

Capítulo 1

A SEQUÊNCIA ANALÍTICA

Francisco José Krug
Joaquim de Araújo Nóbrega

“It is the capability of understanding and executing all phases of analysis that ultimately characterizes the true analytical chemist, even though he or she may possess special expertise in a particular separation or measurement technique.”

Kratochvil e Taylor, 1972¹*

** Originalmente lembrados por Woitties e Sloof²*

1.1. INTRODUÇÃO

A missão da química analítica é propor os meios para a determinação de uma ou mais espécies químicas (*e.g.* moléculas, íons e elementos) em diferentes materiais. Em princípio, a química analítica deve envolver um problema, que poderá ser solucionado analisando-se uma ou mais amostras por um método apropriado. A análise direta (*i.e.* sem qualquer tratamento) *in situ* é, em princípio, a ideal para os analistas, pois a determinação das espécies de interesse pode ser feita diretamente no local de amostragem e a sequência analítica ficará restrita a poucas etapas, tornando-se mais simples. Entretanto, ainda são poucos os equipamentos com desempenho apropriado para a determinação em campo de espécies químicas de interesse em diferentes tipos de amostras. Dentre os recursos comercialmente disponíveis para determinações elementares *in situ*, destacam-se as espectrometrias de fluorescência de raios X (XRF), de emissão óptica com excitação por faísca (SS-OES) e de emissão óptica com plasma induzido por *laser* (LIBS). Como nem sempre é possível analisar as amostras *in situ*, deve-se eleger um procedimento de amostragem e armazenamento das amostras de forma apropriada, para serem encaminhadas ao laboratório, para a determinação do(s) elemento(s) de interesse, aqui denominado(s) de analito(s). Apesar da análise direta dessas amostras ser possível, em geral, também se requer uma ou mais etapas de preparo (*e.g.* homogeneização). A espectrometria atômica oferece alguns métodos para a análise direta de sólidos, os quais serão tratados neste livro, com foco no preparo das amostras.

Não obstante, ainda predominam os métodos que requerem a transformação da amostra em uma solução. No laboratório, a amostra poderá ser submetida a tratamentos preliminares (*e.g.* secagem e moagem), até a completa transformação

da amostra sólida em uma solução compatível com o método de determinação. A maneira de se dissolver e/ou decompor a amostra para a análise depende da sua natureza, do analito e de sua concentração, do método de determinação e da precisão e exatidão desejadas. Em alguns casos, a relação *massa de amostra/volume de solução* deve ser flexível para que a diluição da amostra seja compatível com o limite de detecção do método e com a faixa linear de resposta. O tratamento da amostra também poderá promover uma transformação da espécie química de interesse para uma forma que seja apropriada para a aplicação do método de determinação selecionado.

1.2. ETAPAS E TAREFAS NA SEQUÊNCIA ANALÍTICA

Antes de se proceder ao estudo detalhado sobre pré-tratamento de amostras, é conveniente rever as etapas que um analista deverá considerar para a realização das análises. Essas etapas são dispostas em uma sequência, algumas das quais são comentadas neste capítulo.

Segundo o guia CITAC/EURACHEM,³ a análise é uma investigação complexa que pode ser resumida por uma série de tarefas (etapas). Nem sempre todas as tarefas são obrigatórias. As medidas não devem ser realizadas apenas como uma das etapas, pois elas dependem de um processo iterativo que envolve:

- Especificação das necessidades
- Revisão das informações *
- Criação*
- Plano de estudos*
- Amostragem
- Preparo das amostras
- Análise preliminar*
- Identificação/confirmação da composição química
- Análise quantitativa
- Coleta e revisão de dados
- Interpretação dos dados/solução do problema
- Relatório dos resultados/aconselhamento

As tarefas marcadas com asterisco têm maior importância no contexto das análises que não são feitas em rotina.

Neste livro, algumas recomendações do *Guide to Quality for Analytical Chemistry*, editado pelo CITAC e EURACHEM,³ serão mencionadas na sequência analítica proposta na monografia de Anderson,⁴ segundo a qual as principais etapas são:

a) Definição do problema

Este deve ser o primeiro passo no planejamento de uma análise, *i.e.* deve-se responder à questão: “*qual é a informação analítica desejada?*” A definição do problema estabelece os objetivos qualitativos, quantitativos e/ou estruturais (ou temporais) da sequência analítica. A informação desejada pode ser o teor de ferro em farinha de trigo enriquecida com vistas à Resolução-RDC N° 344 da ANVISA,⁵ ou os teores de cádmio e chumbo em fertilizantes, que atendam ao disposto na Instrução Normativa n° 27 de 2006 do Ministério da Agricultura,⁶ por exemplo.

b) Escolha do método

A escolha do método de análise para a determinação das espécies químicas pode se basear em vários critérios e, idealmente, o método selecionado deverá ser devidamente validado.

