




Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho



Análise de metais em sedimentos contribuição dos ensaios interlaboratoriais

Ana Gama, Teresa Santos, Carla Palma

4^{as} Jornadas de Engenharia Hidrográfica

Lisboa 21 -23 junho 2016

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos, o laboratório deve dispor de meios e critérios que demonstrem que os métodos que executam conduzem a resultados adequados à qualidade pretendida

- Rigoroso controlo de qualidade analítico interno e externo
- Garantir a precisão, exatidão e robustez dos métodos

Para a avaliação do processo de análise destacam-se
exercícios de intercomparação laboratorial

- ✓ **QUASIMEME** (*Quality Assurance of Information from Marine Environmental Monitoring in Europe*)
- ✓ **AQUACON** (*Analytical Quality Assessment, Control And Assurance Studies In The Mediterranean Basin*)
- ✓ **IAEA-MESL** (*Marine Environmental Studies Laboratory, International Atomic Energy Agency, Marine Environmental Laboratory*)

Participação em mais de 40 exercícios desde 1993

- ✓ **Matrizes:** água, sedimento e biota
- ✓ **Parâmetros analisados:** metais, nutrientes, óleos e gorduras, hidrocarbonetos, perda por ignição, pesticidas organoclorados e os hidrocarbonetos poliaromáticos

➤ Avaliação do desempenho *

✓ Projeto QUASIMEME e IAEA-MESL

Através de um indicador estatístico (*z-score*) para cada parâmetro analisado.

$$\text{Zscore} = \frac{\text{concentração medida} - \text{valor da concentração aceite como verdadeiro}}{\text{erro total}}$$

$$\text{erro total} = \frac{\text{valor aceite como verdadeiro} \times \text{erro proporcional (\%)}}{100} + 0,5 \times \text{erro constante}$$



$ Z < 2$	satisfatório
$2 < Z < 3$	questionável
$ Z > 3$	não satisfatório

✓ Projeto AQUACON

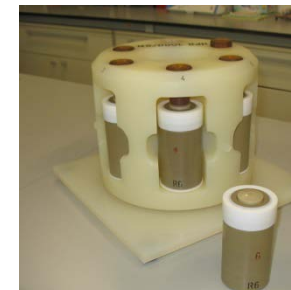
Número de laboratórios envolvidos e respetivos valores médios, mínimo, máximo e desvio padrão

* ISO 13528 (2015) - Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
Cofino et al J. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 53, (2000) 37-55

- Verificar a exatidão associada aos métodos usados na análise dos metais em sedimentos
- Efetuar melhorias nos métodos de análise
- Comparar com confiança os resultados atuais com os mais antigos pois ao longo de 23 anos os procedimentos analíticos utilizados no IH foram sujeitos modificações abrangendo os métodos de digestão e os equipamentos utilizados.

✓ Equipamento - Digestão

- 1993 - 1999 – em banho maria
- Desde 2000 – microondas



[microondas.AVI](#)

✓ Digestão

- Total (método da OSPAR) – ataque forte com recurso a ácidos fortes: HF, HNO₃ e HCl
- Parcial (método EPA) – ataque fraco com recurso ao HNO₃

✓ Quantificação

- Cd, Cu, Cr, Al, Li, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn - Espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA) (foram adquiridos novos equipamentos em 2002 e 2016)
- As - Gerador de hidretos
- Hg - até 2003 por EAA - vapor frio, após a digestão. A partir de 2003 passou a ser efetuada por EAA – combustão



Metais analisados nos materiais teste dos exercícios
QUASIMEME pela Divisão de Química e Poluição do
Meio Marinho - sedimentos



- ✓ Alumínio (Al)
- ✓ Arsénio (As)
- ✓ Cádmio (Cd)
- ✓ Chumbo (Pb)
- ✓ Crómio (Cr)
- ✓ Cobre (Cu) *

- ✓ Ferro (Fe) *
- ✓ Lítio (Li)
- ✓ Manganês (Mn) *
- ✓ Mercúrio (Hg) *
- ✓ Níquel (Ni)
- ✓ Zinco (Zn) *

* Ensaios acreditados pelo IPAC segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, processo nº L0490.

