

Gestão Laboratorial

Discussão Problemas Analíticos

Gilberto Batista de Souza

EMBRAPA Pecuária Sudeste

gilberto.souza@embrapa.br



- **Preparo de amostra (homogeneidade e moagem);**
- **Cuidados durante a pesagem de amostras;**
- **Preparo de solução: equilíbrio químico e cálculo de soluções**
- **Qualidade da água no laboratório;**
- **Descarte de resíduos gerados no laboratório;**
- **Como interpretar relatórios dos ensaios de proficiência;**
- **Pontos críticos para avaliar a qualidade de um resultado de análise.**

Requisitos para realização de uma análise química

Amostragem

É a coleta representativa de um material a ser analisado.

É o processo de selecionar e remover uma pequena, **representativa** e suficiente parte de um todo (de uma população)



O bom senso é um pré-requisito para uma amostragem representativa de um lote

Amostra: porção que representa o todo – pequena parte de uma população.



- Pode ser coletada de um único local
- Pode ser coletada de diferentes locais da população → amostra composta

Sub-amostra: a amostra é homogeneizada e dividida entre diferentes laboratórios ou quando a amostra é grande e somente uma parte é levada para o laboratório de análise

Amostra analítica: amostra preparada para análise a partir da amostra ou sub-amostra.

Alíquota para análise: material pesado a partir da amostra analítica.

OBJETIVO

Obter amostra representativa para análise

- **Homogeneizadores em Y**
- **Moinho de facas**
- **Moinho ultracentrífugo**
- **Moínho criogênico**
- **Almofariz**
- **Moínho de bolas**

Cuidados durante a pesagem de amostras

- Escolha da balança adequada
- Calibração da balança
- Verificação periódica da calibração
- Local de instalação da balança
- Cuidado com contaminação durante a pesagem
- Verificar estabilidade da balança

Preparo de solução: equilíbrio químico e cálculo de soluções

- Cálculo das concentrações**
- Padronização**
- Marcas confiáveis dos reagentes**
- Grau analítico**
- Padrão analítico**
- Armazenamento de soluções analíticas**
- Tempo de armazenamento**
- Rotulagem**
- Segurança no manuseio de ácido e bases fortes**

Qualidade da água no laboratório

Água Tipo I: Deve ser usada em métodos de análise que requeiram mínima interferência e máximas precisão e exatidão (absorção atômica, espectrometria de emissão de chama, traços de metais,); preparação de soluções-padrão e de soluções tampão; processos onde a presença de microrganismos deve ser mínima.

A **água tipo I** deve ser usada no momento em que é produzida; não deve ser estocada, pois sua resistividade diminui, podendo ocorrer lixiviação de metais e/ou compostos orgânicos do frasco de estocagem e também desenvolvimento / contaminação bacteriana.

Água Tipo II: métodos analíticos e processos onde é tolerada a presença de bactérias: reagentes em geral, sistemas de microbiologia e métodos / processos aos quais não é necessário o uso da água tipo I e da água para aplicações especiais.

Água Tipo III: para lavagem de vidraria em geral, produção de água de maior grau de pureza e preparação de culturas bacteriológicas.

PADRÕES DE QUALIDADE DE ÁGUA PARA LABORATÓRIO

PARÂMETRO	TIPO I	TIPO II	TIPO III
Bactérias (UFC / ml)	≤ 10	≤ 1000	Não
p H	Não	Não	5 - 8
Resistividade a 25 °C (MΩ.cm)	≥ 10	≥ 1	$\geq 0,1$
Condutividade a 25 °C (μS / cm)	$\leq 0,1$	≤ 1	≤ 10
S i O ₂ (mg / l)	$\leq 0,05$	$\leq 0,1$	≤ 1
Sólidos Totais (mg / l)	$\leq 0,1$	≤ 1	≤ 5
Carbono orgânico oxidável total	$\leq 0,05$	$\leq 0,2$	≤ 1

PARÂMETRO	NCCLS	CAP	ASTM
Resistividade mínima (MΩ.cm, 25°C)	10,0	10,0	18,0
Condutividade máxima(μS/cm, 25°C)	0,1	0,1	0,056
Silicatos, máximo (mg / l)	0,05	0,05	0,003
Diâmetro máximo de material particulado (μm)	0,2	0,22	0,2
Microorganismos - nº. máximo de unidades formadoras de colônia por mililitro (UFC / ml)	10	10	Tipo I-A: 10/1000 ml Tipo I-B: 10 / 100 ml Tipo I-C: 10 / 10 ml

