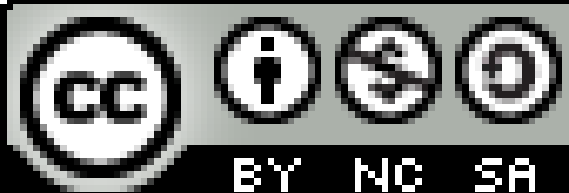


Oceanografia Química - Práticas

Aula 02

Profa. Juliana Leonel



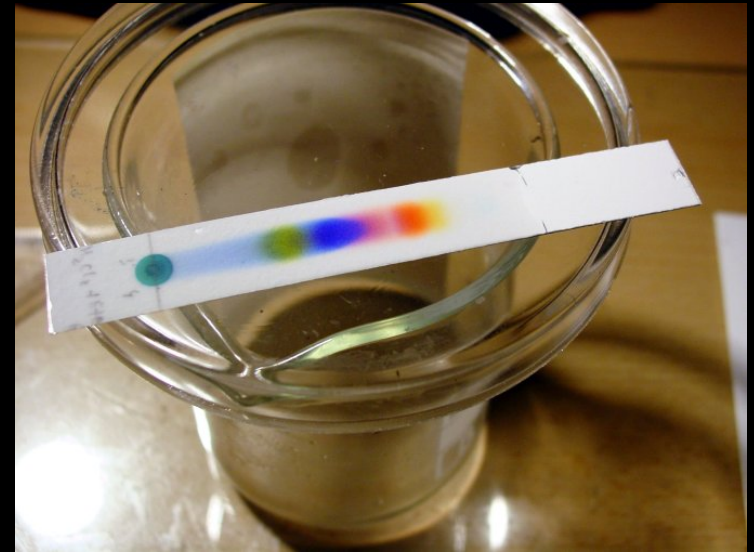
Análise Química

Separação, identificação e quantificação dos componentes (ELEMENTOS, ÍONS, COMPOSTOS) de uma amostra.

Amostra Desconhecida

-Separar seus
componentes -
QUALITATIVA

-Quantificar seus
componentes -
QUANTITATIVA



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/41/TLC_black_ink.jpg

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f9/Gas_Chromatography_Laboratory.jpg/800px-Gas_Chromatography_Laboratory.jpg

AMOSTRA = representatividade

POPULAÇÃO

Tipos de Análise

- análise elementar;
- análise parcial;
- análise de constituintes-traços;
- análise completa.

Técnicas

- métodos clássicos
- métodos instrumentais

Escolha do métodos

- tipo de análise requerida;
- natureza do material analisado;
- interferentes;
- concentração a ser determinada;
- exatidão exigida;
- estrutura disponível;
- tempo para fazer a análise;
- número de análises a serem efetuadas;