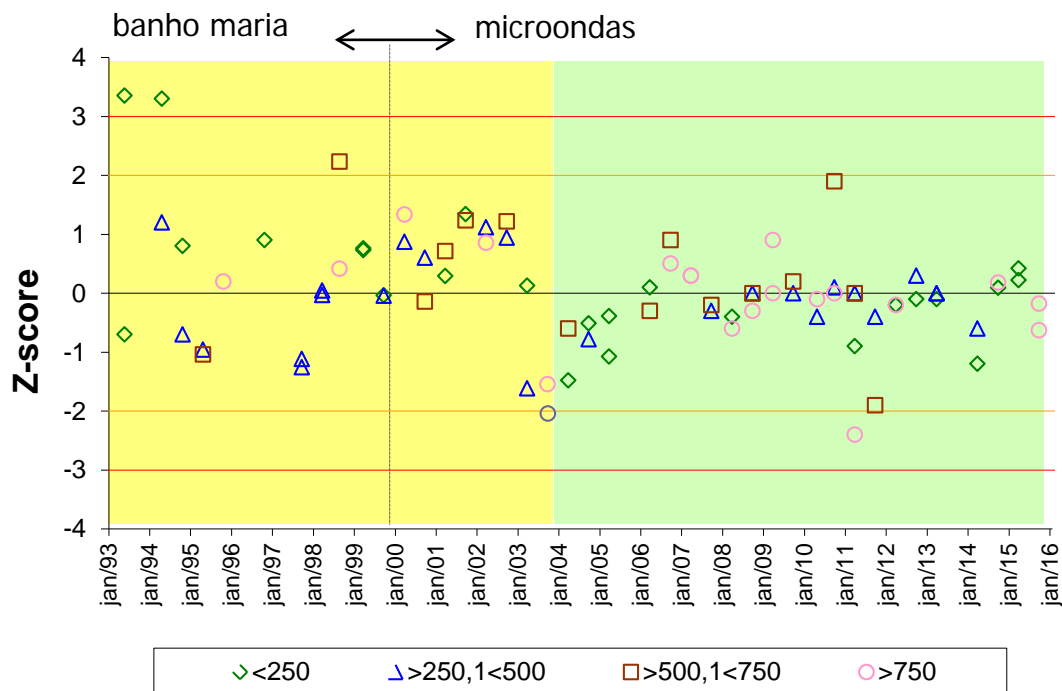
Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

- 1993 - 2003 → EAA - vapor frio, após a digestão.
- Desde 2004 → EAA – combustão

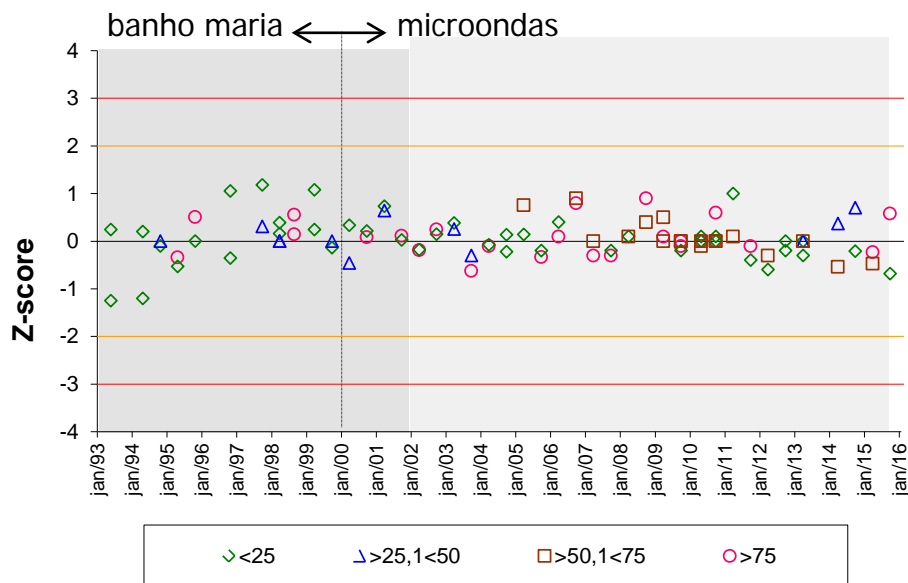
- Valores de z-score – **satisfatórios** com exceção de:

