \times 100$$

Tipos de controles:

- Amostras de campo duplicatas
- Matriz fortificada duplicata (Matriz Spike Duplicate)