



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 atómica 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



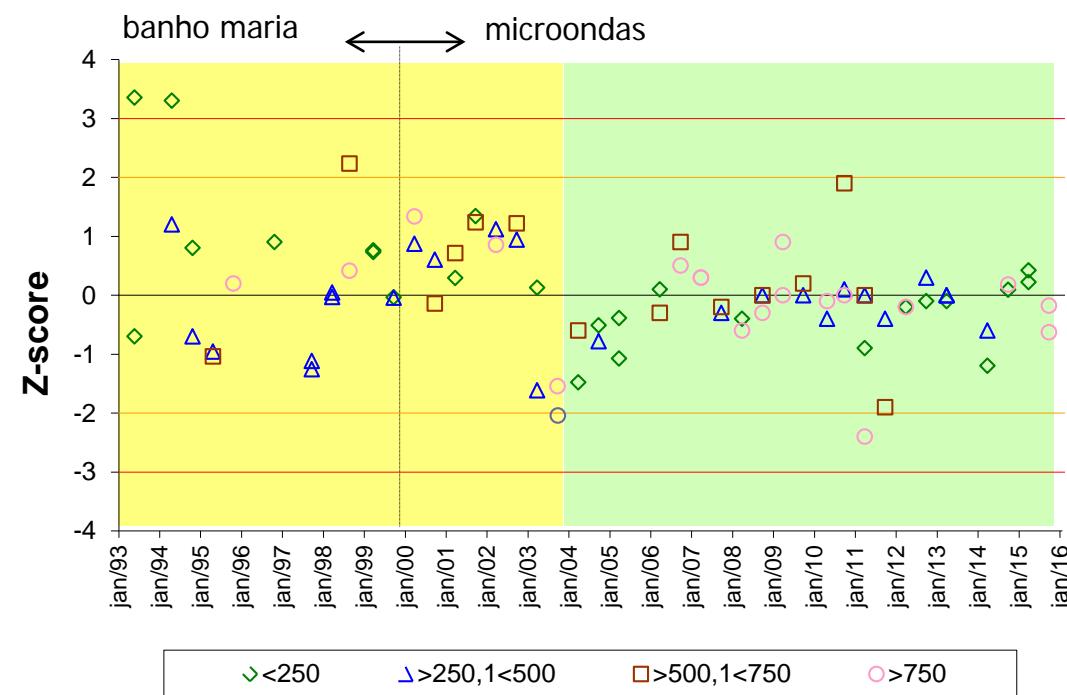
- | | |
|-----------------|-------------------|
| ● Alumínio (Al) | ● Ferro (Fe) * |
| ● Arsénio (As) | ● Lítio (Li) |
| ● Cádmio (Cd) | ● Manganês (Mn) * |
| ● Chumbo (Pb) | ● Mercúrio (Hg) * |
| ● Crómio (Cr) | ● Níquel (Ni) |
| ● Cobre (Cu)* | ● Zinco (Zn) * |

* Ensaios acreditados pelo IPAC segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, processo n° L0490.

Resultados – vapor frio e combustão

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

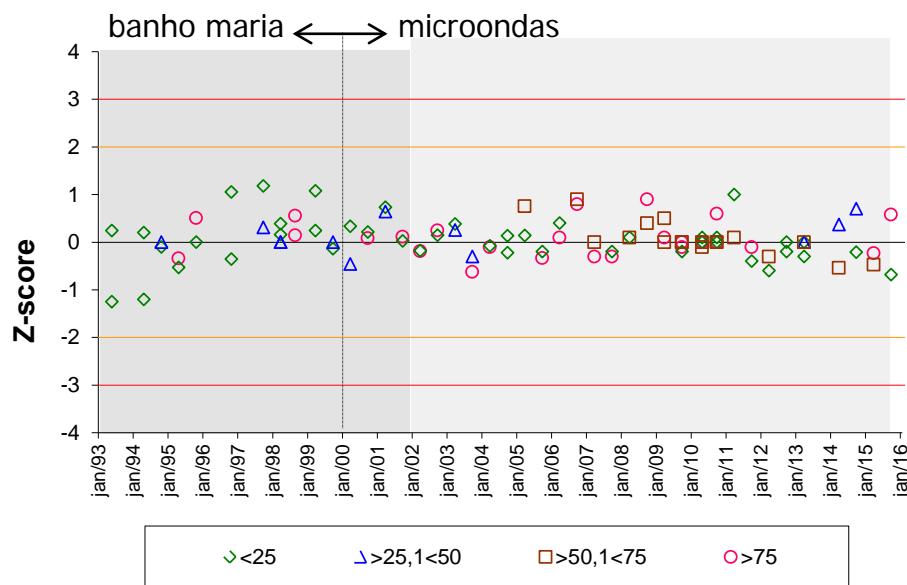
- 1993 - 2003 → EAA - vapor frio, após a digestão.
 - Desde 2004 → EAA – combustão