Comparação de eficiências de remoção de contaminantes

PROCESSO DE PURIFICAÇÃO	Sólidos dissol- vidos ionizados	Gases dissol- vidos ionizados	Subs- tâncias Orgânicas Dissolvidas	Mate- rial parti- culado	Bacté- rias	Pirogê- nicos
Adsorção com carvão ativado	R	R (*2)	B / E (*3)	R	R	R
Deionização	E	E	R	R	R	R
Destilação	B / E (*1)	R	B	E	E	E
Filtração	R	R	R	E	E	R
Osmose Reversa	B (*7)	R	B	E	E	E
Oxidação Ultravioleta	R	R	B / E (*5)	R	B (*6)	R
Ultrafiltração	R	R	B (*4)	E	E	B / E

E = EXCELENTE (remoção total ou quase total); B = BOM (remoção de quantidades apreciáveis); R = RUIM (pouca ou nenhuma remoção)

O BRANCO ANALÍTICO

Em química analítica o o resultado final da análise deverá levar em consideração o valor do branco.

O branco analítico é a solução resultante de todas as etapas do procedimento analítico na ausência da amostra.

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

Como controlar o branco analítico?

Evitar contaminação de 3 fontes primárias:

- **Qualidade do ar do laboratório**
- **Pureza dos reagentes, incluído a água**
- **Qualidade dos materiais, equipamentos e assessórios**

Teores de alguns elementos no ambiente de trabalho

CONTAMINAÇÃO PELO AR

	Al	Ca	Fe	K	Pb	Zn
Ar não filtrado ($\mu\text{g g}^{-1}$ pó)	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 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4-30	3200	5-70	900	3-70	450

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

Impurezas em diferentes materiais (ng/g).

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

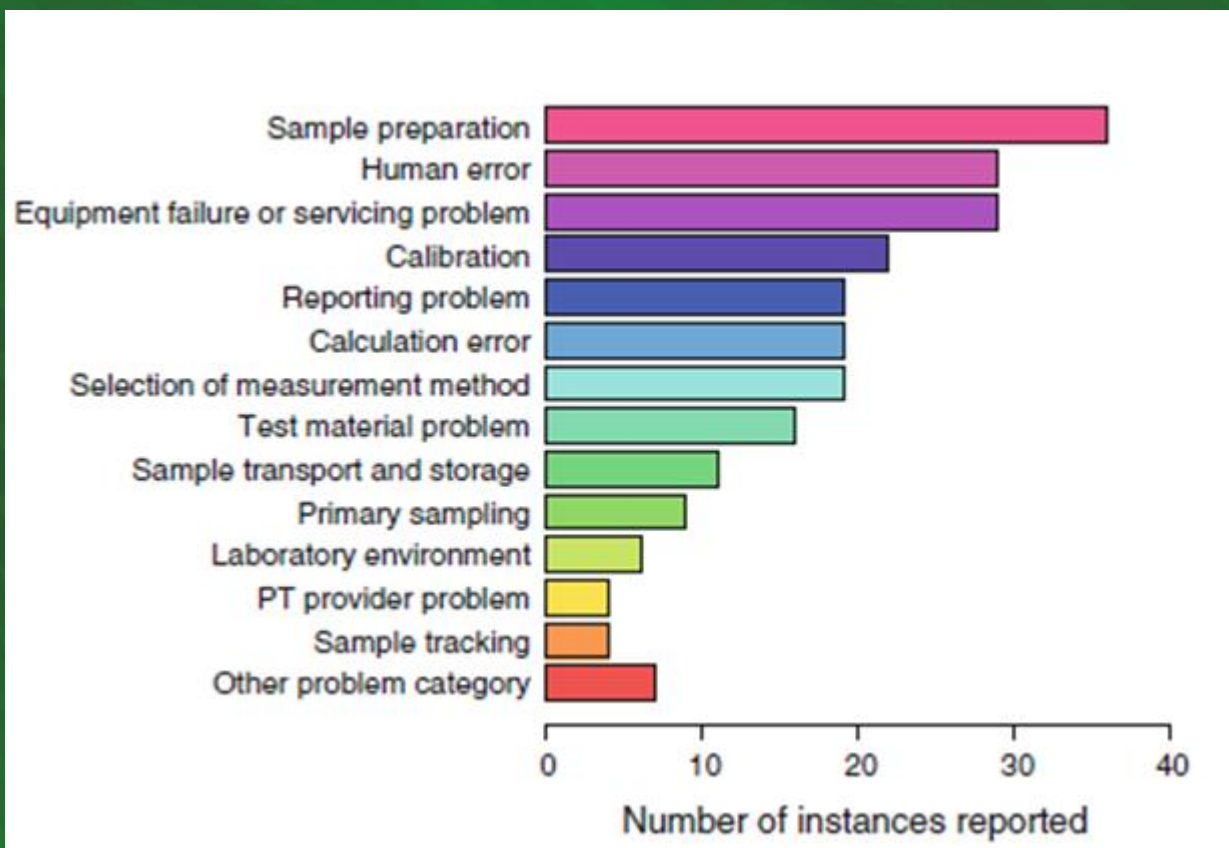
Elemento	Carbono Vítreo	PTFE Teflon	Quartzo Heralux	Quartzo Suprasil	Vidro Borossilicato
B	100	-	100	10	principal
Na	350	25000	1000	10	principal
Mg	100	-	100	100	6×10^5
Al	6000	-	30000	100	principal
Si	85000	-	principal	principal	principal
K	80000	-	800-3000	100	10^6
Ti	12000	-	800	100	3000
Cr	80	30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

