

O PAPEL DOS ERROS DETERMINADOS EM ANÁLISES QUÍMICAS

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas
 Instituto de Química – CP 6154; 13081 – Campinas (SP).

recebido em 20/2/87

ABSTRACT

The role of systematic errors in chemical analysis is objectively discussed, as well as the most useful methods to detect them. The material presented is based on well-known reference texts as well as several recent papers. A number of illustrations and practical examples are shown, in order to clarify confusing concepts.

CONCEITUAÇÃO GERAL

Todas as propriedades físicas mensuráveis e todos os cálculos nelas baseados são apresentados como valores aproximados. Além disso, várias constantes matemáticas (ex.: π , e) e resultados de operações matemáticas (ex.: logaritmos, funções trigonométricas, raízes e potências) são números para os quais, de um modo geral, não se pode encontrar um valor inteiro e/ou exato, o que ocasiona naturalmente um erro.

Para caracterizar o desvio do valor aproximado de uma grandeza em relação ao seu valor real, introduzimos os conceitos de erro absoluto e de erro relativo. A dificuldade principal reside no desconhecimento prévio do valor real da maioria das grandezas que se examina.

Seja X_v o valor verdadeiro de uma certa grandeza e X o seu valor aproximado (ex.: valor medido). Chamamos de Erro Absoluto (1-7), ou erro da grandeza, a diferença

$$\Delta = X_v - X$$

Sendo desconhecido o valor de X_v , o sinal do erro também o será, de modo que é conveniente definir um erro ϵ , tal que

$$\epsilon = |X_v - X| = |\Delta|$$

ou

$$X_v = X \pm \epsilon$$

Como regra, quando falamos do erro absoluto de um número aproximado X , tem-se em conta ϵ e não Δ .

Definimos então exatidão como a proximidade do valor medido em relação ao valor verdadeiro da grandeza, ou seja, relacionamos a exatidão com o erro absoluto.

Evidentemente a caracterização da exatidão de um número aproximado, X , não é suficiente. Se o erro absoluto que caracteriza a medida é o mesmo para diferentes grandezas, temos diferentes exatidões relativas. Para caracterizar a exatidão relativa em função da grandeza medida, introduzimos o conceito de erro relativo, δ , definido por

$$\delta = \epsilon / |X_v|$$

ou

$$\delta |X_v| = \epsilon.$$

A precisão de uma medida está relacionada com o erro relativo, ou seja, com a concordância das medidas entre si.

Valores precisos podem não ser exatos, visto que podem ser afetados por um erro constante, mas precisão também não é garantia de exatidão. A Figura 1 ilustra a diferença entre estes dois conceitos (6,7). O método (a) apresenta boa exatidão e boa precisão porque os valores encontrados diferem pouco do valor verdadeiro e os valores individuais não diferem muito entre si. O método (b) por sua vez, apresenta baixa exatidão e boa precisão, enquanto que o método (c) mostra baixa exatidão (só casualmente um valor medido aproxima-se do valor verdadeiro) e baixa precisão (grande dispersão dos valores individuais).

CLASSIFICAÇÃO DOS ERROS

Podemos classificar os erros em duas classes principais: Erros Determinados (Sistemáticos), que possuem um valor definido e, pelo menos em princípio, podem ser detectados, medidos e computados no resultado final, e Erros Indeterminados (Acidentais ou Aleatórios), que não possuem valor definido e flutuam ao acaso.

Para tratarmos corretamente os resultados das medidas, é preciso estimar objetivamente a veracidade dos valores obtidos para a grandeza sob observação, assim como estimar corretamente os erros sistemáticos e acidentais cometidos.

Em medidas concretas, os erros determinados (sistemáticos) atuam como grandezas independentes do número de medidas, enquanto que os erros indeterminados

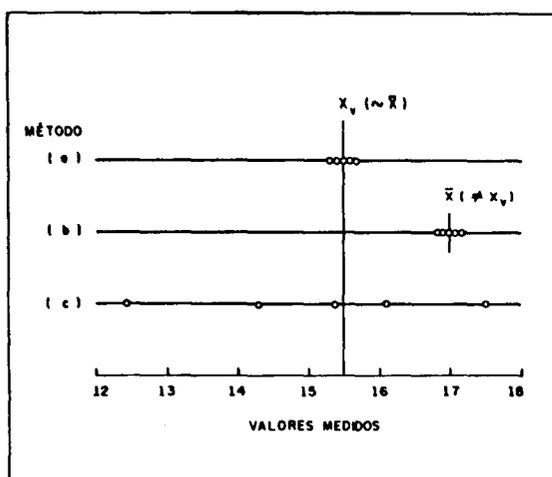


Figura 1. Ilustração dos conceitos de precisão e exatidão para três métodos hipotéticos de medidas

X_v : Valor verdadeiro; \bar{X} : Média aritmética dos valores

$$(\bar{X} = \frac{\sum X}{N}; N = n^{\circ} \text{ de medidas})$$

Para detalhes, ver texto.