VALIDAÇÃO

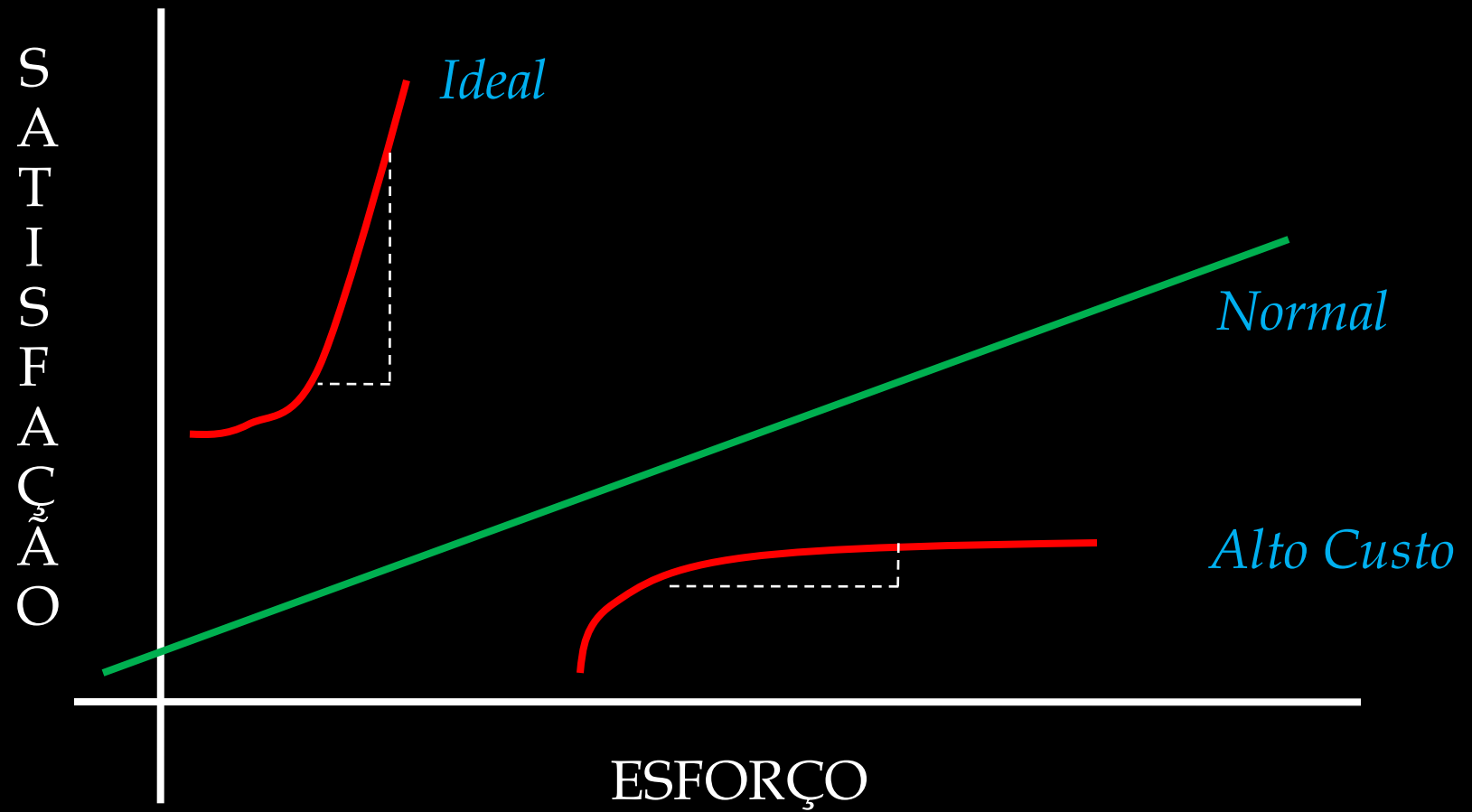
Confiabilidade analítica do
laboratório e do método escolhido ou
desenvolvido.

Validação a 100%. E possível???

VALIDAÇÃO

-Como fazer?

-O que considerar?



*Não ter validação é ter apenas
um número, não um resultado.*

Definições para a Manufatura (e/ ou Validação) de um Método Analítico

Conceitos Importantes

- exatidão x precisão

Precisão

- repetibilidade
-
- reprodutibilidade
- desvios
- testes de rejeição

Exatidão

- seletividade
- curva de resposta
- calibrações
- padrões
- linearidade
- recuperação
- ensaio interlaboratorial

Como calcular a exatidão

- material de referência;
- ensaios de recuperação;
- comparação de métodos;
- estudos interlaboratorias.

Como calcular a precisão

- desvio padrão
- variância
- coeficiente de variação (CV)

Conceitos Importantes

- exatidão x precisão;
- erro sistemático x erro aleatório

Erros sistemático

- instrumentais
- presença de impurezas
- operação
- pessoas
- métodos*

Exatidão

- ao acaso
- causa desconhecida

Conceitos Importantes

- exatidão x precisão;
- erro sistemático x erro aleatório
- erros simples x erro absoluto x relativo

(média x mediana)

Exatidão, Precisão e Erros

Valor a ser encontrado: 49,10

-Analista 1: 49,01; 49,25; 49,08; 49,14.

Intervalo: 49,01 – 49,25

Média: 49,12

-Analista 2: 49,40; 49,44; 49,42; 49,42.