Está implícito que os métodos de preparo da amostra e de determinação escolhidos devem ser compatíveis. Se o método de determinação permitir a análise direta de sólidos, a qualidade do preparo da amostra poderá depender, por exemplo, do método de moagem, visando à diminuição de microheterogeneidade das amostras; se o método de determinação permitir somente a análise de soluções, está implícito que o método de decomposição deverá proporcionar a transformação da amostra em uma solução representativa da amostra original e compatível com a instrumentação.

Assim, é imprescindível que o método de determinação seja escolhido *a priori*, para que se possa definir a estratégia mais apropriada para a obtenção dos resultados analíticos que permitam a solução do problema. Com base nesta escolha é que se define o método de amostragem e como a amostra deverá ser preparada antes de proceder à determinação dos analitos. Essa escolha requer conhecimento sobre as dificuldades que poderão limitar o desempenho do método de determinação. De fato, há inúmeros casos em que o método de determinação é escolhido sem que se tenha conhecimento de como as amostras deverão ser preparadas. De qual-

quer forma, a partir do momento em que se souber exatamente qual é a informação desejada, pode-se decidir com detalhes como ela será obtida:

- i. O método de análise deve ser eficiente e, sempre que possível, simples e rápido;
- ii. O método de análise não deve implicar em danos aos materiais nos quais as amostras serão tratadas e analisadas;
- iii. O método de análise não deverá ser passível de erros sistemáticos (*e.g.* riscos de contaminações, perdas por volatilização e perdas por adsorção);
- iv. A seletividade do método deverá ser previamente conhecida;
- v. As amostras deverão ser processadas com mínima manipulação;
- vi. É imprescindível que os resultados sejam obtidos com a máxima segurança operacional.

Idealmente, a escolha deverá ser feita por um método devidamente validado. A validação de um método estabelece, a partir de estudos sistemáticos em laboratório(s), se o método possui características para produzir resultados para a solução do problema analítico. A validação é um processo que estabelece as características de desempenho e as limitações de um método analítico, permitindo identificar os fatores que podem afetar as características de desempenho. Assim, o processo de validação estabelecerá quais analitos poderão ser determinados, especificando-se a matriz ou as matrizes e os riscos de interferências. Além disso, nas condições estabelecidas, será possível prever os níveis de precisão e exatidão alcançados. A validação deve fornecer subsídios ao usuário do método, para que se saiba, com antecedência, em que condições o método selecionado será apropriado para a obtenção de resultados que possibilitem a solução do problema. Quando se tratar do preparo de amostras sólidas, por exemplo, deve ficar bem claro que o método de preparo é válido para as amostras de interesse, que as amostras deverão ser secas (condições de secagem explícitas) e moídas apropriadamente (tipo e características do moino, grau de cominuição das partículas e tempo mínimo de moagem), os limites para a massa da porção amostrada, a classe de limpeza do ar do laboratório, se há necessidade ou não de controle de umidade (uso de dessecadores) e de temperatura durante o armazenamento. Se as amostras forem digeridas, por exemplo, deve-se informar que o método de digestão é compatível (apropriado) com o(s) método(s) de determinação do(s) analito(s). Nesse aspecto, está implícito que o método de determinação faz parte do processo de validação.

Para melhor orientar o analista quanto à escolha do método, recomenda-se, também, considerar as restrições de tempo e de custo, a incerteza dos resultados, bem como a necessidade de rastreabilidade e de controle e garantia de qualidade.

Nota sobre os conceitos de técnica, método e procedimento analítico

A intenção desta nota é comentar como estes termos podem ser empregados na química analítica sem que haja prejuízo para o bom entendimento deste texto. Em princípio, não existe consenso na literatura sobre o emprego dos termos *técnica* e *método*, e o que se observa, na prática, é o uso de ambos como sinônimos. Não obstante, o termo *técnica* pode ser empregado em um sentido mais amplo, que guarda o princípio, e o *método* como o meio de se utilizar esse princípio.