- abril de 1993 e 1994 e outubro 1995 → **não satisfatório**
- outubro 1998 e 2003 e março 2011 → **questionáveis**

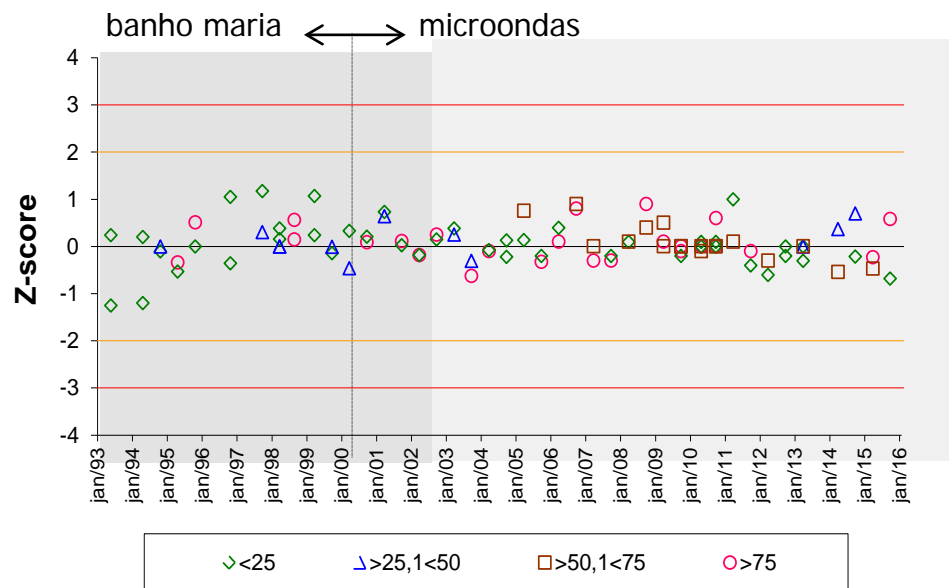
- Valores de z-score dispersos
- Os valores **satisfatórios** de z-score obtidos a partir da utilização da EAA – combustão, confirmam o bom desempenho da técnica



Cu (mg kg^{-1})

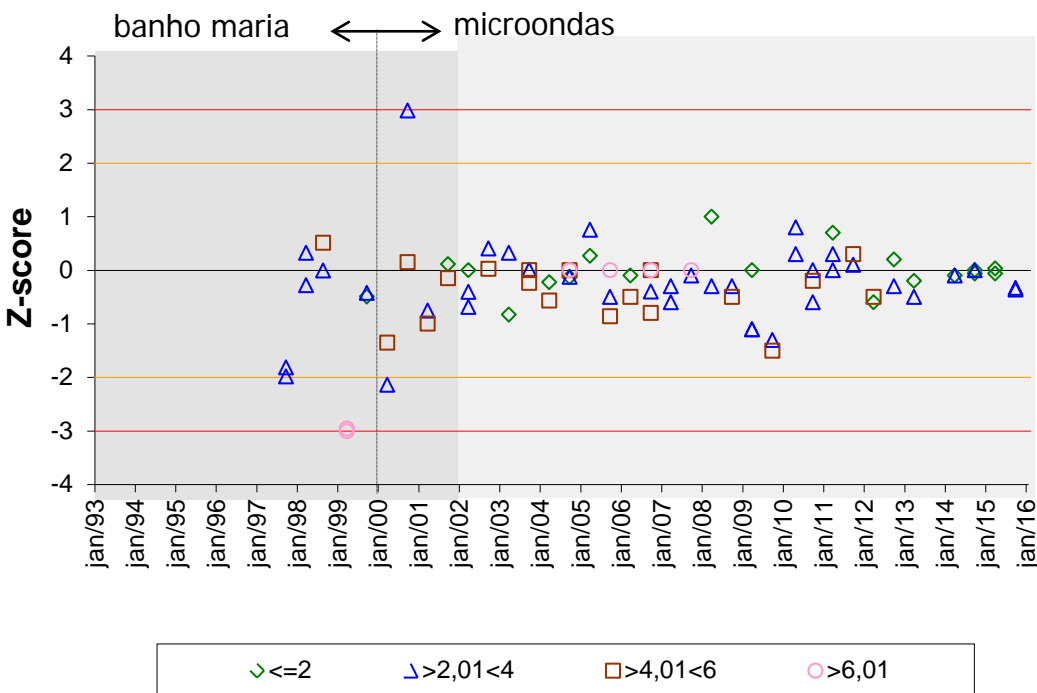


Zn (mg kg^{-1})