(acidentais), podem ser minimizados a valores ínfimos, mediante o aumento do número de observações, como ilustrado na Figura 2.

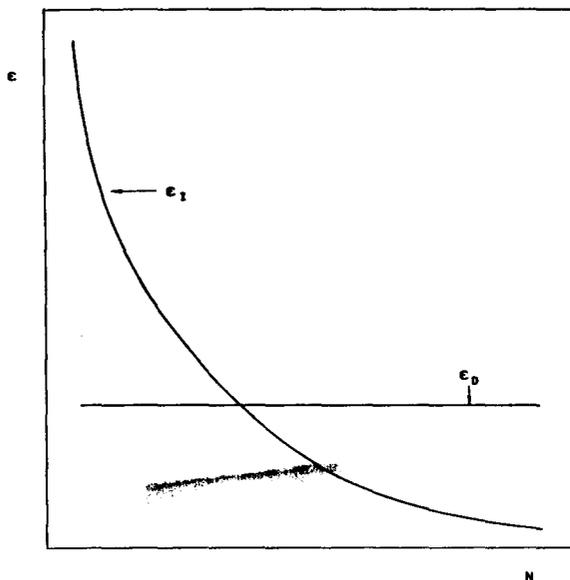


Figura 2. Comportamento esperado dos erros determinados e indeterminados frente ao número de observações.

ϵ_D = Erro Determinado (Instrumental e/ou de Método e/ou Operacional)
 ϵ_I = Erro indeterminado.

Supondo que as duas classes de erro são mutuamente independentes, podemos escrever que

$$\epsilon_T = \epsilon_D + \epsilon_I$$

onde ϵ_T é o erro total observado. No caso limite, quando $N \rightarrow \infty$, $\epsilon_I \rightarrow 0$ (Figura 2), de modo que

$$\epsilon_T \sim \epsilon_D$$

Em outras palavras, conceitualmente, quando a influência de erros indeterminados tende a zero (boa precisão), a exatidão das medidas dependerá essencialmente dos erros determinados cometidos.

ERROS DETERMINADOS OU SISTEMÁTICOS

Os Erros Sistemáticos podem ser, basicamente, agrupados em: Erros de Método, Erros Operacionais e Erros Instrumentais (1-7).

Os Erros de Método são inerentes aos métodos e/ou aos procedimentos aplicados. São provavelmente os mais sérios dos erros sistemáticos porque são os mais difíceis de serem detectados. Por exemplo, sabemos que por mais "insolúvel" que seja, uma substância possui uma solubilidade finita. Assim, em uma análise gravimétrica, onde precisamos isolar o elemento a ser determinado na forma de um precipitado, com o mais alto grau de pureza possível, defrontamo-nos com o seguinte dilema: se o precipitado não for lavado, poderemos obter um precipitado contaminado; se o precipitado for lavado, poderemos perder quantidades mensuráveis do sólido que contém o elemento a ser medido, dependendo do seu produto de solubilidade. No primeiro caso seria cometido um erro positivo em relação ao valor verdadeiro e no segundo, um erro negativo. Em volumetria, o erro de método mais frequentemente encontrado é o erro devido ao volume de titulante que deve ser adicionado em excesso para provocar uma mudança perceptível do indicador (2). É claro que sempre será cometido um erro e que existe um limite de exatidão para a análise.

Os Erros Operacionais são devidos à ignorância; falta de cuidado e/ou limitação física do observador, e não dependem dos instrumentos e utensílios utilizados. Nesta classe de erros podemos incluir alguns dos chamados erros pessoais (3,7), que estão diretamente ligados à falta de habilidade do observador, tais como, apontar a mudança exata da cor de um indicador em uma titulação visual e fazer leituras e/ou interpolações incorretas. Podemos citar também como exemplos de erros operacionais a seleção inadequada da temperatura de ignição do precipitado em uma análise gravimétrica, a pesagem de cadinhos ainda quentes, calibrações incorretas, e o uso impróprio de padrões de referência.