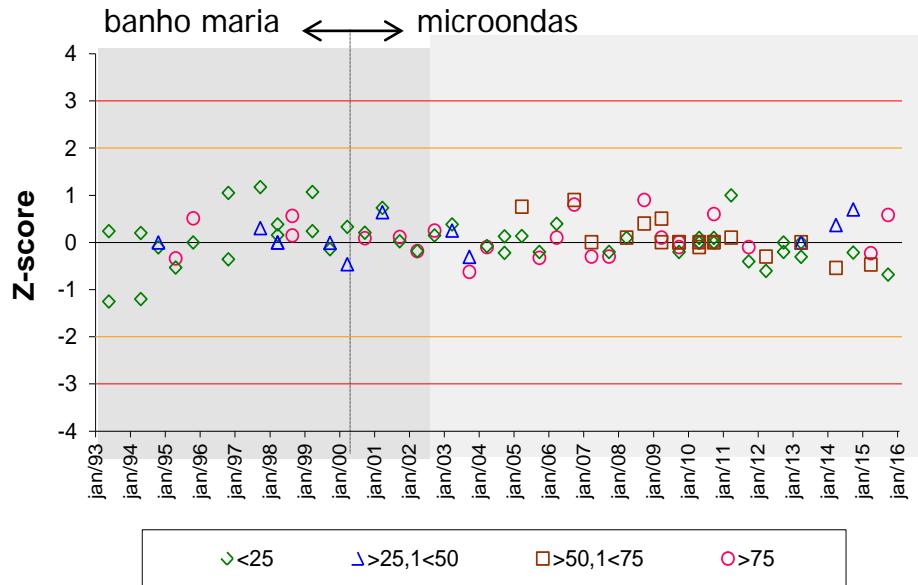
- Valores de z-score – **satisfatórios** com exceção de:
 - abril de 1993 e 1994 e outubro 1995 → **não satisfatório**
 - outubro 1998 e 2003 e março 2011 → **questionáveis**
 - Valores de z-score dispersos
 - Os valores **satisfatórios** de z-score obtidos a partir da utilização da EAA – combustão, confirmam o bom desempenho da técnica

Resultados - EAA com chama

Cu (mg kg^{-1})