- Valores de z-score – **satisfatórios**
- O comportamento é idêntico independentemente da concentração da amostra
- Verificou-se uma melhoria quando as digestões passaram a ser feitas em sistema fechado (microondas)

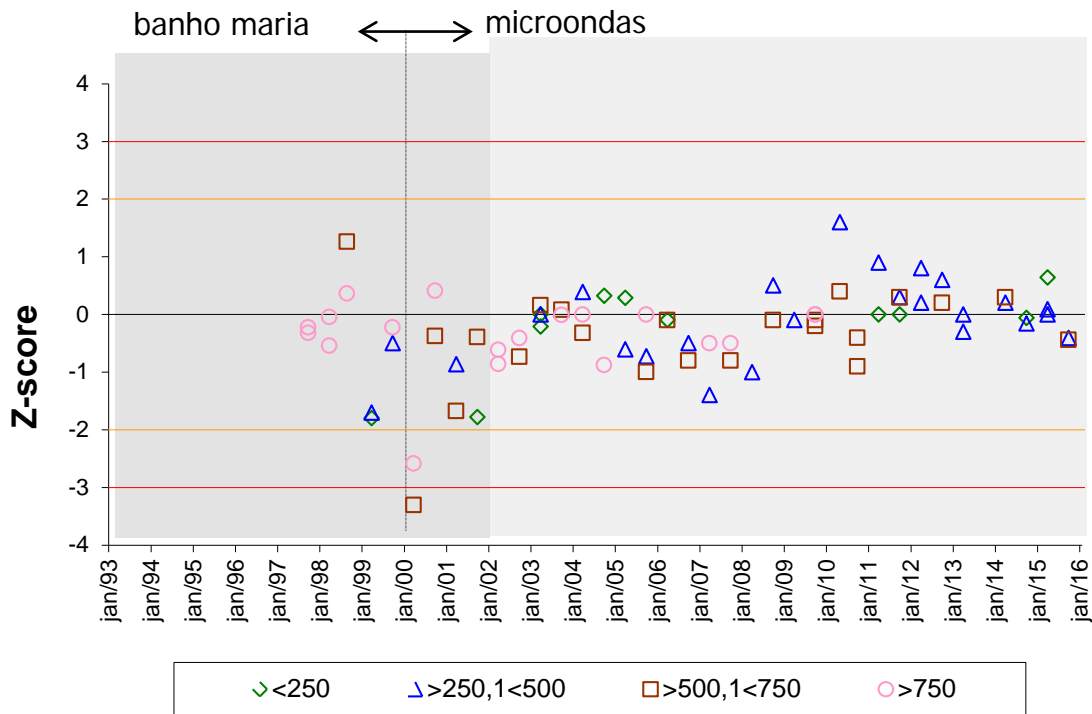
Fe (%)



- Valores de z-score – **satisfatórios** com exceção em abril de 2000 que foram **questionáveis** e em outubro de 1999 que foram **não satisfatórios**
- Valores de z-score tendencialmente negativos
- Em 2010 efetuou-se uma análise de modo a corrigir a tendência negativa
 - Adição de CaCO_3 aos padrões da reta de calibração e às amostras → verificou-se que os valores de z-score se aproximaram mais do valor zero

- Valores de z-score com melhoria significativa a partir de 2010, devido à correção efetuada com CaCO_3 , confirmando-se uma melhoria da técnica de análise de Fe