Por outro lado, alguns erros operacionais tidos como pessoais, talvez devessem ser pensados mais como precursores de Erros Indeterminados que como Erros Determinados, a menos que se possa determinar a sua extensão com certa confiabilidade e assim tornar o procedimento analítico mais exato. É o caso específico das perdas e/ou contaminações ocorridas durante os processos de evaporação e/ou secagem de substâncias contidas em béqueres descobertos. O uso dos béqueres descobertos caracterizaria o erro operacional mas, como a ação escapa ao controle do observador, dificilmente haverá reprodutibilidade deste tipo de erro, evidenciando um

processo que afetará os resultados de um modo aleatório. Nesta classe de erros operacionais devemos ainda incluir o erro de pré-julgamento do observador, que tende a escolher o resultado que lhe é mais favorável ou conveniente para explicar um pensamento pré-concebido, ou a "forçar" resultados, de modo a poder explicar mais convenientemente suas teorias.

Em qualquer caso, erros deste tipo só podem ser detectados através da experimentação direta e a partir do conhecimento da história da amostra, pois somente o observador poderá ter conhecimento da sua presença e preveni-los ou eliminá-los.

Os Erros Instrumentais são atribuídos a imperfeições das ferramentas com as quais o observador trabalha. Estes erros podem ter origem no próprio instrumento de medida (fatores internos), tais como o uso de equipamentos não aferidos, descalibrados ou com resolução incompatível com a medida a ser feita, ou em fatores ambientais (fatores externos), tais como a colocação e a operação de aparelhos sensíveis em salas precárias, sujeitas a variações de temperatura, umidade e poeira, e/ou com instalações inadequadas (ex.: flutuação da tensão da rede de alimentação e/ou falta de "aterramento" da linha). Vale a pena mencionar ainda que a falta de exatidão causada por interferentes introduzidos no sistema através dos reagentes é geralmente agrupada nesta classe de erros determinados.

Alguns tipos de erros determinados presentes em uma metodologia analítica, em princípio, podem ser detectados através de técnicas estatísticas, suas grandezas podem ser quantitativamente determinadas e seus valores podem ser usados para corrigir os resultados analíticos (8,9). De um modo geral os erros sistemáticos passíveis de correção estatística são agrupados em duas categorias: Erro Constante e Erro Proporcional.

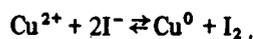
De acordo com Cardone (9), o erro constante é devido a uma resposta relativa, positiva ou negativa, não atribuível à espécie de interesse (do inglês: "analyte"). Este erro pode tanto ser medido diretamente ou ser matematicamente relacionado a uma propriedade físico-química do sistema sob investigação, e é independente do tamanho da amostra. Para exemplificar, suponhamos que seja necessário lavar um precipitado com água e que a adoção deste procedimento leve a uma perda, por solubilização, de 0,50 mg de precipitado a cada 100 ml de água usado na lavagem (2). Assim, dada a solubilidade da substância em água (propriedade físico-química), teremos uma perda constante de 0,50 mg de precipitado, toda vez que o lavarmos com 100 ml de água (ou fração, na proporção 0,50:100). Entretanto, devido a esta característica, o erro constante de um determinado procedimento pode ser facilmente detectado através da variação do tamanho da amostra, como veremos mais adiante. Quanto menor for a amostra, maior será o valor do erro relativo. A Tabela 1 ilustra o conceito, usando o exemplo mencionado e dados hipotéticos.

Por outro lado, o erro proporcional resulta de uma variação relativa na resposta da espécie de interesse, por unidade de concentração ($\Delta R/\Delta C$). Este erro, positivo

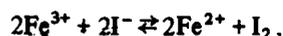
Tabela 1. Determinação hipotética de um erro constante, por variação do tamanho da amostra. Detalhes no texto.