Assim, espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica, que se baseia na medida da absorção de radiação da região UV ou visível do espectro eletromagnético por átomos gasosos no estado fundamental, ao passo que a chama e o forno de grafite podem ser os métodos de atomização empregados. Assim, seria apropriado dizer que a *espectrometria de absorção atômica com chama* é um método analítico. O mesmo raciocínio pode ser feito com a técnica de espectrometria de emissão óptica, que pode ser classificada de acordo com o método de excitação (arco elétrico, fâsca elétrica, plasma indutivamente acoplado, plasma induzido por *laser*), com a técnica de espectrometria de absorção molecular com diferentes métodos espectrofotométricos (azul de molibdênio, cianina eriocromo R, tiocianato, ditizona etc), e com outras técnicas.

Na literatura o termo *procedimento* tem sido usado de forma consensual, no qual os detalhes dos métodos de amostragem, de preparo da amostra e de determinação são descritos com a necessária clareza para a obtenção dos resultados e para a sua reprodução por outros laboratórios ou por outro analista de um mesmo laboratório.

c) *Amostragem*

Exceto nas análises *in situ*, as análises químicas são sempre precedidas pela amostragem. Seleciona-se uma pequena quantidade de material (a amostra) para determinar a composição química de uma população muitíssimo maior. Idealmen-

te, a amostra deveria ter exatamente a mesma composição da população a ser amostrada, ou seja, a parte deve ser uma representação perfeita do todo mas, teoricamente, isso nunca acontece, e as discrepâncias dão origem às incertezas na amostragem.⁷

Assim, é comum afirmar que a amostragem é um processo que consiste na seleção e remoção de uma pequena parte de um todo, que seja representativa, mas suficiente para cumprir o objetivo analítico. Segundo Ramsey,⁸ o termo “amostragem representativa” é subjetivo e pode ser melhor compreendido como “amostragem suficientemente representativa” ou apropriada, que proporcione resultados com níveis de incerteza aceitáveis para a tomada de decisão.

A terminologia relacionada ao processo de amostragem pode confundir o leitor, pois alguns termos não são consistentes entre uma e outra aplicação. Para evitar confusão, os termos usados devem ser claramente definidos. É importante garantir a mesma terminologia na comparação de dois ou mais métodos de amostragem. Não obstante, cabe mencionar que existe uma recomendação da IUPAC, proposta por Horwitz em 1990,⁹ cujos termos originais são apresentados entre parênteses:

- **Amostra** (*sample*): porção que representa o todo. A amostra representa toda a população de interesse. Pode ser coletada em um único local ou ser uma amostra composta. A amostra composta é resultante da mistura de várias amostras coletadas em diferentes locais dentro da população de interesse.
- **Sub-amostra** (*subsample*): quando a amostra é homogeneizada e dividida entre diferentes laboratórios, ou quando a amostra é grande e somente uma parte é levada ao laboratório de análise.
- **Amostra laboratorial** (*laboratory sample*): amostra ou sub-amostra entregue no laboratório.
- **Amostra teste** (*test sample*): amostra preparada no laboratório de análise a partir da amostra ou sub-amostra entregue no laboratório. Cabe mencionar que, apesar de o termo *preparo de amostra* ser apropriado para descrever esta etapa de amostragem, o preparo poderá envolver outros tratamentos.
- **Porção amostrada, alíquota amostrada, alíquota** (*test portion*): refere-se ao material que foi pesado ou selecionado para análise a partir da amostra laboratorial. Essa porção pode ser selecionada diretamente da amostra primária ou da sub-amostra. Geralmente, seleciona-se uma alíquota ou porção da amostra teste.

Notas:

- (i) Quando a amostra ou sub-amostra passa por tratamentos no laboratório, como uma cominuição precedida de quarteamento, mistura e moagem, por exemplo, a amostra laboratorial é transformada na amostra teste. Quando nenhuma preparação da amostra laboratorial se fizer necessária, a amostra laboratorial é a própria amostra teste.
- (ii) A amostra laboratorial é a amostra final do ponto de vista de quem a coletou, mas é a amostra inicial do ponto de vista do laboratório de análises.

Cabe mencionar que, segundo o guia CITAC/EURACHEM,³ as operações analíticas começam com a pesagem da amostra teste ou da própria amostra laboratorial, conforme o diagrama da Figura 1.1.