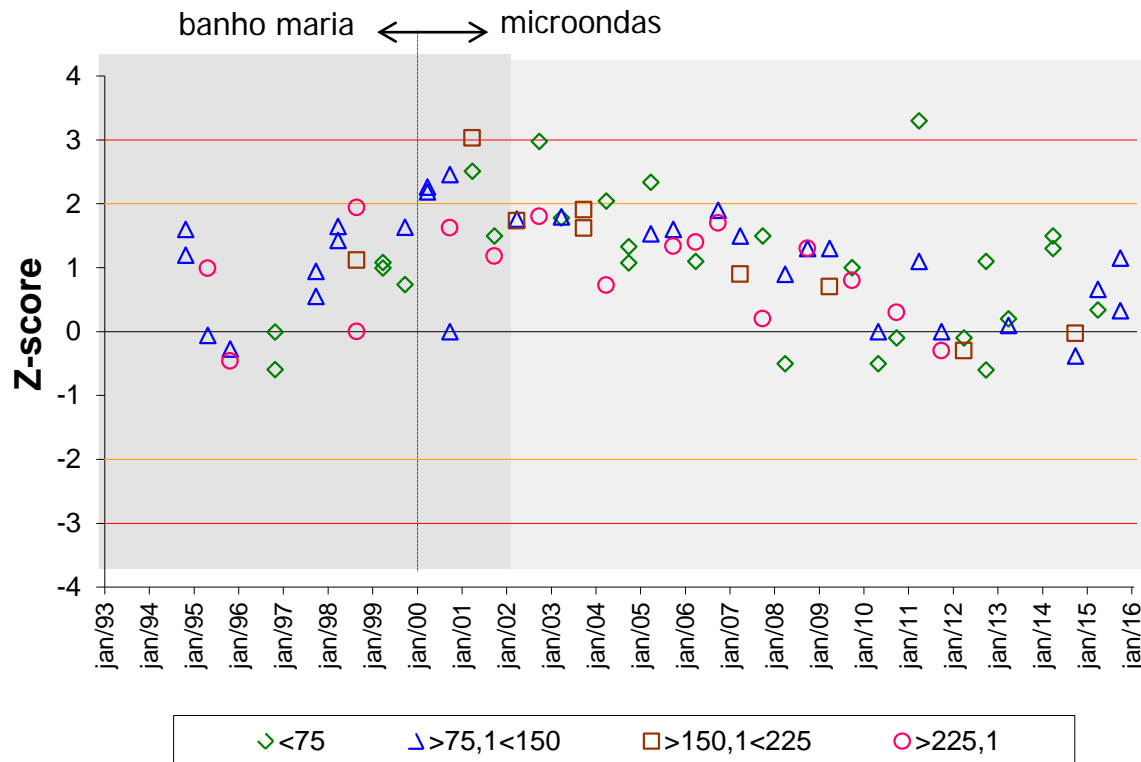
Mn (mg kg^{-1})