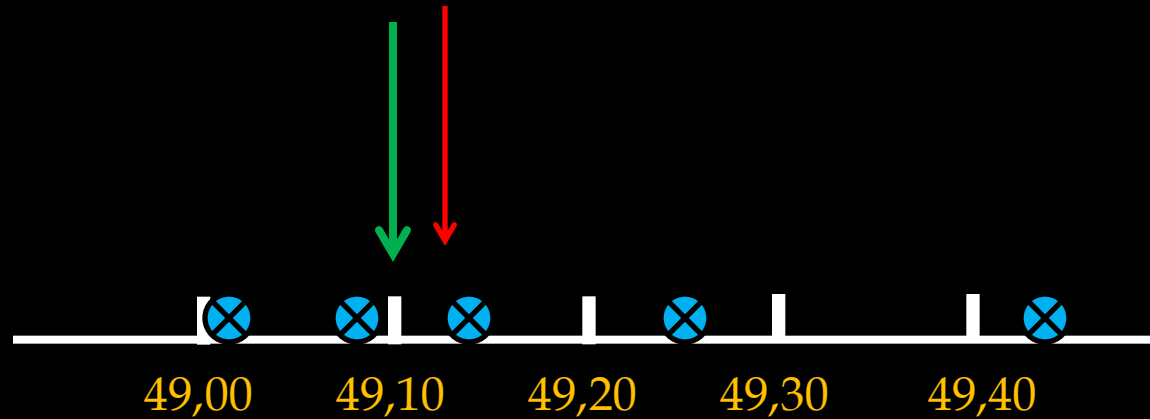
Intervalo: 49,40 -49,44

Média: 49,42

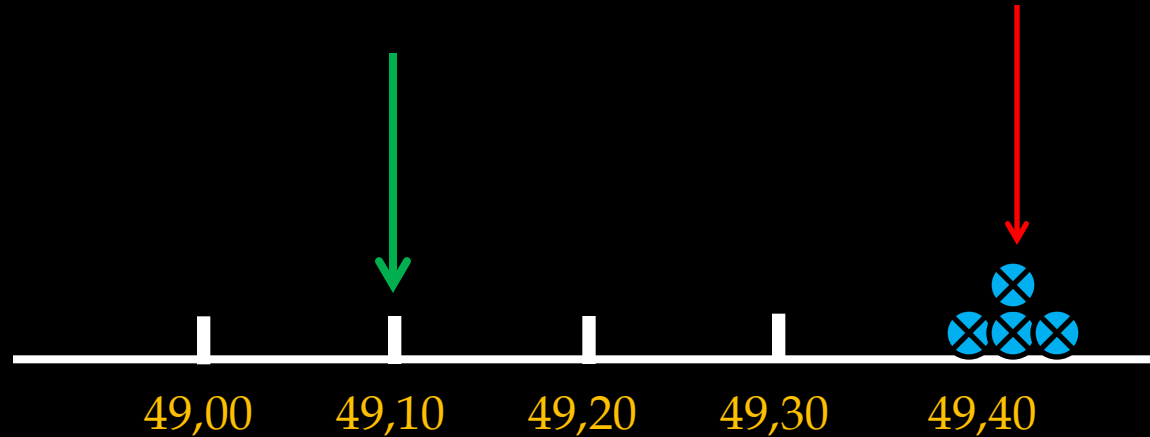
O que podemos concluir a partir desses resultados?

Exatidão, Precisão e Erros

Analista 1



Analista 2



Exatidão, Precisão e Erros

- Analista 1 teve menor precisão, mas maior exatidão → erro aleatório
- Analista 2 teve maior precisão e menor exatidão → erro sistemático

Ainda com os dados anteriores...

- repetibilidade
- reprodutibilidade

Repetibilidade

*Máxima diferença
aceitável entre duas
repetições do mesmo
ensaio sob as mesmas
condições.*

