

PARTICIPAÇÃO DA DIVISÃO DE DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DO IPEN-CNEN/SP EM PROGRAMAS DE INTERCOMPARAÇÃO LABORATORIAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Marycel Barboza Cotrim¹, Ivone Mulako Sato¹, Vera Lucia R. Salvador¹, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas¹, Maria Inês Cantagallo¹, Marcos José L. Lemes¹, Marcos Antonio Scapin¹, Cristina Sisti¹, Elias Santana Silveira¹, Hélio Akira Furusawa¹, Maria Aparecida Faustino Pires¹

¹ IPEN-CNEN/SP, São Paulo, Brasil

Resumo: O presente trabalho apresenta a participação dos Laboratórios da Divisão de Diagnóstico Ambiental – MQA nos programas de intercomparação laboratoriais nacionais e internacionais (PI/SABESP – Programa Interlaboratorial São Paulo, Brasil; Programa de Controle da Qualidade Analítica Interlaboratorial de Metais em Água (CBM/COMETRO); PCQM/INTI – Programa para La Calidad de las Mediciones Químicas, Argentina e CETAMA/CEA – Commission d’Etablissement des Méthodes d’Analyse, França). Estes provedores de ensaio têm utilizado testes estatísticos como os de *t-Sudent*, *Z-score* e *Cochran e Grubbs* na avaliação dos dados. São apresentados os resultados obtidos envolvendo as técnicas analíticas como as de espectrometria de absorção atômica: chama, forno de grafite e geração de hidreto (AAS), espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES), fluorescência de raios X (WD-XRFS), cromatografia de íons (IC) e voltametria (VRA). Os elementos como B, Al, K, Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Cu, Zn e Pb e os ânions como Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e F foram determinados no nível de traço (mgL⁻¹) e os elementos como Cr, As, Cd, Pb e Hg no nível de ultra traço (µgL⁻¹) em matrizes de água. A avaliação dos resultados analíticos, anos 1997 a 2002, demonstra uma melhoria contínua evidenciando a importância de participação dos Laboratórios nestes tipos de exercícios. No programa “Aguas 2002” da INTI, todos os elementos determinados, por diferentes técnicas analíticas, situaram-se num intervalo de valor $-3\sigma < Z < 3\sigma$. A participação dos Laboratórios em programas de PI faz parte do Programa da Qualidade da Divisão, da execução dos projetos de pesquisa de Metrologia e Sistema da Qualidade (IAEA e MCT/CNPq), das atividades de P&D e do atendimento aos clientes internos e externos na realização das análises químicas.

Palavras chave: *Intercomparação, amostras ambientais, análise químicas.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a Qualidade nos Laboratórios Analíticos é de primordial importância na confiabilidade dos resultados gerados. Um fator fundamental para competir no mercado nacional e internacional é que as análises realizadas utilizem

metodologias devidamente validadas e que possuam um respaldo que garanta a qualidade e confiabilidade dos resultados. Uma das ferramentas utilizadas para garantir a qualidade nas análises realizadas por um laboratório é a participação em Programas de Intercomparação Laboratoriais.

Um dos maiores benefícios a ser usufruído por laboratórios que participam de comparações interlaboratoriais é possuir mecanismos de comparação com os demais laboratórios e identificar problemas, que quando isolados são difíceis de serem detectados. Dentre esses problemas podem ser citados: instruções descritas em normas não completamente seguidas, operadores com treinamento insuficiente ou inadequado, deterioração das práticas metrológicas inicialmente implantadas ou mesmo problemas de erros sistemáticos de calibração nos instrumentos empregados.¹

O presente trabalho tem por objetivo mostrar a evolução dos laboratórios de química, química ambiental e instrumentação analítica da Divisão de Diagnóstico Ambiental ao longo do tempo em participação em programas de intercomparação laboratorial.

2. PROGRAMAS DE INTERCOMPARAÇÃO / TÉCNICAS ANALÍTICAS

A Divisão de Diagnóstico Ambiental – MQA do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) têm participado ao longo dos anos em diversas rodadas de programas de intercomparação tanto nacionais quanto internacionais tais como: PI/SABESP – Programa Interlaboratorial São Paulo, Brasil; Programa de Controle da Qualidade Analítica Interlaboratorial de Metais em Água (CBM/COMETRO); PCQM/INTI – Programa para La Calidad de las Mediciones Químicas, Argentina e CETAMA/CEA – Commission d’Etablissement des Méthodes d’Analyse, França.

A Divisão de Diagnóstico Ambiental possui diversas técnicas analíticas que puderam ser avaliadas nesses programas como as de espectrometria de absorção atômica (AAS): chama, forno de grafite e geração de hidreto (AAS); chama, forno de grafite e geração de hidreto, espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES), fluorescência de raios X com dispersão de

comprimento de onda (WD-XRFS), cromatografia de íons (IC) e voltametria (VRA).