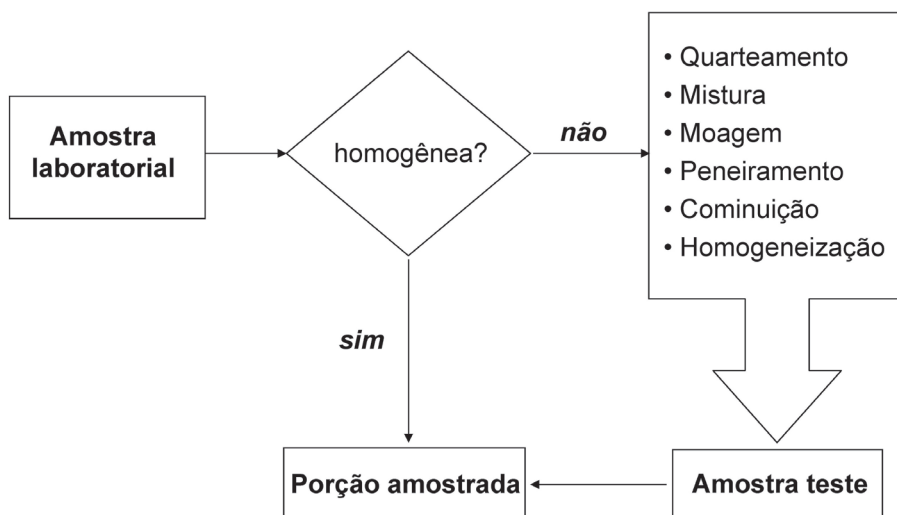


Figura 1.1. Diagrama de amostragem no laboratório. Adaptada da referência 10.

Se a porção amostrada não for apropriada, não será possível relacionar o resultado analítico com a composição do material original, independentemente da qualidade do método e de todos os cuidados para a determinação do analito. Assim, cabe destacar que, mesmo aplicando-se um procedimento analítico devidamente validado e por mais cuidadoso que seja o seu emprego, um problema analítico somente será resolvido se as amostras forem apropriadas para a solução do problema.

A amostragem requer experiência e conhecimento sobre o problema e a química relacionada com o preparo da amostra. Para a seleção de amostra(s) apro-

priada(s) recomenda-se que a seleção de uma ou mais amostras do material de interesse seja feita por especialista com conhecimento de toda a sequência analítica.

A amostragem sempre contribui para a incerteza dos resultados. Como será visto no Capítulo 5, existem métodos que requerem porções amostradas menores que 1 mg e, conseqüentemente, as incertezas devidas à amostragem laboratorial tornam-se mais importantes, pois terão uma maior contribuição na incerteza dos resultados.

Nesse sentido, deve ficar implícito que:

- a alíquota (porção amostrada) deverá representar a amostra laboratorial;
- para garantir que a alíquota seja apropriada, é necessário reduzir o tamanho das partículas, o que é feito usando métodos de moagem;
- não deverá haver segregação dos constituintes da amostra durante o pré-tratamento e seleção da alíquota;
- devem-se prever riscos de contaminação.

De acordo com Petersen *et al.*¹¹ somente a teoria de amostragem fornece subsídios que permitem estabelecer, compreensivelmente, como deve ser feita a amostragem e a quantidade de material que deverá ser selecionada de um lote. Para muitos tipos de amostras heterogêneas, frequentemente a amostra primária tem que ter uma massa considerável para que seja representativa, a qual depende decisivamente da qualidade do amostrador. O artigo de Petersen *et al.*¹¹ faz uma análise de desempenho de diversos instrumentos de amostragem existentes no mercado, destacando os métodos mais eficientes para que a redução de massa da amostra primária para a amostra laboratorial seja, de fato, apropriada. No caso de amostras sólidas, por exemplo, cabe lembrar que as reduções de massa são da ordem de 1:1000 a 1:10000 vezes e que as porções amostradas são, tipicamente, menores que 1 g.

No contexto da teoria de amostragem, a amostra laboratorial deve ser classificada como amostra secundária. A amostragem primária é aquela feita no campo, em esteiras rolantes de minerações, na linha de produção de alimentos, em rios, em águas de sistemas de tratamento, nos fornos siderúrgicos, entre tantos outros exemplos.