Reprodutibilidade

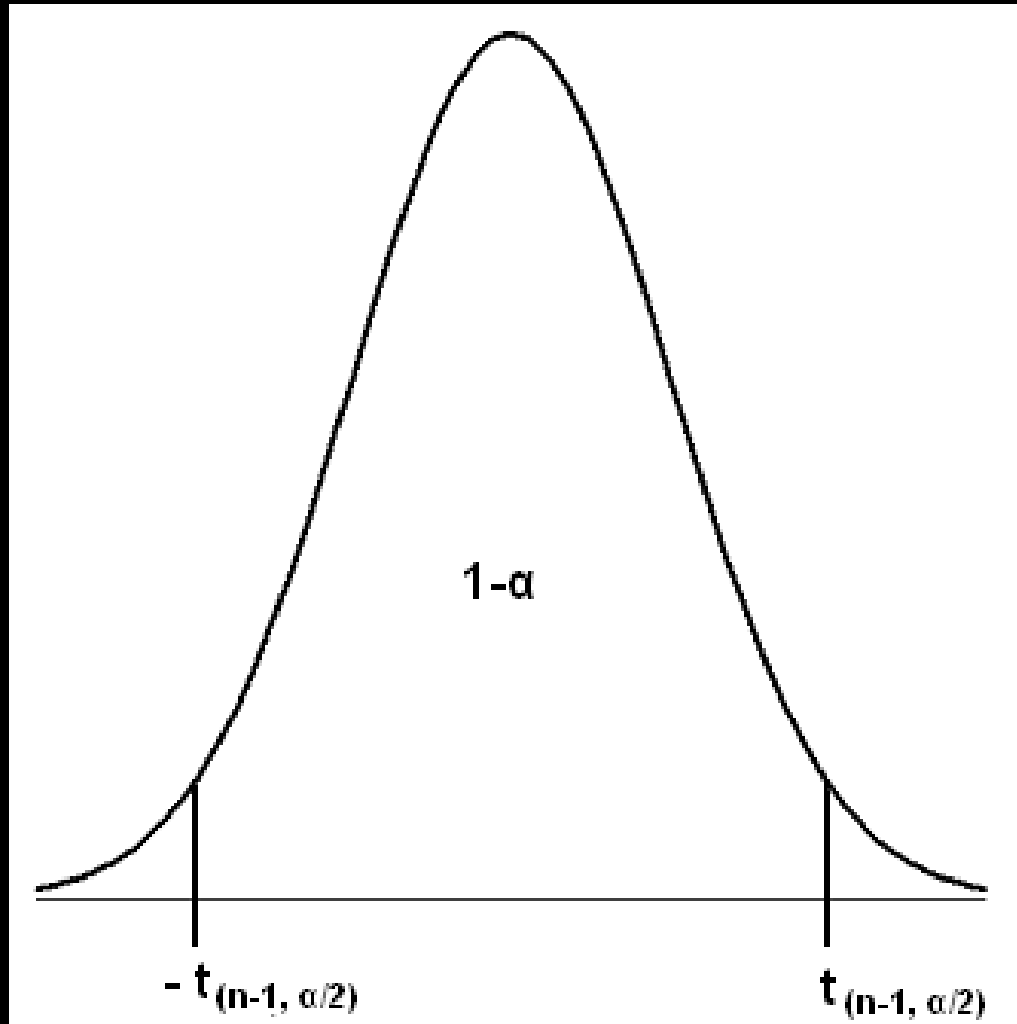
*Máxima diferença
aceitável entre dois
resultados de
laboratórios diferentes,
dias diferentes,
equipamentos
diferentes.*

Intervalo de Confiança (Limite de Confiança)

-quão distante x está de μ

$$\mu = x \pm ts / \sqrt{n-1}$$

Intervalo de Confiança (Limite de Confiança)



Intervalo de Confiança (Limite de Confiança)

O volume de um béquer foi medido 5 vezes e os resultados foram:

6,375

6,372

6,374

6,377

6,375

Qual o intervalo de confiança a 99% do verdadeiro valor?

Intervalo de Confiança (Limite de Confiança)

média (\bar{x}): 6,375

desvio padrão (s): 0,002

t (90%) = 2,132

intervalo: ????

Comparação de Resultados

- comparar entre um grupo de valores obtidos e os valores verdadeiros;
- comparar grupos de valores obtidos.

Comparação de Resultados

Testes usados:

- t student;

-teste F

Teste t Student



Teste t Student

(dados com distribuição normal)

a) comparação com o valor verdadeiro

O volume de um béquer foi medido 5 vezes e os resultados foram:

6,375	6,372	6,374
6,377	6,375	

Valor verdadeiro: 6,370

Nível de confiança 95% ($t = 2,776$)

Intervalo: ?????

