

Poster 47

PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMAS INTERLABORATORIAIS DE CANDIDATOS A MATERIAIS DE REFERÊNCIA DE SEDIMENTOS E BIOTA PATROCINADOS PELA IAEA

DEBORAH I.T.FAVARO, EDSON G. MOREIRA, VERA A. MAIHARA, MARINA B.A. VASCONCELLOS

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/CNEN – Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN/CRPq), Av. Prof. Lineu Prestes 2242, São Paulo, CEP 05508-000, tel: 11 31339977

defavaro@ipen.br, moreira@ipen.br, vmaihara@ipen.br, mbvascon@ipen.br

INTRODUÇÃO

A implementação de práticas de garantia da qualidade em química analítica é reconhecida como pré-requisito para a produção de dados com qualidades metrológicas conhecidas [1]. Independente do analito alvo ou tipo de amostra, a garantia e o controle da qualidade são os pilares fundamentais para a validação de dados analíticos. Além das verificações do desempenho interno diário via materiais de referência, um bom plano de garantia de qualidade deve incluir avaliações regulares do desempenho externas para uma avaliação independente da proficiência analítica [1].

A importância de programas interlaboratoriais é demonstrar a capacidade de medição de laboratórios que participam em comparações interlaboratoriais (ILCs) e ensaios de proficiência (PTs). Quando utilizados de maneira efetiva pelos laboratórios, os resultados obtidos nos programas levam à melhoria da qualidade dos resultados analíticos, pois proporcionam informações claras de suas capacidades de medição [1].

O Laboratório Ambiental Marinho (MEL) da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) promove ILCs e PTs envolvendo comparação dos resultados dos participantes com um valor designado, geralmente aceito como um valor de consenso, a partir da população total dos resultados. O MEL conduz ILCs regionais e globais e PTs para diferentes matrizes de ambiente marinho há quase 40 anos.

O Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN) do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq) do IPEN-CNEN/SP vem participando desses programas nos últimos 20 anos, fazendo uso da técnica analítica de ativação neutrônica (NAA) em diferentes matrizes e mais recentemente, absorção atômica (AAS) [2,3]. O presente estudo apresenta os resultados de participação de intercomparações em duas amostras de sedimentos marinhos e uma de biota, utilizando as técnicas de NAA e AAS no LAN/CRPq do IPEN. A avaliação nos programas foi efetuada por meio dos critérios de escore Z e escore Zeta.

OBJETIVO

O presente estudo apresenta os resultados de participação em programas de intercomparações de amostras de sedimentos e biota utilizando as técnicas de NAA e AAS no LAN/CRPq e a partir dos resultados, foi realizada uma avaliação do desempenho do laboratório dentro dos programas do MEL/IAEA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras analisadas

Foram analisadas as seguintes amostras de candidatos a materiais de referência: IAEA-158 (*marine sediment*) (2006), IAEA-452 (*biota-scallop*) (2009) e IAEA-457 (*marine sediment*) (2011).

3.2 Avaliação de desempenho do laboratório

Nos programas interlaboratoriais da IAEA, o desempenho de um laboratório é avaliado pelos escores **Z** e **Zeta**, que são calculados de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente:

$$Z = (X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}) / s_b \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Zeta} = (X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}) / (u_{\text{ref}}^2 + u_{\text{lab}}^2)^{1/2} \quad \text{Equação 2, onde:}$$

X_{lab} = resultado reportado pelo participante

X_{ref} = valor certificado ou designado

s_b = desvio padrão esperado

u_{ref} = incerteza padrão do valor de referência

u_{lab} = incerteza padrão reportado pelo participante

A partir dos valores dos escores o desempenho é classificado como:

- **satisfatório se $Z \leq 2$**
- **questionável se $2 < Z < 3$**
- **fora da faixa de aceitação quando $Z \geq 3$**

Esse tipo de escore representa um método simples para avaliação de desempenho dos laboratórios participantes e tem sido aceito como padrão pelo ISO/IUPAC/AOAC [4].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o desempenho do LAN/CRPq em três programas interlaboratoriais. Nos programas de 2006 e 2009 somente o critério de escore **Z** foi utilizado e no último, os critérios de escores **Z** e **Zeta** foram utilizados para avaliação de desempenho do laboratório. Os resultados dos programas interlaboratoriais estão publicados nos relatórios da IAEA [5, 6, 7].