Massa do precipitado (mg)	Perda por lavagem (mg/100 ml H ₂ O)	Erro Relativo (%)
5000,00	0,50	- 0,01
500,00	0,50	- 0,1
50,00	0,50	- 1
5,00	0,50	- 10

ou negativo, é atribuível a um parâmetro do sistema de medida, do procedimento ou do método (9). Em outras palavras, o erro proporcional depende da grandeza absoluta da amostra e aumenta ou diminui proporcionalmente ao seu tamanho, de tal modo que o erro relativo permanece aproximadamente constante. Contaminantes e interferentes(*) em uma análise, se não forem prévia e convenientemente eliminados, provocarão fatalmente o aparecimento de erro do tipo proporcional. Como um exemplo hipotético podemos imaginar uma determinação iodométrica de Cu²⁺ (2):



Caso íons Fe³⁺ também estejam presentes na amostra, ocorrerá a liberação de uma quantidade extra de I₂ devido à reação:



Supondo que o interferente esteja uniformemente presente na amostra, podemos notar que se a quantidade de amostra for dobrada o erro absoluto deverá também dobrar de valor, mas o erro relativo permanecerá praticamente inalterado. Observamos ainda que a grandeza do erro sistemático tipo proporcional será fixado pela extensão da contaminação e produzirá sempre o mesmo efeito relativo.

O comportamento das tendências (do inglês: "bias") provocadas pelos erros sistemáticos dos tipos constante e proporcional em uma curva de calibração estão ilustradas graficamente na Figura 3. Para fins de comparação, ilustramos também o efeito dos erros indeterminados (acidentais).

A DETECÇÃO DE ERROS SISTEMÁTICOS

A confiabilidade de um resultado analítico isolado aumenta se duas ou mais determinações em paralelo fo-

* Um interferente em um método analítico é aquele que causa o aparecimento de um erro sistemático, de qualquer grandeza, nos resultados analíticos, para pelo menos uma concentração da espécie de interesse, dentro do intervalo de aplicabilidade (do inglês: "range") do método (10).

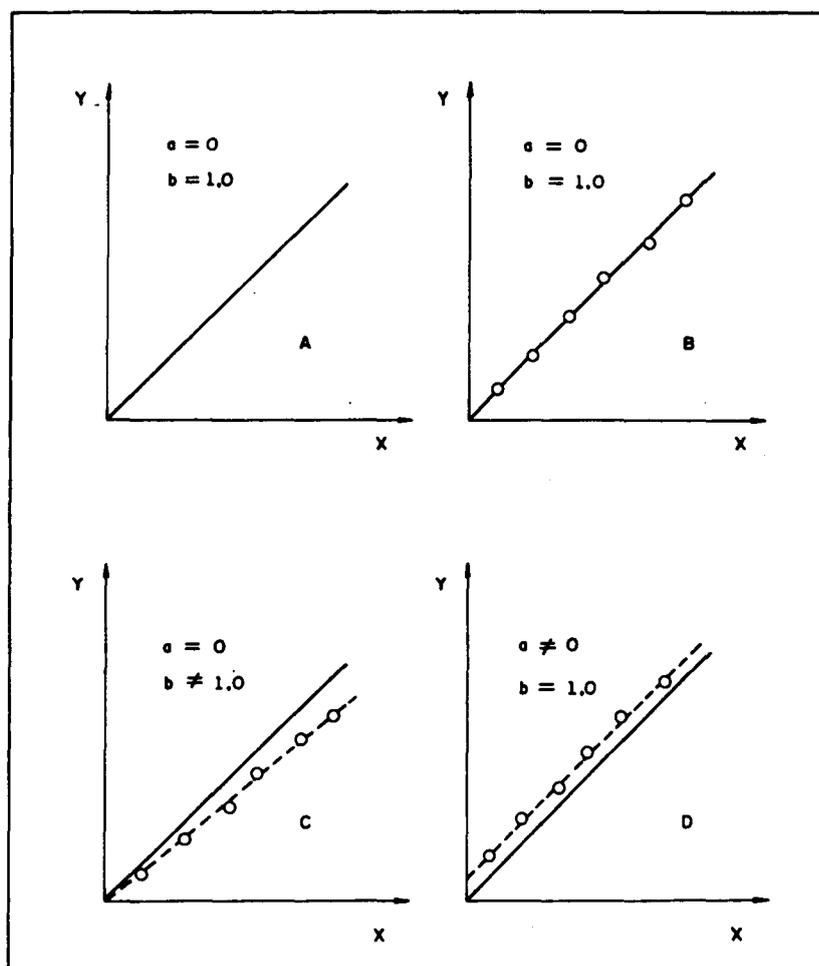


Figura 3. Caracterização dos erros determinados corrigíveis (11).