Teste t Student

(s sem diferença significativa)

b) comparação de dois grupos de dados

t tabelado \rightarrow “guia”

$$t \text{ calculado} = (x_1 - x_2 / s \text{ agrupado}) * \sqrt{(n_1 n_2) / (n_1 + n_2)}$$

$$s \text{ agrupado} = [s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)] / n_1 + n_2 - 2$$

$t \text{ calculado} > t \text{ tabelado} \rightarrow$ resultado diferente

Teste t Student

Um estagiário será apto a trabalhar sozinho quando seus resultados concordarem com os do analista, com nível de confiança de 95%.

estagiário	$x = 14,5$	$s = 0,5$	$n = 5$
analista	$x = 13,9$	$s = 0,4$	$n = 5$

O estagiários está apto a trabalhar sozinho?

(t tabelado 4,604)

Teste F

Comparar as precisões de dois conjuntos de dados, por exemplo, comparar resultados de dois métodos analíticos diferentes ou os resultados de dois laboratórios diferentes quanto a dispersão.

Comparar precisões.

Teste F

F tabelado \rightarrow “guia”

F calculado = s_1^2/s_2^2 (maior valor no numerador)

F calculado $>$ F tabelado \rightarrow há diferença significativa!!!

Teste F

Existe diferença na dispersão dos resultados do estagiário com o do analista, com nível de confiança de 95%.

estagiário	$x = 14,5$	$s = 0,5$	$n = 5$
analista	$x = 13,9$	$s = 0,4$	$n = 5$

(F tabelado = 6,388)

Rejeição de Resultados

Testes usados:

- teste Q;
- teste de Grubbs;

Teste Q

- ordenar os valores

$$Q = |X_q - X_p| / f$$

X_q = resultado questionado

X_p = resultado mais próximo

F – faixa

$Q_{cal} > Q_{tab} \rightarrow$ valor rejeitado.

Teste Grubbs

- ordenar os valores

$$G = (X_{\text{maior}} - X) / s$$

$$G = (X - X_{\text{menor}}) / s$$

$X = \text{média}$

$s = \text{desvio padrão}$

$G_{\text{cal}} > G_{\text{tab}} \rightarrow \text{valor rejeitado.}$

Curvas

Curva de resposta, de quantificação, analítica ou curva de calibração analítica: busca a linearidade do sinal obtido como resultante da concentração analisada no sistema analítico.

Curva de calibração

Curvas de Calibração Analítica

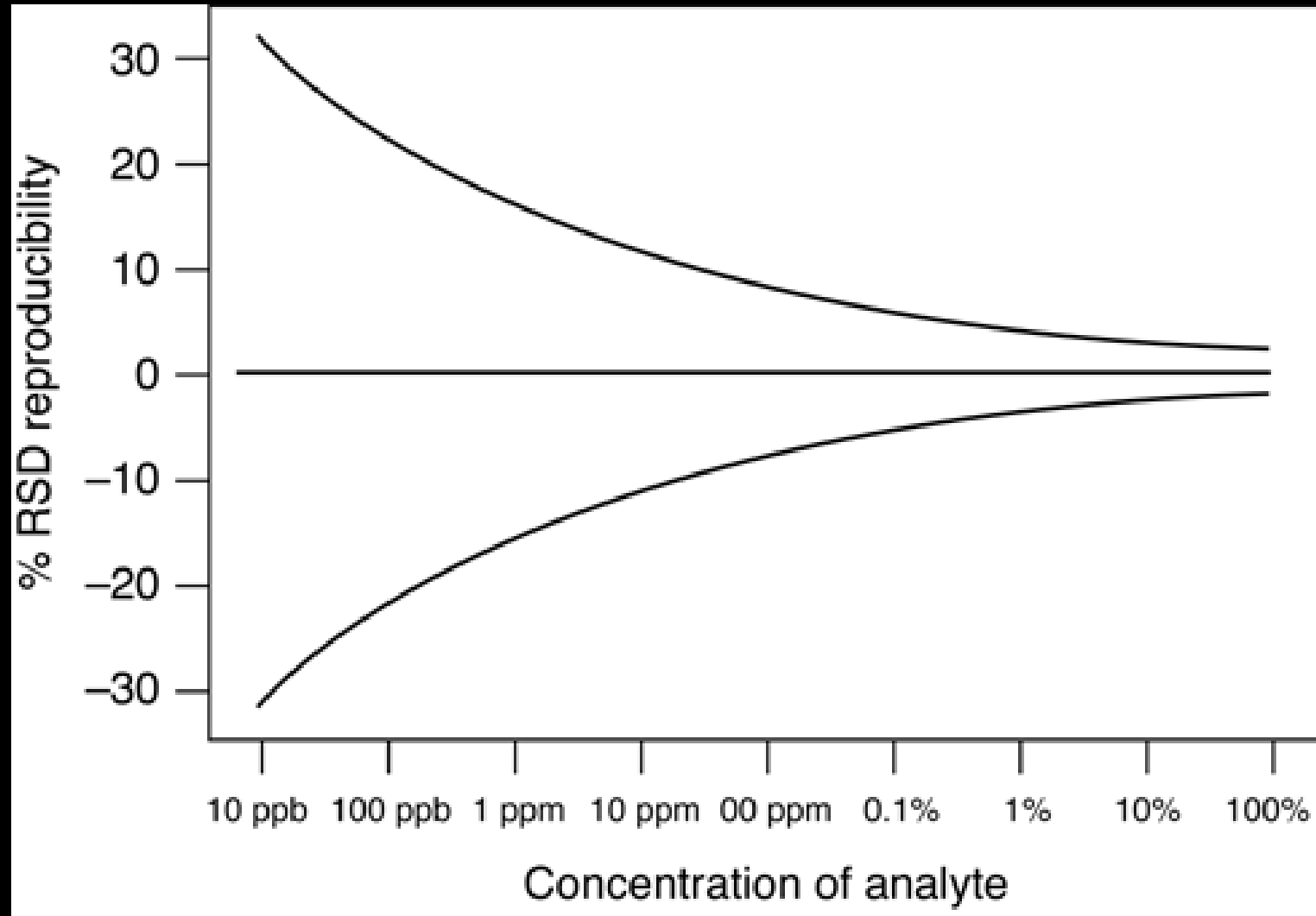
- montagem
- padrões
- padronização interna