2.1. Programa PI/SABESP

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP (Unidade de Negócio do Pardo e Grande – IG) através da Divisão de Controle Sanitário – IGOC promove esse Programa Interlaboratorial do qual a MQA tem participado desde de 2001. No programa de 2001, foram avaliados diversos parâmetros de controle da qualidade da água de abastecimento tais como alcalinidade total, alumínio total, cloretos, surfactantes não iônicos, ferro total etc. Todos os elementos se encontravam em meio aquoso no nível de mgL^{-1} e a técnica utilizada foi ICP-OES. No programa foram calculados a média aritmética, precisão média, % exatidão média (diferença entre o valor real da amostra e a média aritmética), precisão, % exatidão média (diferença entre o valor real da amostra e o resultado do laboratório participante) e o teste de Z-score.

2.2. Programa de Controle da Qualidade Analítica Interlaboratorial de Metais em Água (CBM/COMETRO)

Esse programa é coordenado pelo Grupo de analistas de contaminantes inorgânicos – Grupo de trabalho “Programas Interlaboratoriais” do sub-comitê de Metrologia em Química (CBM/COMETRO). A MQA tem participado deste programa desde 1998. No programa de 1999, foram determinados os teores de alumínio, cádmio, cobre, chumbo, cromo, ferro, manganês e zinco pela técnica de ICP-OES. A análise dos resultados seguiu o teste do Z-score; a média e o desvio padrão foram calculados com os valores indicados pelos laboratórios participantes, depois de efetuados os testes de Grubbs e de Cochran² para rejeição dos “outliers”.

2.3. Programa PCQM/INTI

O CQMA participa do PCQM/INTI (programa para la calidad de las mediciones químicas) promovido pelo Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) e Servicio Geológico Mínero Argentino (SEGEMAR) desde 1998 nos programas “Águas” e “Análisis de Elementos Trazas en Solución Acuosa”. Na rodada de 2002, foram determinados os ânions cloreto, fluoreto, nitrato e sulfato e os cátions cálcio, magnésio, ferro, zinco e potássio no nível de mgL^{-1} (Programa Águas) e os metais arsênio, cádmio, cromo, mercúrio e chumbo (Programa Trazas) no nível de μgL^{-1} . As técnicas participantes foram ICP-OES, VRA, AAS, WD-RXFS e IC. A avaliação dos resultados foi realizada pelo teste do Z-score após a aplicação dos testes de Grubbs e Cochran para rejeição dos “outliers”.

2.4. Programa CETAMA/CEA

A CETAMA possui o programa denominado Evaluation de la Qualité du Resultat d'Analyse dans l'Industrie Nucléaire (EQRAIN) que tem por objetivo avaliar a qualidade dos resultados analíticos na indústria nuclear. Existem dois programas EQRAIN: um para análise multielementar e outro para determinação de urânio. Neste trabalho, é relatado

a participação da Divisão no programa de urânio a partir de 1996. Na rodada de 2002/2003, foram recebidas quatro amostras de urânio que serão analisadas ao longo do ano. A Divisão participa com três metodologias para determinação de urânio: volumétricas (Davies-Gray³ e cloreto estano⁴) e emissão atômica com plasma induzido.

3. RESULTADOS

Programa PI/SABESP

Para a maioria dos parâmetros avaliados os resultados obtidos pelo laboratório foram considerados bons e excelentes. Porém, nos parâmetros coliforme total, ferro total e fósforo total foram obtidos resultados discrepantes; indicando a necessidade de rastreamento da metodologia empregada.

Programa de Controle da Qualidade Analítica Interlaboratorial de Metais em Água (CBM/COMETRO)

Todos os elementos avaliados situaram-se no intervalo de $-1\sigma < Z < 1\sigma$, com exceção do alumínio que situou-se no intervalo de valores $-2\sigma < Z < 2\sigma$; demonstrando a confiabilidade da análise realizadas por ICP-OES em amostras de água.

Programa PCQM/INTI

No programa “Águas 2002” e “Análisis de Trazas 2002” da INTI, todos os elementos determinados situaram-se num intervalo de valor $-3\sigma < Z < 3\sigma$ indicando que todas as metodologias utilizadas para as diferentes técnicas analíticas estão satisfatórias. Foi detectado somente um problema na determinação de nitrato por cromatografia de íons, necessitando-se portanto, realizar uma revisão do método.

Nas Figuras 1, 2 e 3 encontram-se os gráficos de Z-score para o chumbo, o mercúrio e o arsênio, obtidos no programa “Análisis de Trazas 2002”. Os laboratórios participantes são os de números 7a, 7b e 7c, respectivamente para as técnicas de AAS, ICP-OES e VRA.

Os resultados obtidos demonstram a confiabilidades das metodologias empregadas na análise metais tóxicos ao nível de ultra traços, em amostras de água.

Programa CETAMA/CEA

Na Tabela 1, são apresentados os resultados obtidos pela MQA no programa “EQRAIN-Uranium 10” até o presente momento. O urânio foi analisado utilizando os métodos volumétricos (Davies-Grey e cloreto estano) e ICP-OES.