- Valores de z-score com melhoria significativa a partir de 2010

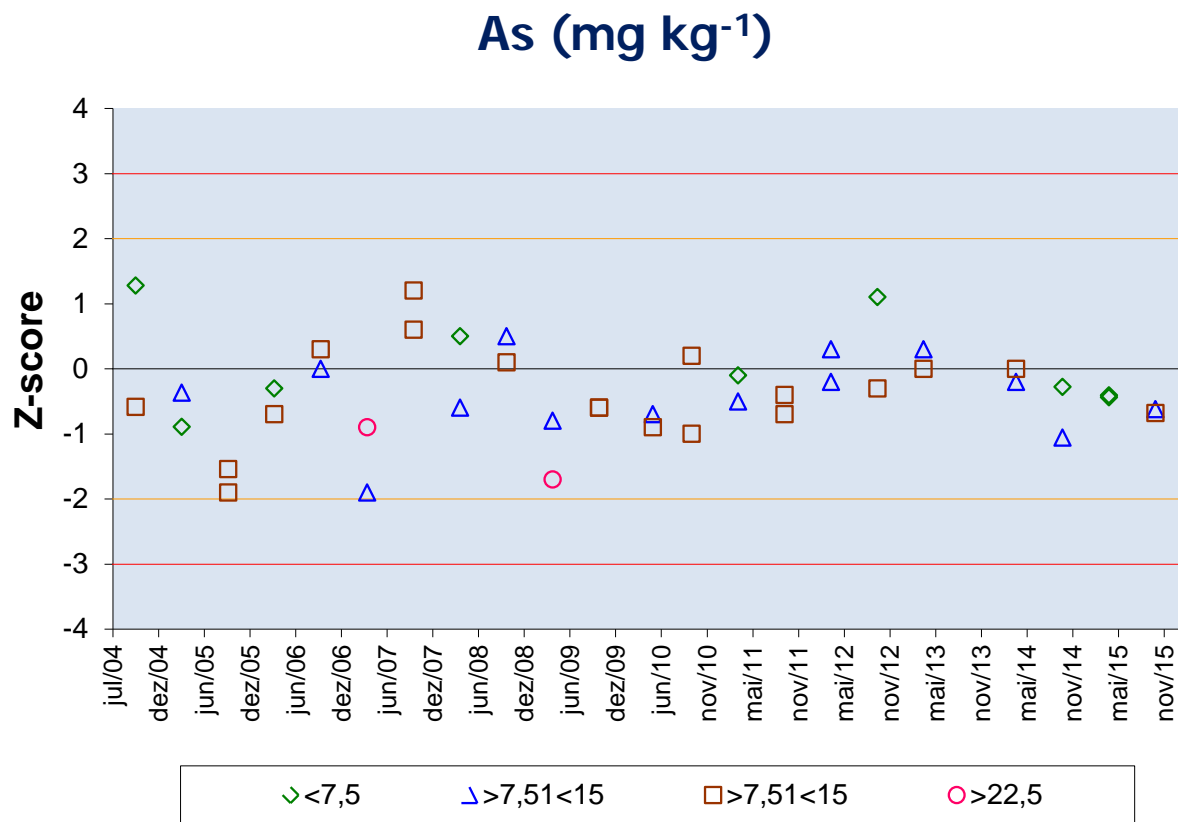
- Valores de z-score – **satisfatórios** com exceção em janeiro 2000 - **não satisfatórios** e outubro de 1999 - **questionáveis**
- Valores de z-score tendencialmente negativos até abril 2009
- Em 2010 efetuou-se uma análise pormenorizada de modo a corrigir a tendência negativa
- Adição de cloreto de lantânio nos padrões da reta de calibração e às amostras → permitiu corrigir a tendência negativa, verificando-se uma melhoria significativa da técnica de análise de Mn

Cr (mg kg⁻¹)



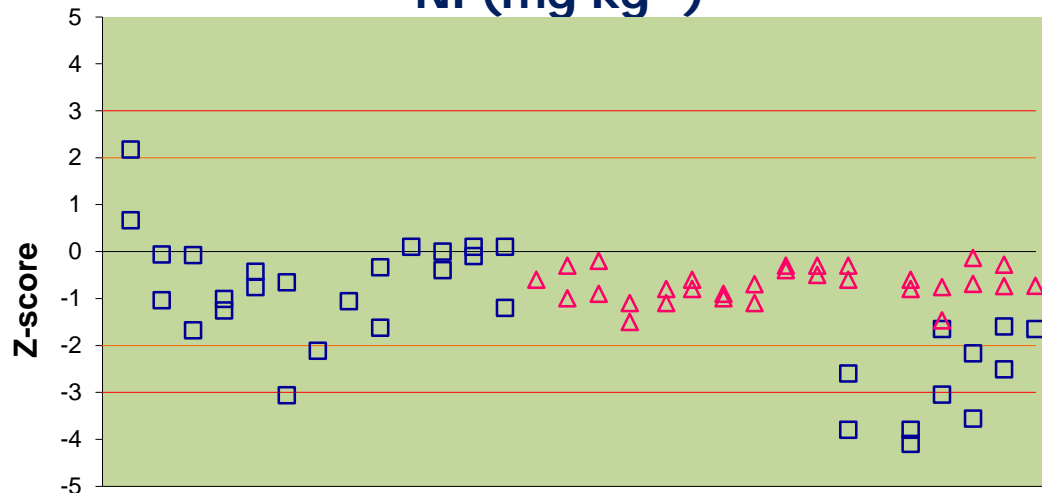
- Valores de Z-score – **satisfatórios** com exceção de:
 - abril de 2001, outubro de 2002 e março de 2011 → **não satisfatórios**
 - abril e outubro de 2000, abril 2001, 2004 e 2005 → **questionáveis**
- Valores de *z-score* tendencialmente positivos
- Em 2010 efetuou-se uma análise de modo a corrigir esta tendência; Adição de cloreto de lantânio nos padrões da reta de calibração e às amostras → permitiu corrigir a tendência positiva