FONTES DE ERROS SISTEMÁTICOS MAIS FREQUENTES NAS DIFERENTES ETAPAS DA SEQUÊNCIA ANALÍTICA

- I. Amostragem inapropriada, manuseio da amostra e armazenamento, homogeneidade inadequada;
- II. Contaminação da amostra ou da solução da amostra por ferramentas, aparelhos, frascos, reagentes e poeira durante o procedimento analítico;
- III. Efeitos de adsorção e dessorção nas paredes internas dos frascos e fases sólidas de diferentes materiais (filtros, colunas, precipitados);
- IV. Perdas de elementos (Hg, As, Se, Cd, Zn) e compostos (óxidos, haletos, hidretos de elementos) por volatilização;
- V. Reações químicas incompleta ou indesejáveis, como mudança do estado de oxidação, precipitação, troca iônica, formação de complexos;
- VI. Influências da matriz na geração do sinal analítico, como atomização incompleta, interferências espectrais de fundo;
- VII. Calibração e avaliação incorreta, como resultado do uso de padrões inapropriados, soluções de calibração instáveis, funções matemáticas falsas.

Causas de erros

No total, 230 respostas foram registradas pelos 111 entrevistados, indicando que os erros muitas vezes tinham mais de uma causa atribuível, entre as categorias de respostas fornecidas.



Ellison, S.L.R. , et al. , Accred Qual Assur (2012) 17:453–464: Causes of error in analytical chemistry: results of a web-based survey of proficiency testing participants

Preparação da amostra

Maior frequência de respostas:

- Problema com diluição do volume
- Problema com extração/recuperação

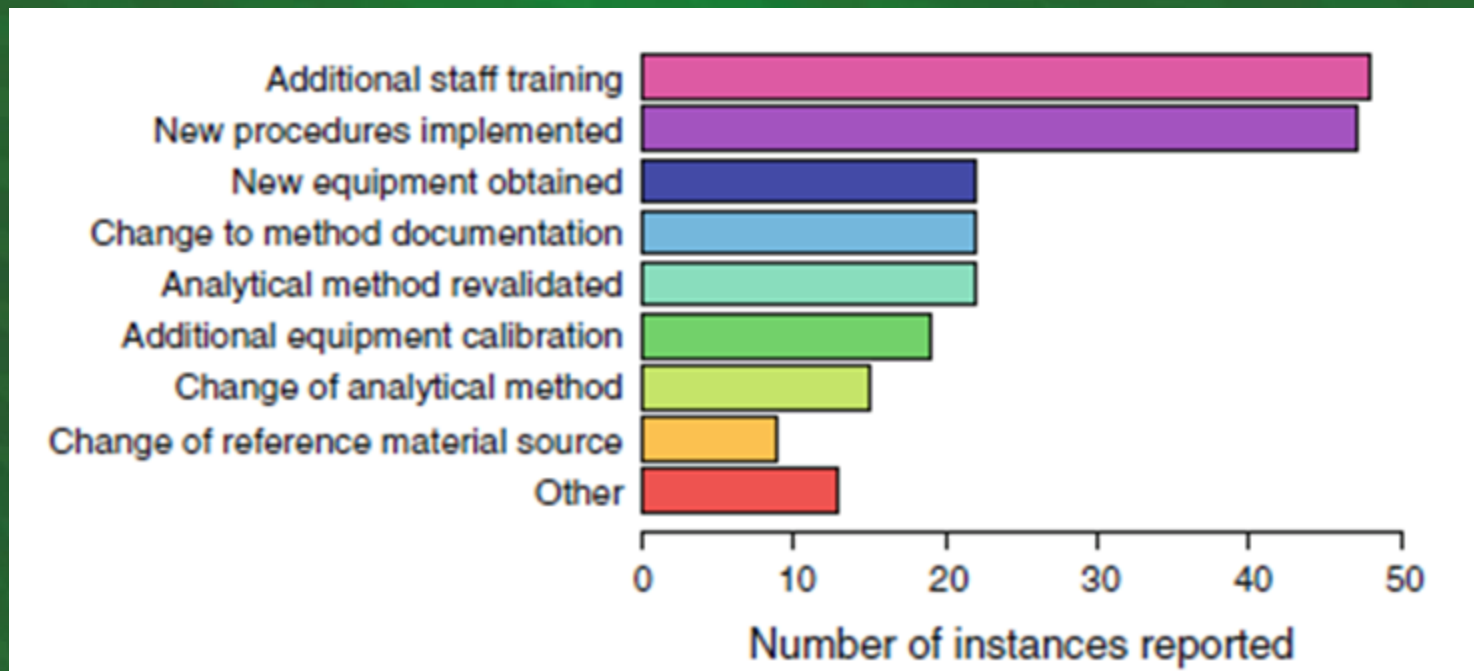
Erro humano

Maior frequência de respostas:

- Falta de treinamento
- Pouca experiência
- Erros de transcrição

Ellison, S.L.R. , et al. , Accred Qual Assur (2012) 17:453–464: Causes of error in analytical chemistry: results of a web-based survey of proficiency testing participants

Ações corretivas



Ellison, S.L.R. , et al. , Accred Qual Assur (2012) 17:453–464: Causes of error in analytical chemistry: results of a web-based survey of proficiency testing participants

FAO. 2011. *Quality assurance for animal feed analysis laboratories.* FAO Animal Production and Health Manual No. 14. Rome.