Sensibilidade, seletividade e limites de detecção e quantificação

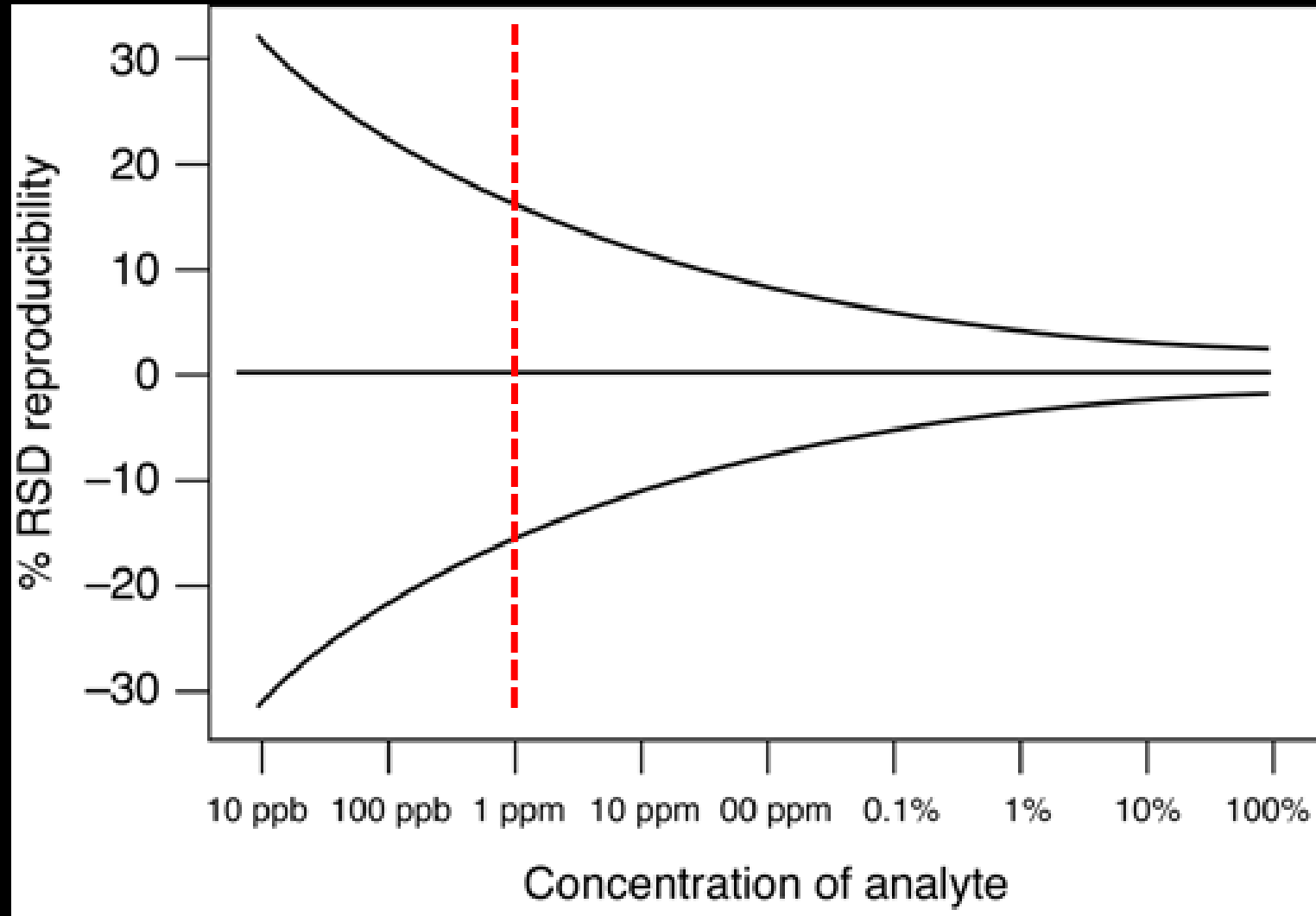
Quantidade (concentração) a ser analisada