A amostragem primária requer a superação de inúmeros problemas potenciais, que a tornam uma das operações mais difíceis em todo o processo analítico. As principais fontes de incerteza incluem (i) definição dos objetivos da amostragem,

(ii) características da amostra (*e.g.* heterogeneidade, estado de agregação, composição, estabilidade, disponibilidade e distância do laboratório) e (iii) protocolo experimental, incluindo a disponibilidade de ferramentas de amostragem; preservação e transporte das amostras; localização, número e tamanho das amostras. As incertezas na amostragem são tratadas tanto na teoria de amostragem como na teoria dos erros de amostragem. Essas teorias têm sido revistas e comentadas em diversos artigos, destacando-se contribuições de Pierre Gy,¹² Esbensen *et al.*¹³⁻¹⁵ e Ramsey e Thompson^{7, 8} e uma análise crítica pelo *Analytical Methods Committee* da *Royal Society of Chemistry*.¹⁶ A leitura desses artigos é altamente recomendável.

d) Pré-tratamento da amostra e separação

Em geral, a amostra deve ser convertida em uma forma adequada para que a espécie química de interesse seja determinada. Somente na mais simples das situações, a amostra poderá ser analisada sem qualquer tipo de pré-tratamento, que poderá incluir ou não alguma forma de separação. Deve-se lembrar que, na sequência analítica,³ as operações analíticas começam com a tomada de uma alíquota da amostra laboratorial ou mesmo a partir da amostra laboratorial. Essa é a situação predominante neste livro. Em muitos casos, o pré-tratamento é um método de separação. A digestão (decomposição) de um material orgânico, por exemplo, permite a separação da fração orgânica, mantendo-se os analitos em uma solução. Em outros casos, separa-se o analito da matriz por volatilização.

De qualquer forma, é necessário ter certeza de que o sinal obtido na etapa de medição é devido somente ao analito e não à presença de espécies quimicamente similares ao analito. Isso significa uma confirmação da identidade do analito. A possibilidade de ocorrer, ou não, interferência por uma outra espécie química dependerá da eficiência do método de separação e da seletividade/especificidade da etapa de medição. Também é preciso garantir que o sinal medido não é gerado por artefatos produzidos durante a manipulação da amostra.

Seletividade e especificidade são parâmetros de desempenho que avaliam a confiabilidade dos resultados das medições (medidas) na presença de interferentes. Apesar de não existir um consenso universal, um método é considerado específico quando responder somente ao analito. Do ponto de vista prático, é necessário verificar se o método de determinação pode ser usado na presença de concomitantes (quaisquer espécies químicas diferentes do analito, presentes na amostra ou

na solução da amostra) especificando a quantidade (concentração ou massa) que pode causar ou não a interferência. No método de determinação escolhido, essas informações devem ser bem claras. Caso contrário, é necessário validar ou revalidar o método quanto à seletividade/especificidade. Nessa validação, cabe ao químico analítico decidir quais são os potenciais interferentes e testá-los de acordo com a ocorrência nas amostras.

É oportuno observar que, dentre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento das amostras é a mais crítica. Em geral, é nessa etapa que se cometem mais erros e que se gasta mais tempo. É também a etapa de maior custo. Por isso, as etapas de um procedimento de pré-tratamento de amostra deverão ser sempre consideradas cuidadosamente. Resultados de uma pesquisa relativamente recente e endereçada a laboratórios, que já haviam participado de diversos ensaios de proficiência, permitiram identificar que o preparo de amostras foi a principal causa de resultados inadequados, seguida por erros humanos e problemas com equipamentos.¹⁷ Esses resultados foram destaque do *Analytical Methods Committee* da *Royal Society of Chemistry* em 2013.¹⁸

e) Medição

Trata-se da obtenção de dados analíticos a partir da amostra pré-tratada. O resultado analítico é o valor final da concentração ou a quantidade do analito na amostra. Em geral, esse resultado é obtido a partir de leituras de um medidor (transdutor) que fornece uma medida de alguma quantidade física, como, por exemplo, intensidade de emissão (espectrometrias de emissão atômica ou molecular) ou absorção (espectrometrias de absorção atômica ou molecular) em um determinado comprimento de onda. A quantidade física que contém a informação sobre a concentração do analito é denominada de sinal analítico.

f) Calibração

A maneira convencional para se fazer uma calibração em uma análise química é submeter quantidades conhecidas do analito a um método de medida e monitorar as medidas obtidas.

