

I-068 - A ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE AMOSTRAGEM NO MONITORAMENTO, CONTROLE E DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA

Fabrizio Pedrotti⁽¹⁾

Técnico em Química - ETC-UFRGS e funcionário da CORSAN/DOP/SUTRA/DEAL.

Diego Manica

Técnico em Química - Colégio Cristo Redentor – ULBRA, Licenciado em Química -UFRGS e funcionário da CORSAN/DOP/SUTRA/DEAL.

Erlise Loraine Dullius

Engenheira Química pela PUCRS e Coordenadora Técnica da CORSAN/DOP/SUTRA/DEAL.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio de Carvalho, 2667 – Jardim Carvalho – Porto Alegre - RS - CEP: 91430-001 - Brasil - Tel: (51) 3215-5732 Ramal: 4783 - e-mail: fabrizio.pedrotti@corsan.com.br

RESUMO

Através da ferramenta de melhoria contínua, estruturada pelos Sistemas de Qualidade, referentes a normas ISO, verifica-se a necessidade de conhecer e estimar a incerteza analítica e de amostragem no resultado de ensaios físico-químicos e biológicos. A incerteza analítica possui uma interpretação objetiva por estar associada às fontes de contribuições de erros dos ensaios, enquanto que a incerteza de amostragem avalia se a amostra representa as condições reais da população amostrada.

O estudo realizado conseguiu estimar o impacto da incerteza de amostragem no monitoramento, controle e distribuição de águas, bem como constata que o impacto da incerteza de amostragem é mais significativo nas análises de parâmetros em traços de concentração.

PALAVRAS-CHAVE: Incerteza, Amostragem, Análises Físico-Químicas, Análises Biológicas, Águas.

INTRODUÇÃO

A partir da década de 70, o controle de qualidade e a validação de métodos começaram a ser implementados em laboratórios a fim de melhorar a compreensão das fontes que podem influenciar no resultado de uma análise. Inicialmente, o processo de incerteza foi analisado de uma forma genérica para qualquer caso, porém as análises químicas necessitavam uma compreensão mais minuciosa.

Em meados da década de 90 foram publicados os primeiros guias específicos para a incerteza de medição dos ensaios, sendo o principal deles o EURACHEM/CITAC.

O guia EURACHEM/CITAC abordava sucintamente o papel da amostragem como fonte de incerteza e não explanava a sua estimativa.

A parametrização dos processos, através da norma ISO/IEC 17025, proporcionou que fossem avaliadas todas as contribuições que geram desvios da idealidade almejada, quais as principais fontes de contribuição e como se pode minimizá-las.

Ensaio analítico apresentam fontes de dispersão associadas a fatores inerentes ao processo de análise (equipamentos, vidraria, reagente) e de contribuição não associados ao método de análise, referentes ao tipo de amostra e suas características.

Os trabalhos de incerteza analítica elucidaram o pouco que se conhecia sobre o impacto da amostragem, visto que muitos fatores estão associados a ela, tais como temperatura e pressão.

Em 2007, o EURACHEM/CITAC¹ e a NORDTEST² lançaram os primeiros guias abordando a estimativa da incerteza de amostragem e sua importância analítica.

No Brasil o INMETRO, através da norma NIT DICLA-057³, impõe que laboratórios acreditados ou em fase de acreditação em ensaios de águas, efluentes, solos, sedimentos e águas de hemodiálise devem acreditar o

processo de amostragem incluindo a estimativa da incerteza envolvida.

Neste contexto, foi analisado o impacto da amostragem em ensaios físico-químicos e biológicos, utilizando matrizes de águas bruta, tratada, subterrânea e de rede de distribuição.

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio e a participação da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA-MG).

METODOLOGIA

O processo de estimativa da incerteza de amostragem está baseado no estudo de repetitividade e reprodutibilidade, conforme descrito nas normas NORDTEST e EURACHEM/CITAC.

Primeiramente, foi feito um levantamento dos ensaios em que se desejava estimar a incerteza de amostragem e o tipo de matriz a ser utilizada: águas brutas, tratadas, subterrâneas e/ou de rede de distribuição.

Em seguida, foi feita uma coleta preliminar adotando o procedimento de amostragem da rotina, para avaliar quais parâmetros apresentavam valores de quantificação superiores ao limite de quantificação do método (LQM).