- A partir de 2010 / 2011 valores de z-score dispersos, sem apresentação de tendência específica

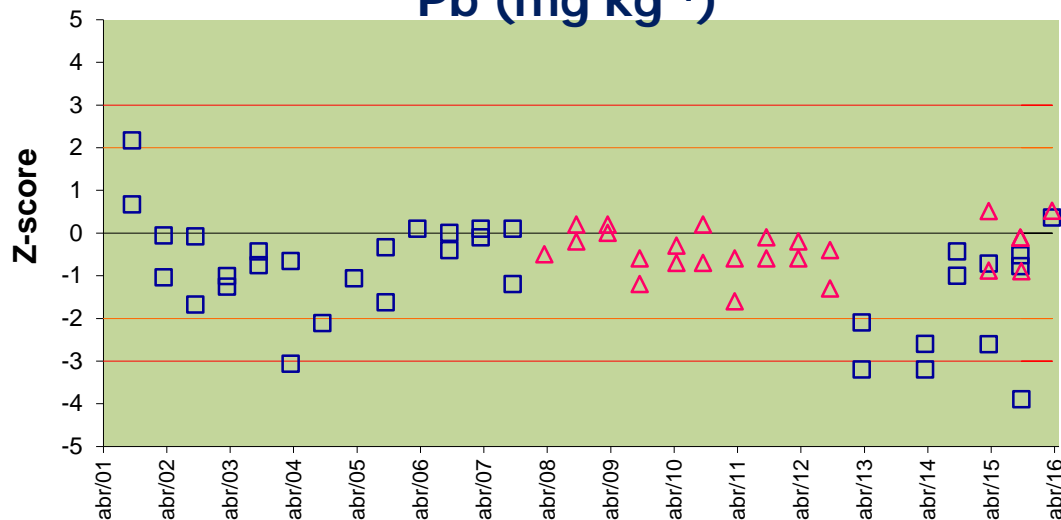


➤ Valores de z-score – **satisfatórios**

Ni (mg kg⁻¹)



Pb (mg kg⁻¹)



➤ Digestão OSPAR

- Valores de z-score do Ni e Pb muito aleatórios sendo **satisfatórios**, **não satisfatórios** e **questionáveis**

➤ Digestão EPA

- Valores de z-score do Ni e Pb são **satisfatórios**
- Valores de z-score com melhoria significativa quando a digestão é com ácidos fracos (digestão EPA) a partir de 2008.

□ Digestão OSPAR

△ Digestão EPA

- Os ensaios interlaboratoriais são uma ferramenta de elevada relevância quer na quer na Garantia da Qualidade quer no Controlo da Qualidade.
- A participação dos laboratórios acreditados e não acreditados em ensaios interlaboratoriais é de elevada relevância pois permite avaliar o seu próprio desempenho.
- Através da participação em ensaios interlaboratoriais, o IH tem a:
 - ✓ capacidade de demonstrar as suas aptidões técnicas;
 - ✓ possibilidade de constatar os seus erros sistemáticos (flutuações originárias de falhas de método empregado ou erros do operador);
 - ✓ dar início a ações corretivas;
 - ✓ trabalhar em padronização juntamente com os restantes laboratórios externos.

- De um modo geral, os valores de *z-score* foram considerados satisfatórios, havendo, no entanto, casos pontuais de valores de *z-score* questionáveis e mesmo não satisfatórios.
- A participação em ensaios interlaboratoriais permitiu verificar a existência de tendências negativas ou positivas dos valores de *z-score* para certos metais. De modo a corrigir estas tendências, foram realizados diversos estudos que permitiram uma melhoria dos *z-score*.

A large school of fish, possibly sardines, is swimming in a deep blue ocean. The fish are tightly packed together, forming a large, rounded shape. They are swimming over a coral reef, which is visible in the lower part of the image. The water is clear, and the sunlight is filtering through from above, creating a bright, shimmering effect on the surface of the water.

Obrigado

banho maria ← → microondas