*De que a forma a concentração do analito
a ser analisada afeta a análise/validação?*

Trompeta de Horwitz



Trompeta de Horwitz



Qualidade Analítica

-Sistema de Normas ISO (International Organization for Standardization)

ISO 8402: vocabulário de termos e base para outros textos.

ISO 9001: assegurar a conformidade às especificações

Qualidade Analítica

-Sistemas BLP (Boas Práticas de Laboratório)

Controle de Qualidade

- brancos (método, reagentes, campo, transporte, equipamento, etc)

Controle de Qualidade

-brancos (método, reagentes, campo,
transporte, equipamento, etc)

- replicatas

Controle de Qualidade

-brancos (método, reagentes, campo,
transporte, equipamento, etc)

- replicatas

-material de referência

UFBA - IGeo -Introdução à Oceanografia
Aula 02 - Revisão de Conceitos



UFBA – IGeo -Introdução à Oceanografia
Aula 02 - Revisão de Conceitos



National Institute of Standards & Technology

Certificate

Standard Reference Material 4967 Radioactivity Standard

Radionuclide	Radium-226 ^{(1)*}
Source identification	SRM 4967
Source description	Liquid in a 5-mL, flame-sealed NIST borosilicate-glass ampoule ⁽²⁾
Solution composition	Approximately 1.4 mol•L ⁻¹ HCl ⁽³⁾ containing 1.74 mg BaCl ₂ per gram of solution ⁽⁴⁾ and Ra ⁺² ⁽⁵⁾
Solution density	1.019 ± 0.001 g•mL ⁻¹ at 22 °C ⁽⁶⁾
Solution mass	5.1167 ± 0.0027 g ⁽⁷⁾
Radium-226 activity concentration	2729 Bq•g ⁻¹ ⁽⁸⁾
Reference time	1200 EST 9 September 1991
Overall uncertainty	1.18 percent ⁽⁹⁾
Half life	1600 ± 7 years ⁽¹⁰⁾
Calibration method	NIST pressurized "4π"γ ionization chamber "A" calibrated with the national radium standards ⁽¹¹⁾ , and confirmatory measurements ⁽¹²⁾

This standard reference material was prepared in the Physics Laboratory, Ionizing Radiation Division, Radioactivity Group, Dale D. Hoppes, Group Leader.

Gaithersburg, MD
January 1992

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

*Notes on back

Controle de Qualidade

-brancos (método, reagentes, campo, transporte, equipamento, etc)

- replicatas

-material de referência

- fortificações

Controle de Qualidade

- brancos (método, reagentes, campo, transporte, equipamento, etc)
- replicatas
- material de referência
- fortificações
- exercícios de intercalibração

DÚVIDAS???