Na sequência analítica, a calibração se refere à obtenção de dados analíticos a partir de padrões para calibração (soluções ou materiais sólidos) preparados adequadamente e, quando possível, com rastreabilidade ao Sistema Internacional

de Unidades (SI). Em espectrometria atômica, por exemplo, as soluções padrão são também denominadas de soluções de referência, a partir das quais se constrói uma curva analítica de calibração ou, simplesmente, curva de calibração. Uma solução de referência contém o analito no mesmo solvente da solução da amostra e, possivelmente, alguns concomitantes em concentrações conhecidas. Uma solução do branco, ou simplesmente branco, é uma solução que intencionalmente não contém o analito, mas que possui, sempre que possível, a mesma composição matricial da solução da amostra. Um branco do solvente é o próprio solvente.

A Figura 1.2 mostra uma sequência analítica, na qual se observa o papel da calibração e as tarefas para validação de métodos e controle de qualidade. Os testes de recuperação (amostras com adição de analito), emprego de materiais de referência apropriados (compatibilidade de matriz com a amostra) e outros materiais (padrões secundários) são atividades operacionais utilizadas no controle de qualidade, incluindo o branco analítico, que é empregado para estimar o limite de detecção.

g) Avaliação

Interpretação dos resultados obtidos a partir das operações feitas em (e) e (f), incluindo o controle de qualidade analítica por um procedimento adequado.

h) Ação

O resultado analítico será usado para uma decisão com respeito ao problema original. Nesse sentido, é importante que o analista seja capaz de traduzir os resultados gerados durante a análise de amostras usando um método validado, em resposta(s) que esteja(m) relacionada(s) com o problema analítico. As características de desempenho do método, estabelecidas durante o processo de validação, contribuem para que a tomada de decisão seja feita com segurança. A repetibilidade e a reprodutibilidade das medidas podem ser usadas para estabelecer se as diferenças entre os resultados são significativas ou não. Os controles de qualidade, baseados nos dados de validação, podem ser usados para confirmar se o método está sob controle e produzindo resultados confiáveis. A estimativa da incerteza das medidas, em consonância com o desempenho do método, permite a expressão do resultado dentro de uma faixa de valores (intervalo de confiança), na qual o valor mais provável (valor considerado verdadeiro) pode ser aceito com determinado nível de confiança