Y = Quantidade determinada (ex: Absorbância)

X = Quantidade tomada (ex: Concentração)

Equação da reta: $Y = a + bX$

A: Gráfico teórico.

B: Gráfico não tendencioso ("no bias") – Efeito de erros indeterminados.

C: Gráfico tendencioso ("bias") – Efeito do erro proporcional.

D: Gráfico tendencioso ("bias") – Efeito do erro constante.

rem concordantes entre si ou se o balanceamento de massa ou de carga estiverem corretos. Estes procedimentos, entretanto, apenas indicam a existência de erros, mas não a sua ausência.

Apesar da dificuldade de detecção de alguns tipos de erros sistemáticos, existem algumas maneiras práticas de verificação da influência e extensão deste tipo de erros (9).

A determinação em branco é talvez o método de correção de erro sistemático do tipo constante mais conhecido e utilizado. Ela deve ser processada em paralelo com a(s) amostra(s) real(ais) (1,2,9). Dois tipos de branco fazem parte, necessariamente, do sistema: o "branco do instrumento", que pode ser exemplificado pela referência óptica em espectrofotometria, e o "branco do sinal", exemplificado pelo ruído em um cromatograma ou em um espectro.

O "branco químico" é a resposta obtida a partir de uma solução livre da amostra, enquanto que o chamado "branco do método" (do inglês: "method blank" ou "placebo blank") é a resposta de uma amostra sem conter a espécie de interesse. Em ambos os casos o procedimento analítico deve ser seguido rigorosamente, como se uma amostra real estivesse sendo processada. Brancos com valores muito altos são indesejáveis porque podem influenciar o resultado da análise.

Em vários casos no entanto (ex.: determinação da solubilidade de um precipitado), o uso exclusivo da prova em branco pode não ser o único nem o mais adequado procedimento a ser seguido, havendo a necessidade de aplicação de outros testes estatísticos, como veremos a seguir.

A análise de padrões de referência pode ser usada como um meio de detecção de erros constantes e proporcionais.

Existem padrões de referência* disponíveis para vários tipos de análises e para os mais diversos materiais. Estes padrões podem ser obtidos do NBS – National Bureau of Standards (12), do NIES – National Institute for Environmental Studies (13), do IAEA – International Atomic Energy Agency (14) e, no Brasil, do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (15), dentre outros, e podem ser usados no levantamento de uma curva padrão, quando a amostra for pelo menos semelhante ao padrão, ou para a comparação de dados analíticos experimentais reais.

O uso de métodos independentes de análise (um deles deve ser padrão, de preferência) pode ser uma técnica de grande valor na detecção de erros sistemáticos, quando amostras de pureza e/ou composição conhecidas não forem disponíveis. Quanto mais diferente for o método independente, tanto maior a confiabilidade do teste, porque a possibilidade de algum fator comum interferir igualmente em ambos os métodos será menor.

A variação do tamanho da amostra pode revelar apenas a presença de erros do tipo constante. A Figura 4 ilustra o efeito deste procedimento na análise de uma liga de prata que conteria exatamente 20,00% de prata (2).

Podemos notar que o efeito do erro proporcional se apresenta como uma reta horizontal (Figura 4, linha C). Deste modo, sem o conhecimento do valor verdadeiro da concentração de prata na liga, a existência deste tipo de erro sistemático passaria totalmente despercebido.

Dentre as técnicas de determinação de erros sistemáticos, o Método da Adição Padrão é um dos mais importantes. Este método, ilustrado na Figura 5, é aplicado adicionam-se quantidades conhecidas** de um padrão