No material IAEA-452 (*biota*), 21 elementos apresentaram valores designados. Desses, o LAN determinou 14 elementos, dos quais 11 foram certificados e 10 elementos apresentaram valores de $Z \leq 2$, ou seja, 91% dos resultados apresentados pelo LAN/CRPq foram considerados satisfatórios. No material IAEA-158 (*sedimento marinho*), 26 elementos foram classificados como recomendados. Desses o LAN determinou 16 elementos, sendo que 11 foram certificados e 10 apresentaram valor de $Z \leq 2$. Também nesse programa o índice de resultados considerados satisfatórios foi de 91%. Finalmente, o LAN reportou 8 elementos no material IAEA-457 (*sedimento marinho*). Nesse programa a avaliação dos laboratórios foi feita levando-se em consideração o cálculo das incertezas e os critérios de **Z** e **Zeta** escores. Dos 8 elementos determinados, somente 4 foram certificados e 3 apresentaram valores de $Z \leq 2$ e **Zeta** ≤ 2 .

CONCLUSÕES

Esse artigo apresenta o excelente desempenho do LAN em programas interlaboratoriais patrocinados pelo MEL/IAEA em 3 candidatos a materiais de referência. A participação em tais interlaboratoriais é extremamente importante para avaliação e manutenção dos sistemas de garantia da qualidade em laboratórios analíticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **International Atomic Energy Agency**, Interlaboratory Comparisons & Proficiency Test <http://www.iaea.org/nael/page.php?page=2110>, acesso em 02/04/2013.
- [2] Moreira, E.G, Figueiredo, A.M.G., Ticianelli, R.B., Vasconcellos, M.B.A. IPEN-CNEN/SP performance in the CCQM-P70 Pilot Study on Trace Elements In Sewage Sludge. In Proceedings do V Congresso Latino Americano de Metrologia, 2007, Curitiba, PR, CD Rom.
- [3] Moreira, E.G., Maihara, V.A., Catharino, M.G.M., Vasconcellos, M.B.A. Trace elements in seafood-IPEN/CNEN-SP Neutron activation Analysis participation in a SIM Pilot Study with uncertainty assessment. In: Proceedings to IV Metrochem, 2007, São Paulo.
- [4] Thompson, M. Ellison, L.R.S & Wood, R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. Pure Appl. Chem., v.78, p.145-196, 2006.
- [5] **International Atomic Energy Agency**, World-wide Intercomparison Exercise on the determination of Trace elements in IAEA-158 Marine Sediment. Report n^o IAEA/AL/187, 2008, Monaco, 128p.
- [6] **International Atomic Energy Agency**, World-wide Laboratory Comparison on the determination of Trace elements in IAEA-452 Biota sample, n^o IAEA/AQ/23, 2012, Monaco, 112p.
- [7] **International Atomic Energy Agency**, Certification of IAEA-457 marine sediment sample for trace elements and methyl-mercury, accreditation and quality assurance (no prelo).