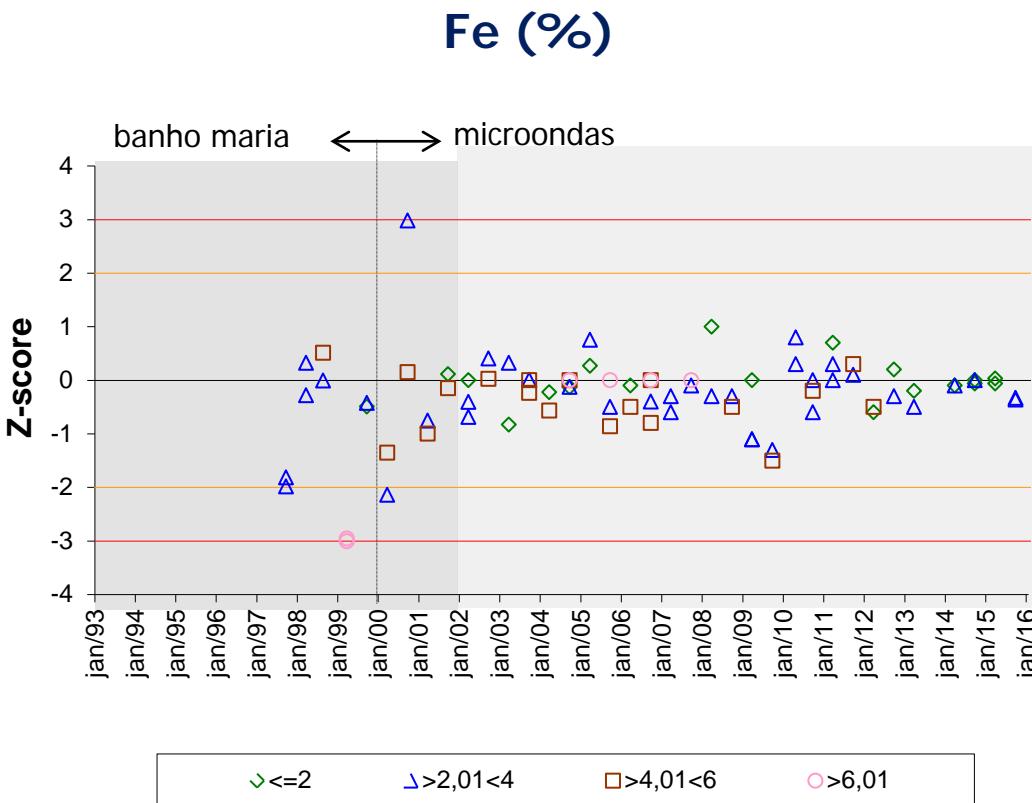


Zn (mg kg^{-1})



- 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)

Resultados - EAA com chama

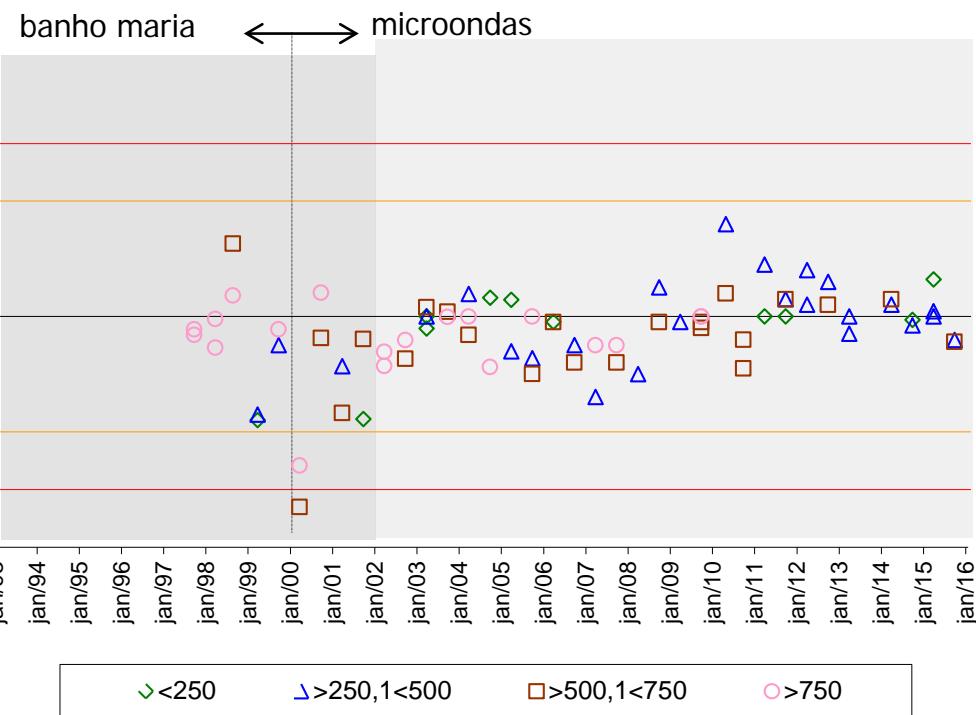


- Valores de z-score com melhoria significativa a partir de 2010, devido à correção efetuada com CaCO_3 , confirmando-se uma melhoria da técnica de análise de Fe