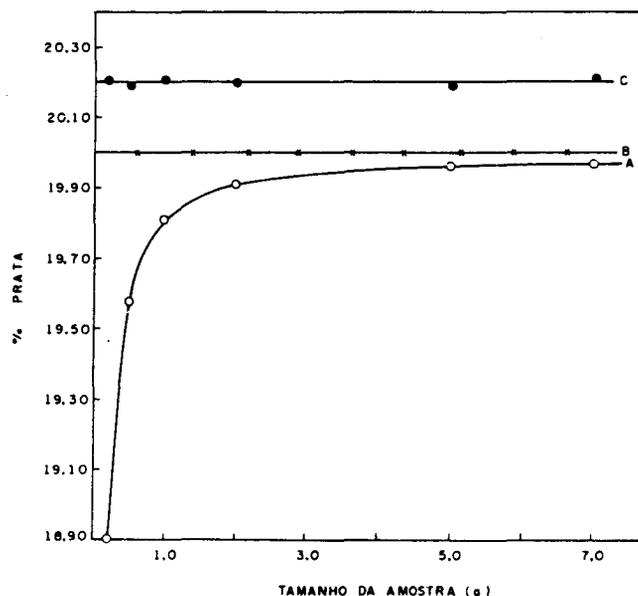


Figura 4. Efeito dos erros constante e proporcional no resultado da análise de uma liga de prata (2).

A: Erro Constante.

B: Valor Verdadeiro – $X_v = 20,00\%$.

C: Erro Proporcional.

a porções conhecidas da amostra, ou alíquotas de uma solução padrão a alíquotas de amostra em solução, com a subsequente determinação da espécie de interesse nas frações, com e sem as adições. Tanto a curva padrão como a curva das adições padrão são respostas do padrão de referência; a primeira em um solvente e a segunda, no mesmo solvente, mas com a matriz da amostra presente. Um requisito importante desta técnica é que todas as soluções, dopadas ou não, sejam diluídas a um mesmo volume final, de modo que qualquer interferente esteja presente na mesma concentração em todas as soluções.

A não existência de erros determinados faz com que o gráfico da Resposta, R, versus a concentração de padrão adicionado seja paralela à curva padrão de calibração. A Resposta do Instrumento em relação a amostra não dopada, sem as adições padrão, é a intersecção da reta B com o eixo das ordenadas na Figura 5 ($C=0$; $R=a$).

Por outro lado, a concentração real da espécie de interesse na matriz pode ser determinada por duas maneiras: (1) A primeira e a mais comum é através da intersecção da curva experimental das adições padrão ($R = a + bC$), com o eixo das abcissas (condição de $R = 0$). O sinal negativo de C não tem significado físico e é igual a R/b , se não observarmos a incidência de erros determinados na análise. O valor de a (igual a R; ver Figura 5) a ser utilizado seria o coeficiente linear da reta B, obtido da análise de regressão e não o valor determinado experimentalmente; (2) A segunda e a mais simples é através do uso da equação de regressão $R = bC$, determinada pela condição de $a = 0$ (curva padrão ideal, não submetida a erros determinados).

A determinação da presença de erros do tipo proporcional é uma propriedade intrínseca do método da adi-

* Termos e definições usadas em conexão com materiais de referência, de acordo com as normas do National Bureau of Standards.

1. Material de Referência (do inglês: "RM – Reference Material"). Material ou substância com uma ou mais propriedades que tenham sido suficientemente bem estabelecidas, para uso em calibração de aparelhos, para o estabelecimento de um método de medida ou para a atribuição de valores a outros materiais.
2. Material de Referência Certificado (do inglês: "CRM – Certified Reference Material"). Material de referência cujos valores são certificados por um procedimento tecnicamente válido, e são acompanhados de um certificado ou de outros documentos que atestem os ensaios realizados.
3. Material de Referência Padrão (do inglês: "SRM – Standard Reference Material"). São materiais de referência muito bem caracterizados, e produzidos em quantidade, para assegurar a qualidade das medidas. Juntamente com estes materiais são fornecidos certificados que atestam suas propriedades físicas e químicas caracterizadas, e se prestam a três propósitos principais:
 - a. Ajudar a desenvolver métodos exatos de análise (métodos de referência).
 - b. Calibrar sistemas.
 - c. Assegurar a adequação e a integridade de programas analíticos de longo prazo.

** Geralmente múltiplos inteiros, até cerca de três ou quatro vezes o valor da Resposta do Instrumento, R, da amostra não dopada. O mais importante neste procedimento é evitar a quebra da linearidade da curva de calibração.

ção padrão e pode ser facilmente notado por uma mudança na tangente da curva de resposta do método, comparada com a curva de resposta padrão (Figura 5 — Curva D, comparada com a curva A).