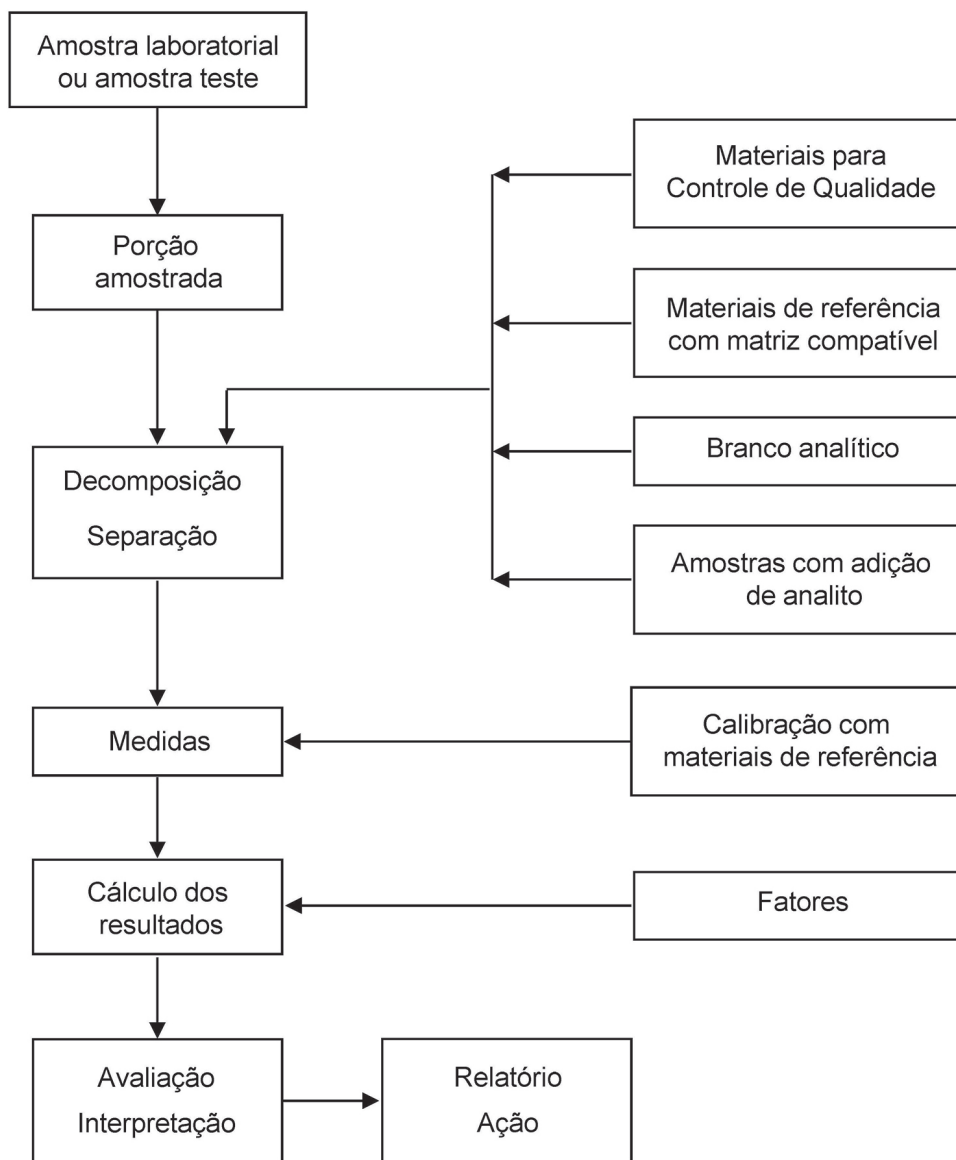


Figura 1.2. Diagrama de uma sequência analítica indicando as etapas e as tarefas para obtenção de resultados com confiabilidade metrológica [adaptado de CITAC/EURACHEM³].

(por exemplo, 95%). É importante que o analista sempre tenha acesso aos dados de validação, usados para garantir a qualidade dos resultados.

Observações:

- (i) Em análises de rotina, o problema e o método devem ser previamente conhecidos, lembrando que o método deve estar bem estabelecido (devidamente validado);

- (ii) Frequentemente a amostragem não é feita pelo analista, mas por outro profissional habilitado. Idealmente, o analista deve sempre participar do processo de amostragem; quando isso não for possível, deverá tomar ciência do processo de amostragem, com descrição detalhada dos materiais utilizados;
- (iii) O analista terá sempre que fornecer o resultado analítico, mas nem sempre é requisitado e/ou instruído para tomar uma decisão com respeito à definição do problema analítico. Em alguns casos, as incertezas inerentes ao método escolhido podem impedir e/ou prejudicar tomadas de decisão;
- (iv) Em muitos casos, as operações de pré-tratamento de amostras, separação dos constituintes de interesse, controle de qualidade com materiais de referência e interpretação dos resultados e mesmo amostragem podem ser automatizados. Uma ação também pode ser automatizada em um instrumento de controle de processo;
- (v) Alguns métodos analíticos são absolutos, como os gravimétricos e os volumétricos, por exemplo, podendo dispensar o uso de padrões ou a curva de calibração envolvendo soluções-padrão (soluções de referência), ou materiais de referência certificados.

1.3. EFICIÊNCIA ANALÍTICA E ROBUSTEZ

Essencialmente, cada método analítico inclui algum tipo de pré-tratamento de amostra e, quase sempre, essa etapa consome a maior parte do trabalho analítico. Assim, quando um método estiver sendo avaliado, seja quanto ao seu desempenho ser adequado ou não para o propósito analítico, seja na comparação com outros métodos, as etapas de pré-tratamento deverão ser cuidadosamente consideradas porque poderão afetar:

- i. a precisão das medidas (repetibilidade e reprodutibilidade);
- ii. a exatidão dos resultados;
- iii. os limites de detecção;
- iv. o tempo total e o esforço envolvidos na análise e, conseqüentemente, o custo.

Em geral, o método selecionado deverá ser executado com o menor número possível de operações de pré-tratamento, desde que seja capaz de fornecer resultados analíticos com a devida confiabilidade metrológica.

Deve-se ter em mente que vários métodos instrumentais, como a espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), ablação com *laser* em espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (LA-ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com excitação por arco ou faísca, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por *laser* (LIBS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (SS-GFAAS), exigem pouco ou até dispensam etapas de pré-tratamento das amostras. Assim, esses métodos são, comparativamente, mais eficientes que aqueles que exigem mais etapas de pré-tratamento.