- 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

Resultados - EAA com chama

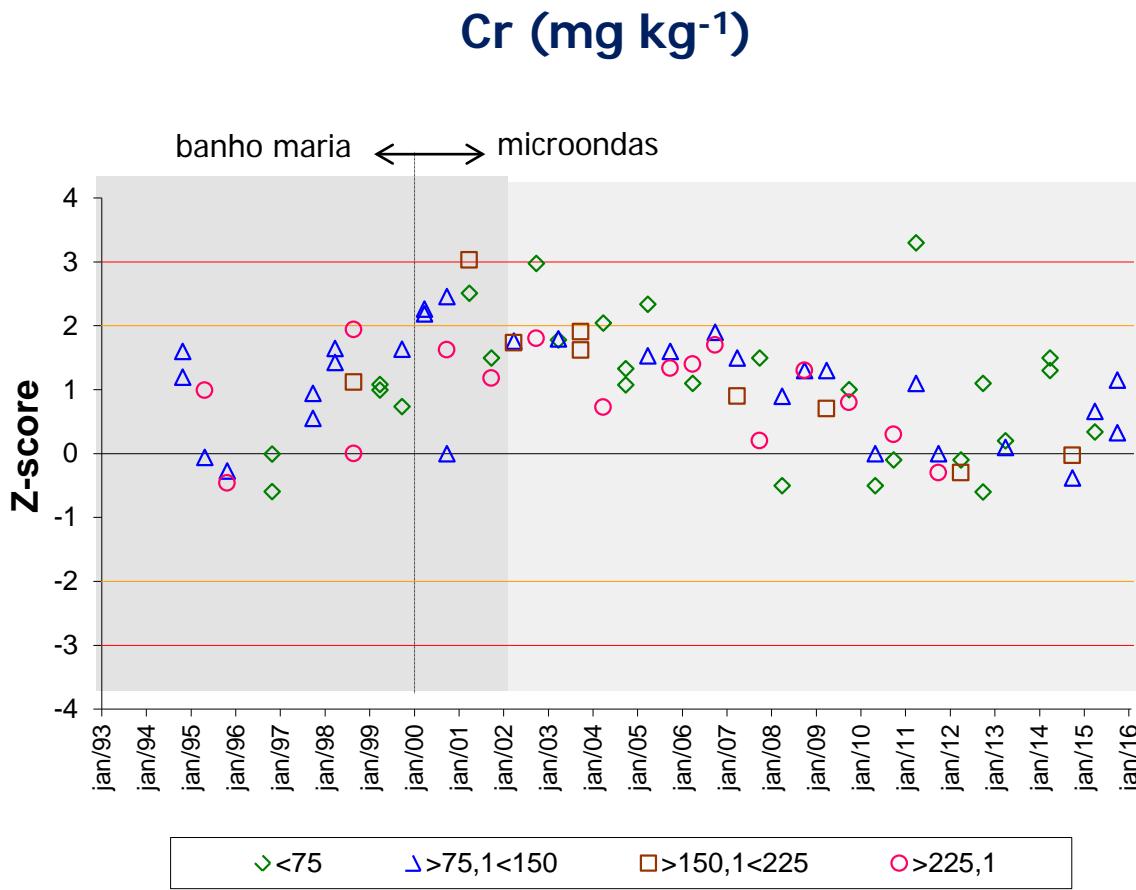
Mn (mg kg^{-1})