Tabela 1. Resultados obtidos pelo LAN com as técnicas de NAA e GF AAS, em três programas interlaboratoriais patrocinados pelo MEL-IAEA, período de 2006 a 2011

	Elemento	Unidade	X_{lab}	u_{lab}	U_{lab}	X_{ref}	U_{ref} ($k=2$)	Escore Z	Escore Zeta	N
IAEA-457 (marine sediment)	As	mg kg ⁻¹	7,40	0,81	1,62	10,2	1,0	-2,17	-2,89	3
	Co	mg kg ⁻¹	15,4	0,3	0,7	14,7	1,0	0,41	1,30	3
	Cr	mg kg ⁻¹	150	6	12	144	8	0,33	0,81	3
	Zn	mg kg ⁻¹	422	33	67	425	26	-0,05	-0,07	3
	Ba	mg kg ⁻¹	600	79	159	496*	71	NA	NA	3
	Na	g kg ⁻¹	26,4	0,5	1,1	25,9*	3,7	NA	NA	3
	Rb	mg kg ⁻¹	140	24	49	133*	19	NA	NA	3
			X_{lab}	S_b		X_{ref}	S_b	Escore Z		
IAEA-452 biota	As	mg kg ⁻¹	18,2	1,7	-	17,5	2,2	0,31	-	6
	Br	mg kg ⁻¹	553	21	-	500	62	0,85	-	6
	Ca	mg kg ⁻¹	12952	1499	-	11300	1400	1,17	-	6
	Cd	mg kg ⁻¹	31,9	1,8	-	29,6	3,7	0,62	-	6
	Co	mg kg ⁻¹	1,75	0,22	-	1,62	0,20	0,64	-	6
	Cr	mg kg ⁻¹	6,10	0,20	-	4,85	-	2,06	-	6
	Cs	mg kg ⁻¹	0,326	0,012	-	0,300	-	0,69	-	6
	Fe	mg kg ⁻¹	1080	47	-	1020	130	0,46	-	6
	Na	mg kg ⁻¹	43000	1000	-	43960	5990	-0,17	-	6
	Pb	mg kg ⁻¹	1,69	0,28	-	2,31	-	-2,15	-	6
	Rb	mg kg ⁻¹	7,60	0,5	-	7,85	0,98	-0,25	-	6
	Sc	mg kg ⁻¹	0,318	0,024	-	0,300	-	0,48	-	6
	Se	mg kg ⁻¹	6,28	0,25	-	6,55	0,82	-0,32	-	6
Zn	mg kg ⁻¹	158	9	-	166	21	-0,39	-	6	
			X_{lab}	S_b		X_{ref}	S_b	Escore Z		
	As	mg kg ⁻¹	11,8	0,6	-	11,5	1,2	0,17	-	6
	Ba	mg kg ⁻¹	996	44	-	1028*	46	NA	-	6
	Br	mg kg ⁻¹	168	7	-	224*	15	NA	-	6

IAEA-158 (marine sediment)	Ca	g kg ⁻¹	67,0	6,0	-	64,9	5,8	0,33	-	6
	Co	mg kg ⁻¹	9,6	0,2	-	9,2	1,1	0,30	-	6
	Cr	mg kg ⁻¹	79,0	4,0	-	74,4	5,8	0,49	-	6
	Cs	mg kg ⁻¹	3,6	0,2	-	3,73	0,34	-0,38	-	6
	Fe	g kg ⁻¹	27,0	1,0	-	26,3	1,4	0,21	-	6
	Hf	mg kg ⁻¹	6,3	0,2	-	6,23*	0,4	NA	-	6
	Na	g kg ⁻¹	23,9	0,6	-	23,8	1,0	0,06	-	6
	Rb	mg kg ⁻¹	88	3	-	82	10	0,52	-	6
	Sb	mg kg ⁻¹	1,25	0,1	-	1,34	0,18	-0,53	-	6
	Sc	mg kg ⁻¹	8,3	0,3	-	8,32*	0,39	NA	-	6
	Th	mg kg ⁻¹	8,4	0,1	-	8,89*	0,58	NA	-	6
	U	mg kg ⁻¹	2,4	0,2	-	2,42	0,28	-0,07	-	6
Zn	mg kg ⁻¹	145	3	-	140,6	9,5	0,23	-	6	

N = número de determinações independentes; NA – não aplicável; * Valor de informação; Cd e Pb - determinados por GF AAS