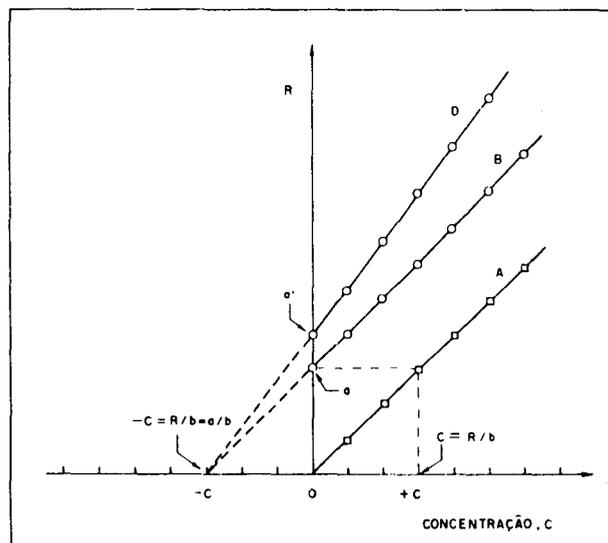


Figura 5. Gráfico hipotético ilustrativo do Método da Adição Padrão.

R = Resposta do instrumento de medida.

C = Concentração.

A = Curva de calibração original, padrão, onde $a = 0$ ($R = bC$).

B = Curva de calibração com adições padrão, não submetida a ação de erros determinados. Neste caso a reta B é paralela à reta A ($R = a + bC$).

D = Curva de calibração com adições padrão, sob a ação de interferentes. No caso é ilustrada a influência de um erro proporcional, com resposta relativa positiva ($R = a' + b'C$).

a e a' = Coeficientes lineares das retas.

b e b' = Coeficientes angulares das retas.

Já a presença de erro do tipo constante não é tão diretamente detectável, pois devemos considerar também a curva de regressão de Youden* (16), cujo coeficiente linear, a^* , é o chamado "branco total de Youden" (do inglês: "TYB — Total Youden Blank"). Este branco, rigorosamente, deve ser descontado ao se aplicar o método da adição padrão, caso contrário a exatidão da análise estará comprometida. O efeito mais imediato da presença de erros determinados do tipo constante em uma determinação seria a observação de um coeficiente linear diferente de zero na curva padrão de calibração (ver Figura 3,D). Quanto maior este coeficiente linear, (em valor absoluto), mais importante é o erro determinado.

O método da adição padrão pode ser usado na determinação das tendências ("bias") dos resultados por do-

pagem ("spikes") de "placebos", conhecido como estudos de dopagem/recuperação ou pode ser usado na análise de amostras reais, para contornar interações tendenciosas da calibração e da matriz. A adição padrão é sempre realizada em amostra real, seja em matrizes com concentração zero da espécie de interesse ("placebo"), com concentrações muito baixas (análise de traços) ou concentrações mais altas. O Método das Adições Padrão, por exemplo, é muito útil e bastante empregado em Espectrofotometria de Absorção Atômica, para eliminar ou minimizar as interferências matriciais, e/ou químicas, e/ou de ionização. Os princípios e as técnicas são sempre os mesmos (17-20). Para análises de matrizes complexas Saxberg e Kowalski (21) desenvolveram um modelo matemático denominado Método Generalizado de Adição Padrão (do inglês: "GSAM — Generalized Standard Addition Method"), que permite uma análise da interação simultânea de vários componentes.

CONCLUSÕES FINAIS

Vimos que a confiabilidade das análises químicas estão ligadas aos erros determinados, que atuam diretamente sobre a exatidão das determinações. Vários exemplos citados, para melhor compreensão, estão relacionados com a determinação de componentes majoritários na amostra e/ou com técnicas convencionais de análise. Entretanto, é oportuno mencionar que quanto menor for a concentração da espécie de interesse na amostra, tanto maior deve ser o cuidado do observador, pois são nestes casos que a exatidão pode ser mais facilmente comprometida. Como exemplo, podemos citar a necessidade de laboratórios especiais e reagentes super-puros em análises de traços. Além disso, é preciso deixar claro que o uso de aparelhos sofisticados, por si só, não contorna estes problemas. Ao contrário, se a ferramenta analítica não for bem utilizada, a tendência é o agravamento da situação. Assim, o observador, além de ter em mente a nossa discussão anterior sobre erros determinados, deve conhecer bem a técnica instrumental utilizada e aplicá-la corretamente. Por exemplo, a Absorção de Fundo (do inglês: "Background Absorption") é um tipo de interferência em Espectrofotometria de Absorção Atômica corrigível apenas com o uso de um acessório instrumental, o Corretor de Fundo, que compensará automaticamente as influências desta interferência no resultado analítico. A aplicação desta técnica não é sempre necessária, mas a sua aplicação correta quando preciso, sem dúvida, melhorará a exatidão de medidas em amostras complexas, por Absorção Atômica.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Prof^a. Carol H. Collins pelas discussões.