- 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

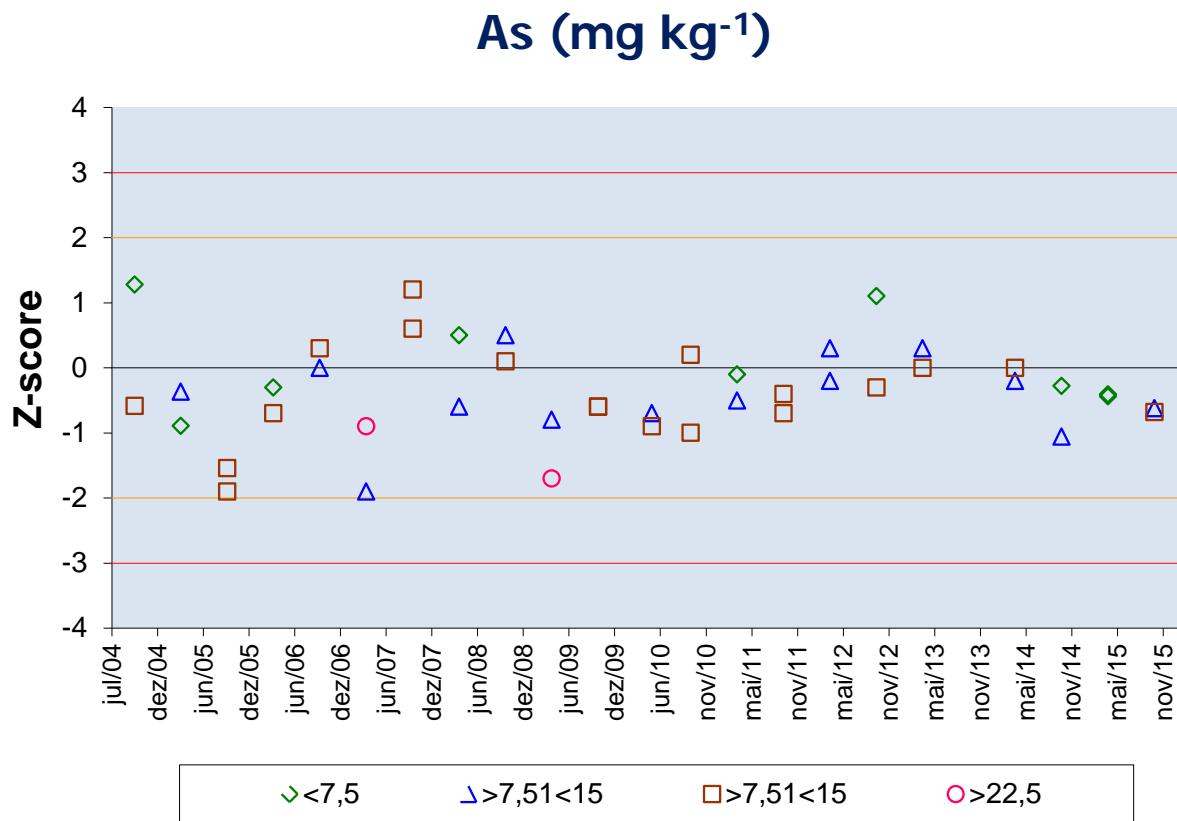
Resultados - EAA com chama



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

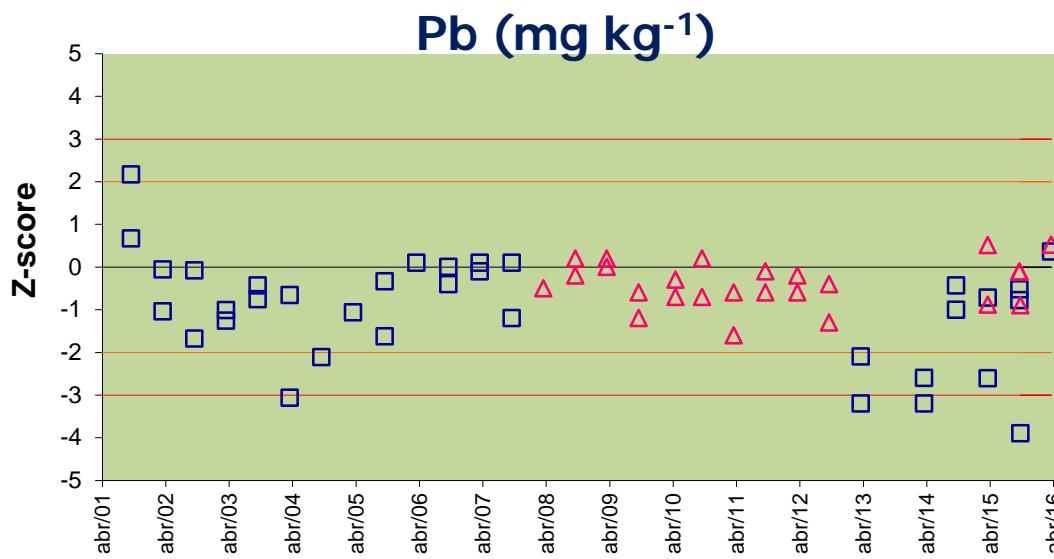
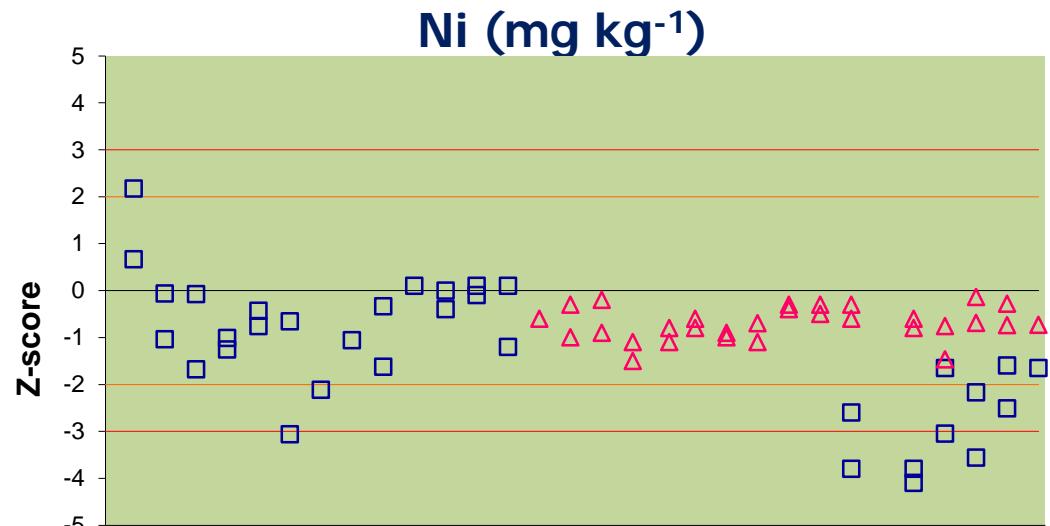
- Valores de Z-score – satisfatórios com exceção de:
 - abril de 2001, outubro de 2002 e março de 2011 → não satisfatórios
 - abril e outubro de 2000, abril 2001, 2004 e 2005 → questionáveis
 - Valores de z-score tendencialmente positivos
 - Em 2010 efetuou-se uma análise de modo a corrigir esta tendência;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

Resultados – Gerador de hidretos



- Valores de z-score – satisfatórios

Comparação entre digestões



- **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