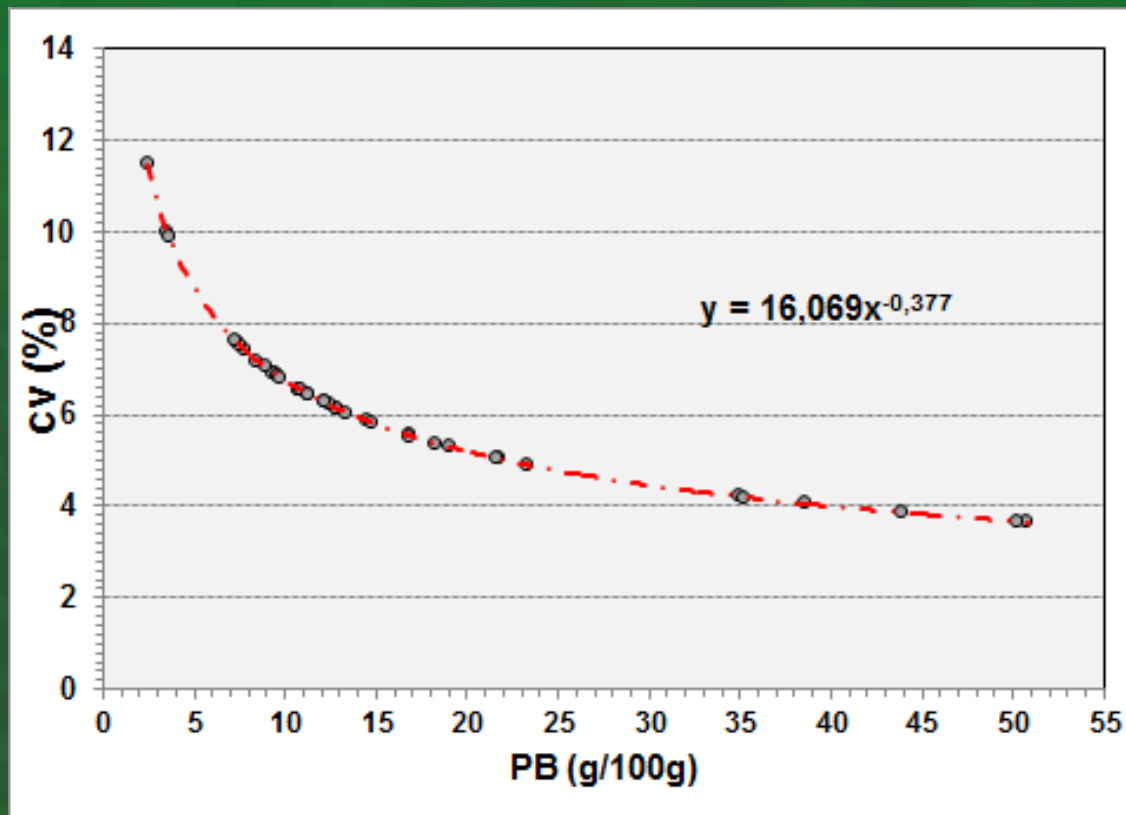
TABLE 1

Analytical Variations (AV) in [%]; x = analyte concentration

Analyte	AV (%)
Moisture (Dry Mass)	12
Protein	$20/x + 2$
Fat	10
Crude Fibre	$30/x + 6$
Ash	$45/x + 3$
Total sugars as invert	12
Calcium	10
Phosphorus	$3/x + 8$
Salt	$7/x + 5$
Vitamin A	30

Source: From the Association of American Control Officials 2011, Official Publication 2011, page 298-299.

Coeficiente de variação X Concentração

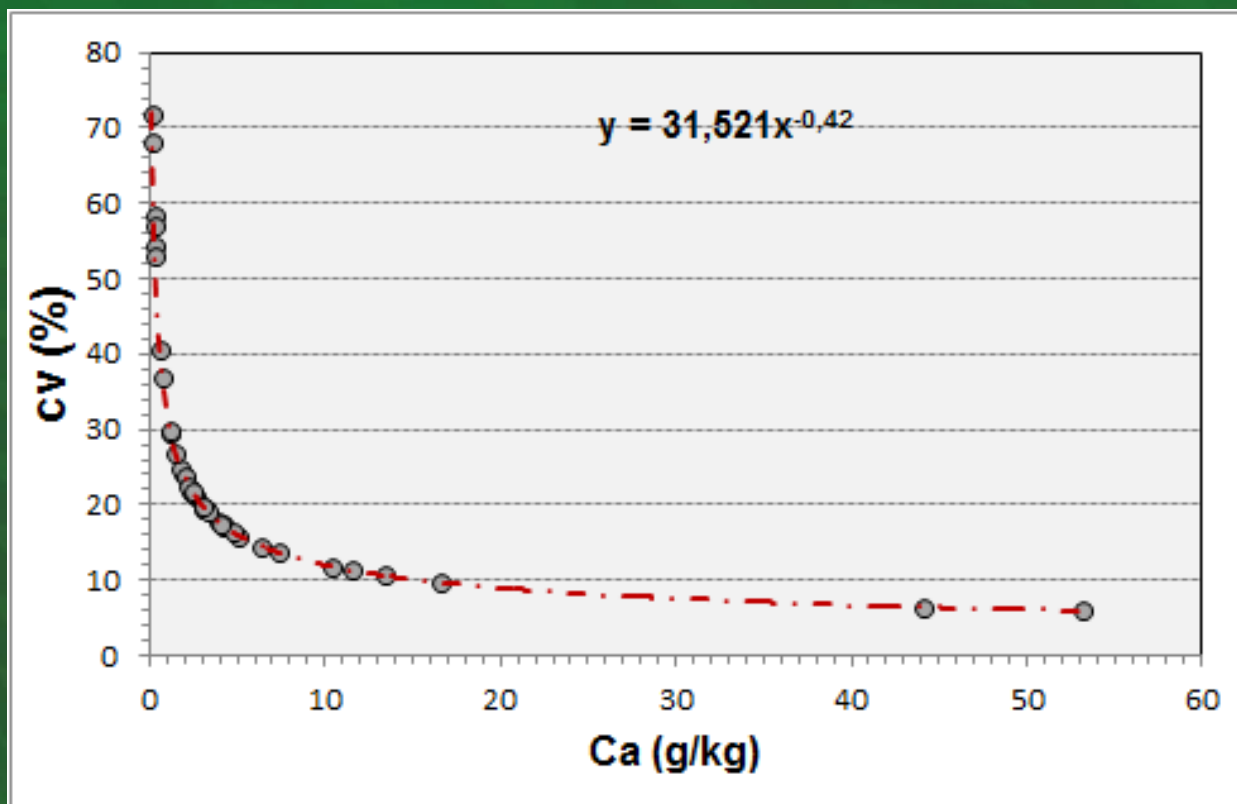


Amostras = 40

N = 1662

Labótorios = 42

Coeficiente de variação X Concentração



Amostras = 40
N = 998
Labótorios = 25

Obrigado

gilberto.souza@embrapa.br



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