Os ensaios que não possuíam resultados superiores ao LQM, foram fortificados com soluções padrão, adequadas para cada analito. A fortificação foi feita de forma a não impactar o resultado da amostragem.

Cada coleta foi realizada em duplicata, ou seja, foram coletadas duas amostras para posterior análise, também em duplicata.

Criou-se um cronograma de atividades em que todos os coletadores estavam contemplados, ao menos, em um procedimento de amostragem. O programa foi realizado até que cada parâmetro do estudo possuísse sete resultados válidos.

Logo após, avaliou-se os resultados e estimou-se a incerteza de amostragem da seguinte forma:

- 1) Cálculo da diferença entre os resultados das duplicatas de análise (repetitividade analítica);
- 2) Cálculo da média da repetitividade analítica;
- 3) Cálculo da diferença entre as médias das repetitividades analíticas;
- 4) Cálculo do desvio padrão das análises;
- 5) Cálculo do desvio padrão total da medição;
- 6) Cálculo do desvio padrão da amostragem;
- 7) Estimativa da incerteza de amostragem.

As fórmulas empregadas para o cálculo da incerteza de amostragem são as descritas no guia NORDTEST².

RESULTADOS

O programa de incerteza de amostragem foi estruturado conforme a metodologia descrita, baseado no estudo de réplica de dois níveis (duas amostragens versus análises em duplicatas). Foram realizadas análises físico-químicas e biológicas visando contemplar o maior número possível de métodos e técnicas analíticas. Cada matriz foi analisada conforme a rotina do laboratório. Foram feitos testes gravimétricos, titulométricos, espectrofotométricos, condutométricos, de variação de potencial, biológicos, hidrobiológicos e cromatográficos.

Os procedimentos de amostragem foram realizados em diferentes condições climáticas e com sistema de rodízio no grupo de coletadores, o que contribuiu para estimar a influência de cada integrante no processo de replicagem.

Os pontos de coleta não foram alternados por apresentarem valores superiores ao LQM de cada método,

possibilitando a observação das variações de concentração entre os resultados reais e os estimados, através do processo de fortificação. Esse estudo serviu como base para correlacionar a eficácia dos controles de qualidade do sistema.

Cada parâmetro gerou uma tabela de estudo de reprodutibilidade e repetitividade (Tabela 1) para cada tipo de matriz, onde foram plotados os resultados de cada semana de amostragem e, posteriormente, estimaram-se as médias, desvios padrão e as análises estatísticas.

Tabela 1: Estudo Replicado de Dois Níveis

Alvo de Amostragem	Amostra 1				Amostra 2				Diferença entre as médias D_i
	x_{i11}	x_{i12}	$D_{i1} = x_{i11} - x_{i12} $	$x_{média1}$	x_{i21}	x_{i22}	$D_{i2} = x_{i21} - x_{i22} $	$x_{média2}$	
1									
2									
...									
8									

Durante o programa observou-se que alguns processos de fortificação interferiram em outras análises, ocasionando mudanças na rotina do programa para minimizar este impacto. Um exemplo desta situação foi à influência do padrão de Formazina utilizado no ensaio de Turbidez, no ponto de viragem do ensaio de Cloretos, pelo Método de Mohr. Cada peculiaridade e desvio da rotina foram registrados para promover uma análise crítica do processo à medida que eram feitas novas etapas de amostragem, evitando que tais impactos ocasionassem novos processos de amostragem.

Tabela 2: Resultados da Estimativa de Incerteza de Amostragem de Cálcio para diferentes matrizes.

Matriz	Incerteza de Amostragem Expandida (95%)	Unidade
Água Bruta	0,156	mgL ⁻¹
Água Tratada	0,192	mgL ⁻¹
Águas Subterrâneas - Poços	0,090	mgL ⁻¹

Os resultados apresentados na Tabela (2) permitiram constatar que ocorreram variações na incerteza de amostragem de acordo com o tipo de matriz. Essa observação foi importante, pois as normas EURACHEM/CITAC e NORDTEST recomendam que seja feita a estimativa de amostragem para cada tipo de amostra, visto que os fatores que contribuíram para os desvios da idealidade, em cada caso, são distintos.

A Tabela (3) evidencia a contribuição da incerteza de amostragem para uma mesma matriz sob a perspectiva de diferentes métodos de análise.