Tabela 1. Resultados da determinação de urânio em solução de nitrato de urânio. Métodos: Volumétricos (Davies-Gray e cloreto estano) e ICP-OES.

Amostra	Valor Referência gKg ⁻¹	ICP gKg ⁻¹	Volumetria Davies-Gray gKg ⁻¹	Volumetria cloreto estano gKg ⁻¹
1	206,95±0,21	206,0±2,3	206,55±0,66	207,81±0,06
2	191,92±0,19	203,6±2,1	199,26±0,87	-
3	203,81±0,20	204,3±1,0	209,82±0,22	204,47±0,10

Obs. A segunda amostra (volumetria – cloreto estano) não foi analisada por esta encontrar-se “não conforme”.

Pelos resultados obtidos até o momento, verifica-se que a técnica de ICP-OES apresenta maior desvio relativo. Este desvio pode ser atribuído ao grande fator de diluição introduzida na amostra para realização da análise.

As três metodologias empregadas demonstram uma ótima acurácia; aonde estas deverão ser consolidadas após a realização total do programa.

4. CONCLUSÃO

Comparações interlaboratoriais têm como objetivo favorecer a melhoria contínua dos laboratórios, estabelecendo confiança aos usuários dos serviços desses laboratórios. Os programas interlaboratoriais avaliam a competência técnica dos laboratórios, pois qualidade implica em comparação e, para comparar é necessário uma referência. Os laboratórios da Divisão tem tido sua qualidade analítica sistematicamente acompanhada por programas interlaboratoriais, quer para programas com amostras de interesse nuclear quer para programas com amostras ambientais, atendendo também ao Sistema da Qualidade implantado. É uma ferramenta essencial para a implementação e melhoria de qualquer Sistema da Qualidade, bem como é um requisito da Norma “NBR ISO/IEC 17025”⁵.

Os resultados obtidos indicam a importância da participação dos laboratórios analíticos em programas de intercomparação; demonstrando que é uma atividade imprescindível para a melhoria contínua dos seus resultados, pois permite avaliar o seu desempenho, detectar problemas e conduzir às ações corretivas necessárias.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro (Projeto N^o 00/02024-4 – Políticas Públicas).

REFERÊNCIAS

[1] Chui, QSH; Antonoff, HB; Olivieri, JC “Utilização de índices r e R obtidos de programas interlaboratoriais para o controle de precisão de método analítico: determinação de água por Karl Fisher” *Química Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 657-659, 2002.

[2] Grubbs, F.E. *Technometrics*, vol. 11, pp. 1, 1969.

[3] J. Davies, W. and Gray “A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of Uranium using Iron (II) sulphate as reductant.” *Talanta*, vol. 11, pp.1203, 1964.

[4] Main, A.R. “Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride.” *Anal. Chem.*, vol: 26, no. 9, pp. 1507-1509, 1954.

[5] NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos Gerais para a Capacitação de Laboratórios de Calibração e de Ensaio.

Autor: MSc. Marycel Barboza Cotrim, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9335, fax: 11-3816-9325, mecotrim@ipen.br

Dra. Ivone Mulako Sato, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9318, fax: 11-3816-9315, imsato@ipen.br

MSc. Vera Lucia R. Salvador, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9318, fax: 11-3816-9315, vsalvado@ipen.br

Dra. Elizabeth Sonoda Keiko Dantas, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9335, fax: 11-3816-9325, esdantas@ipen.br

Dra. Maria Inês Cantagallo, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9338, fax: 11-3816-9325, cantagal@ipen.br

MSc. Marcos José L. Lemes, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9335, fax: 11-3816-9325, millemes@ipen.br

Bel. Marcos Antonio Scapin, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9025, fax: 11-3816-9315

MSc. Cristina Sisti, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9335, fax: 11-3816-9325.

Tec. Elias Santana Silveira, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9335, fax: 11-3816-9325.

Dr. Hélio Akira Furusawa, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9338, fax: 11-3816-9325, helioaf@ipen.br

Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, IPEN-CNEN/SP, Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, Brasil, fone: 11-3816-9342, fax: 11-3816-9325, mapires@ipen.br

**IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"**

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:

Marycel B. Contrin e outros

LOTAÇÃO: CQMA

RAMAL: 9338

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:

Publ. IPEN

resumo

cap. de livro

Art. conf

outros

(folheto, relatório, etc...)

TÍTULO DO TRABALHO:

Participação da Divisão de Diagnóstico Ambiental do IPEN-CNEN/SP em Programas
de Intercomparação Laboratoriais em Amostras Ambientais

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc...)

III Congresso Brasileiro de Metrologia - 2003, Recife-PE, 01 a 05 de setembro de 2003

Sociedade Brasileira de Metrologia

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Intercomparação, amostras ambientais, análises químicas

ASSINATURA: _____

Marycel B. Contrin

DATA: 10/09/2003

Marycel B. Contrin
11 SET 2003