* A curva de regressão de Youden é um gráfico massa de amostra versus resposta medida e geralmente é uma reta. Se o método analítico tiver sofrido a ação de erros sistemáticos do tipo constante, a^* será diferente de zero e todos os pontos estarão deslocados igualmente para cima ou para baixo.

REFERÊNCIAS

- ¹ Sandell, E.B.; "Error in Chemical Analysis", in "Treatise on Analytical Chemistry", editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving, Volume 1, Parte 1, The Interscience Encyclopedia, Inc, Cap. 2, (1967).
- ² Skoog, D.A. e West, D.M.; "Fundamentals of Analytical Chemistry", 2nd ed. Holt, Rinehart and Winston, Inc., Cap. 3, (1969).
- ³ Dick, J.G.; "Analytical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., Cap. 3, (1973).
- ⁴ Spiridonov, V.P. e Lopatkin, A.A.; "Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químico", Editorial MIR, Cap. 4, (1973).
- ⁵ Laitinen, H.A. e Harris, W.E.; "Chemical Analysis: An Advanced Text and Reference", 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., Cap. 26, (1975).
- ⁶ Ohlweiler, O.A.; "Química Analítica Quantitativa", Volume 1, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2ª edição, Cap. 15, (1976).
- ⁷ Baccan, N., de Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, S.; "Química Analítica Quantitativa Elementar", 2ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda., Cap. 1, (1985).
- ⁸ Cardone, M.J.; "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part. I. In the Method Verification Program", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1983), 66, 1257.
- ⁹ Cardone, M.J.; "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part II. Correction of Corrigible Systematic Error in the Course of Real Sample Analysis", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1983), 66, 1283.
- ¹⁰ Wilson, A.L.; "Performance Characteristics of Analytical Methods – IV", Talanta, (1974), 21, 1109.
- ¹¹ Youden, W.J.; "Accuracy of Analytical Procedures", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1962), 45, 169.
- ¹² U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899, Estados Unidos.
- ¹³ National Institute for Environmental Studies, Japan Environment Agency, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japão.
- ¹⁴ International Atomic Energy Agency, Wagramerstrasse 5, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria.
- ¹⁵ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Cidade Universitária "Armando Salles de Oliveira", CEP 05508 – São Paulo – SP.
- ¹⁶ Youden, W.J.; "Technique for Testing the Accuracy of Analytical Data", Anal. Chem., (1947), 19, 946.
- ¹⁷ Cardone, M.J. e Lehman, J.G.; "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part IIB. Direct Computational Technique for Making Corrigible Systematic Error Correction", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1985), 68, 199.
- ¹⁸ Cardone, M.J.; "New Technique in Chemical Assay Calculations. 1. A Survey of Calculations Practices on a Model Problem", Anal. Chem., (1986), 58, 433.
- ¹⁹ Cardone, M.J.; "New Techniques in Chemical Assay Calculations. 2. Correct Solution of the Model Problem and Related Concepts", Anal. Chem., (1986), 58, 438.
- ²⁰ Van Loon, J.C.; "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy – Selected Methods", Academic Press, Cap. 1, (1980).
- ²¹ Saxberg, B.E.H. e Kowalki, B.R.; "Generalized Standard Addition Method", Anal. Chem., (1979), 51, 1031.

ARTIGO

SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg, Na e K EM ÁGUAS, PLANTAS, ROCHAS E SEDIMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÔMICA

F.J. Krug, E.A.N. Fernandes, I.A. Rufini, L.C.R. Pessenda e A.O. Jacintho

*Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo;
C. Postal 96 – 13400 Piracicaba (SP)*

recebido em 25/03/87

RESUMO

São propostos procedimentos simplificados empregando espectrometria de absorção e/ou emissão atômicas por injeção em fluxo, para a determinação de cálcio, magnésio, só-

dio e potássio em águas, digeridos de plantas, extratos de solos e solubilizados de rochas e sedimentos.

Através de um dimensionamento adequado do sistema (volume injetado, distância entre os pontos de injeção da amostra e de confluência, razão entre fluidos carregador e