Uma forma de se avaliar quão efetivo é um método analítico é verificar como seu desempenho pode ser afetado, variando-se, deliberadamente, os fatores que possam prejudicar a qualidade dos resultados. Esses fatores são, geralmente, identificados durante o desenvolvimento do método e sua influência sobre o desempenho é avaliada com emprego de testes de robustez. Esses fatores devem ser criteriosamente escolhidos para a correta avaliação da robustez, de tal forma que seja possível identificar as variáveis que podem afetar significativamente o desempenho do método e, ao mesmo tempo, garantir que essas estejam sob controle durante o emprego do método. Geralmente, os testes de robustez são empregados para avaliar os efeitos na precisão e exatidão das medidas, mas outras características de desempenho podem ser avaliadas, como a sensibilidade e o limite de detecção. Um método bem estabelecido para testar a robustez, conhecido como teste de Youden, é descrito pela AOAC.¹⁹

Todos esses aspectos demonstram a complexidade das tarefas sucessivas tipicamente envolvidas em uma análise química e o grau de especialização requerido para planejá-las e executá-las com sucesso e confiabilidade. Recomenda-se a leitura do guia editado pela CITAC/EURACHEM,³ que tem como objetivos a orientação para a melhor prática das operações analíticas em um laboratório, além de auxiliar na garantia da qualidade nos laboratórios, explicando o significado dos requisitos de qualidade exigidos para fins de acreditação, certificação ou comprometimento do laboratório.

REFERÊNCIAS

1. KRATOCHVIL, B.; TAYLOR, J. K. Sampling for chemical analysis. **Analytical Chemistry**, 53, 924A-938A, 1981.
2. WOITTIES, J. R. W.; SLOOF, J. E. **Sampling and Sample Preparation**, In: Z. E. Alfassi, **Determination of Trace Elements**, Weinheim: Verlag, 1994, pp. 59-107.
3. CITAC/EURACHEM. **Guide to Quality in Analytical Chemistry. An Aid to Accreditation**. Teddington: CITAC/EURACHEM, 2002. 57 p.
4. ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**. Chichester: John Wiley, 1991. 632 p.
5. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-RDC nº 344, de 13 de dezembro de 2002. Diário Oficial da União de 18/12/2002, Seção 1, p. 58-59.
6. Ministério da Agricultura, Instrução Normativa nº 27 SDA de 05 de junho de 2006. Diário Oficial da União de 09/06/2006, Seção 1, p. 15.
7. RAMSEY, M. H.; THOMPSON, M. Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose. **Accreditation and Quality Assurance**, 12, 503-513, 2007.
8. RAMSEY, M. H. Sampling the environment: Twelve key questions that need answers. **Geostandards and Geoanalytical Research**, 28, 251-261, 2004.
9. HORWITZ, W. Nomenclature for sampling in analytical chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, 62, 1193-1208, 1990.
10. BARNES, R. M.; SANTOS JR, D.; KRUG, F. J. **Introduction to Sample Preparation for Trace Element Determination**, In: E. M. M. Flores, Ed., **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 1-58.
11. PETERSEN, L.; DAHL, C. K.; ESBENSEN, K. H. Representative mass reduction in sampling - a critical survey of techniques and hardware. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 74, 95-114, 2004.
12. GY, P. Sampling of discrete materials - a new introduction to the theory of sampling: I. Qualitative approach. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 74, 7-24, 2004.
13. ESBENSEN, K. H.; RAMSEY, C. A. QC of sampling processes - A first overview: from field to test portion. **Journal of Aoac International**, 98, 282-287, 2015.
14. ESBENSEN, K. H.; WAGNER, C. Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU) – A call for integration. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 57, 93-106, 2014.
15. ESBENSEN, K. H.; GELADI, P. Principles of proper validation: use and abuse of re-sampling for validation. **Journal of Chemometrics**, 24, 168-187, 2010.

16. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, A. N. Sampling theory and sampling uncertainty. **Analytical Methods**, 7, 10085-10087, 2015.
17. ELLISON, S. L. R.; HARDCASTLE, W. A. Causes of error in analytical chemistry: results of a web-based survey of proficiency testing participants. **Accreditation and Quality Assurance**, 17, 453-464, 2012.
18. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, A. N. What causes most errors in chemical analysis? **Analytical Methods**, 5, 2914-2915, 2013.
19. YOUNDEN, W. J.; STEINER, E. H. **Statistical Manual of the AOAC**. Arlington, Virginia: Association of Official Analytical Chemists, 1975. 96 p.