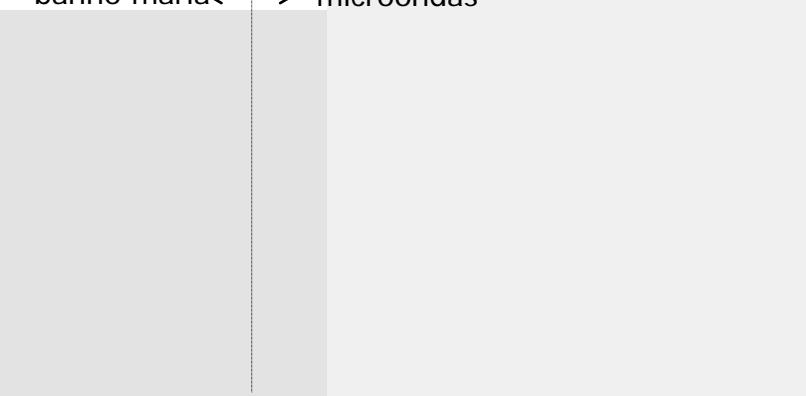
- Os ensaios interlabororiais são uma ferramenta de elevada relevância quer na quer na Garantia da Qualidade quer no Controlo da Qualidade.
- A participação dos laboratórios acreditados e não acreditados em ensaios interlaboratorias é de elevada relevância pois permite avaliar o seu próprio desempenho.
- Através da participação em ensaios interlabororiais, 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 interlabororiais 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, likely jacks or tuna, swims in a dense, circular formation over a coral reef. The water is a deep blue, and sunlight filters down from the surface in bright rays. The reef at the bottom is visible, showing various corals and marine life.

Obrigado

banho maria  microondas