Os ensaios espectrofotométricos e cromatográficos apresentaram valores de incerteza de amostragem inferiores aos demais, devido a sensibilidade analítica ser maior.

O ensaio de nitritos mostrou variações devido a diferentes formas de análise, sendo a primeira espectrofotométrica e a segunda por cromatografia iônica. Esse tipo de variação deve ser considerada quando há a necessidade de se estimar quantidades ínfimas de um analito, a fim de garantir que o processo de amostragem seja eficiente e consiga representar a condição real da matriz.

Os ensaios microbiológicos possuem a sua incerteza de amostragem estimada em valor logarítmico, por seguir uma distribuição de Poisson, pois o mesmo deve ser aplicado a cada resultado de análise para se obter a faixa de variação da incerteza, como é feito na estimativa da incerteza do ensaio. Segundo o CALA (órgão Canadense de Acreditação de Laboratórios), a incerteza de amostragem para os ensaios microbiológicos deve ser desconsiderada se o manuseio, acondicionamento e transporte estiverem dentro do padrão de tempo e temperatura previsto para cada ensaio. Como os valores obtidos apresentam uma contribuição muito pequena, poder-se-á desconsiderar tal incerteza, após serem feitos alguns estudos estatísticos complementares.

Tabela 3: Resultados da Estimativa de Incerteza de Amostragem para matriz de Água Bruta.

Parâmetro	Metodologia	Incerteza de Amostragem Expandida (95%)	Unidade
2,4 D	Cromatografia Gasosa – Massas	0,48	μgL^{-1}
Coliformes Totais	Substrato Enzimático Definido	log 0,158	-
Condutividade	Condutometria	5,68	$\mu\text{S/cm}$
Cromo Hexavalente	Espectrofotometria UV-Vis	0,0020	mgL^{-1}
Cromo Total	Espectrofotometria Absorção Atômica	0,00195	mgL^{-1}
Dureza	Titulometria	0,28	mgL^{-1}
Ferro Total	Espectrofotometria Absorção Atômica	0,0392	mgL^{-1}
Fitoplâncton Total	Sedgwick-Rafter	log 0,041	-
Fósforo Total	Espectrofotometria UV-Vis	0,0108	mgL^{-1}
Nitritos	Cromatografia Iônica	0,022	mgL^{-1}
Nitritos	Espectrofotometria UV-Vis	0,0054	mgL^{-1}
OD	Titulometria	0,25	mgL^{-1}
Óleos e Graxas	Gravimetria	2,70	mgL^{-1}
pH	Potenciometria	0,14	-
Selênio Total	Espectrofotometria Absorção Atômica	0,00208	mgL^{-1}
Sólidos Totais	Gravimetria	1,80	mgL^{-1}
Turbidez	Nefelometria	2,44	NTU

CONCLUSÕES

O estudo da estimativa da incerteza de amostragem possibilitou avaliar as contribuições de diferentes fatores, como: heterogeneidade, estratégia de amostragem, transporte, temperatura e preservação, relativos ao processo de coleta, bem como, homogeneização, filtração, dissolução, extração, derivatização, concentração e erros de diluição, relativos à preparação da amostra.

A avaliação da amostragem, nas diferentes matrizes ensaiadas, propiciou a observação que as influências dos efeitos de matriz. Em algumas metodologias, fica evidente que o impacto do valor da incerteza de amostragem desenvolvimento da metodologia de ensaio, enquanto que nas análises de parâmetros com concentrações traços a influencia da amostragem é significativa em relação a incerteza do ensaio.

Outra característica importante desse processo foi a melhor compreensão das fontes de incerteza relacionadas às diferentes metodologias analíticas, sejam elas gravimétricas, titulométricas, potenciométricas, espectrofotométricas, cromatográficas e biológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EURACHEM/CITAC, *Measurement uncertainty arising from sampling*, 2007.
2. GRON, C., HANSEN, J.B., MAGNUSSON, B. NORDBOTTEN, A., KRYSSSEL, M., ANDERSEN, K.J., LUND, U., *NORDTEST TR 604 – Uncertainty from Sampling*, 2007.
3. INMETRO, NIT DICLA-057 – Critérios para a Acreditação da Amostragem de Águas e Matrizes Ambientais. 2010.