

# AMOSTRAGEM ANALÍTICA EM LABORATÓRIO

## ► Resumo

A amostragem é o passo mais importante dentro do contexto da obtenção do resultado final, visto que, feita inadequadamente, a análise quantitativa ou qualitativa se esvazia do ponto de vista científico (9). Como, quanto e onde amostrar, fora e dentro do laboratório, são dúvidas constantes quando se busca a confiabilidade de um resultado. Outra questão, pouco explorada, é a preservação da amostra, ou seja, onde e como armazená-la. Há várias normas publicadas para amostrar, assim como critérios de aprovação e rejeição, porém, não há clareza suficiente para que o analista se sinta seguro como quando compara intensidades dos sinais de padrão e amostra numa análise instrumental. Porém, já é claro para a maioria dos analistas que não há amostragem significativa, no máximo, amostragem representativa, assim como está claro para os estudiosos que as ferramentas existentes servem muito bem à mecânica, mas ainda precisam de ajustes para a Química.

## ► Summary

Sampling can be considered the most important step in the whole context leading to the obtention of final result because, once it is carried out using inadequate procedures, quantitative and even qualitative analysis may become meaningless from the scientific point of view. Among the most common questions which arise during the continuous search for reliable results are to determine how, how many and when one given sampling procedure is required, both in field and inside the laboratory. Another subject often poorly explored is sample preservation and storage.

There are several regulations concerning sampling procedures as well as approval and rejection criteria, however they are not sufficient clear and straightforward to give the analyst the required certainty when comparing signals from sample and standards during instrumental analysis.

Nowadays it is clear for the majority of analysts that there is no significant sampling, but representative sampling procedures at the limit and it is becoming evident to experts that the existing sampling tools work very well for Mechanics but they still need adjustments for Chemistry.

*Flávio Leite*

T&E Analítica – Laboratório de Análises Químicas

Correspondência:

R. Sto. Antonio Claret, 193

13073-450. Campinas. SP

Fone: (19) 3242-2244

Fax: (19) 3213-0817

E-mail: [flavio@teanalitica.com.br](mailto:flavio@teanalitica.com.br)

## ■ Introdução

A diferença entre os termos amostrar e coletar é muito sutil, porém, podemos interpretar, amostrar como um termo abrangente e coletar, o ato de “pegar” ou retirar, isolar ou de tomar uma alíquota do que se deseja conhecer analiticamente. (11,12)

Na amostragem, deve-se sempre considerar que não existe o lote homogêneo, caso existisse, não haveria necessidade analítica ou ainda, nem discutiríamos as reações e interações da química. Partindo-se deste raciocínio, a amostra sempre será heterogênea. Seguindo a mesma linha de raciocínio, se a amostra não é homogênea, torna-se impossível retirar uma alíquota que

signifique o universo amostral, ou seja, praticamente impossível obtermos uma amostra significativa. Considerando então a heterogeneidade, o máximo que podemos imaginar sobre uma amostra é tê-la como representativa do universo amostral.

Para conceituar a amostragem, podemos partir do pressuposto de que se trata da operação de coleta de uma amostra representativa para a análise. Podemos também enquadrá-la como sendo um processo no qual a coleta será de uma porção representativa de um lote heterogêneo, ou seja, que represente a totalidade do material de interesse para que seja realizada a análise.

Mesmo considerando que foi coletada a melhor amostra representativa, sempre haverá necessidade de algum grau de preparação dessa amostra para torná-la disponível analiticamente. O seguinte exemplo ilustra a complexidade da representatividade:

*“Imaginemos analisar resíduo de um determinado agroquímico numa plantação de laranjas que pode ter 500 mil laranjeiras, carregadas da fruta. O primeiro impacto será a grandiosidade do universo amostral, para isto basta imaginar uma laranjeira ocupando um espaço de 4m<sup>2</sup>, isto daria 2 milhões de m<sup>2</sup>. Passado este impacto, surgem as dúvidas de qual porção de laranjas coletar no pé, ou seja, a do chão, a da parte de baixo ou as superiores, ou ainda, o fruto em amadurecimento ou o maduro. Tendo as definições é só coletar, quantas? Um saco de 60 litros ou um caminhão de 10 toneladas? Chegando no laboratório, novo questionamento pode surgir, ou seja, que porção tomar para analisar.”*

Vários aspectos devem ser considerados na amostragem: a figura do amostrador, quanto amostrar, a concentração a ser analisada, o produto a ser analisado, como amostrar, as técnicas e tecnologias envolvidas e a validação.

## O Amostrador

O amostrador, pessoa que estará buscando uma amostra confiável, deve ter como ferramenta básica o “enxergar”, ou seja, ao estar no local de coleta, ter a perspicácia de desenvolver uma inspeção e de buscar a melhor forma de garantir que a amostra será retirada e encaminhada confiável para o laboratório. (10)

O amostrador deve ter clara a metodologia de coleta, entendê-la tanto na forma operacional como na forma subjetiva que possa ser. Deve ter sempre como princípio a “clareza”, pois assim sendo, poderá estar inovando ou buscando sempre o ideal na coleta confiável.

O amostrador deve ter a qualidade da “pró-atividade”, desta forma estará sempre se antecipando e contribuindo para que o local de amostragem seja preservado mesmo em condições adversas, ou seja, numa sobreposição de embalagens, buscará contemplar a relação do esforço/empilhamento; numa coleta a céu aberto, considerará as intempéries; numa coleta de inflamáveis, tóxicos e explosivos, contemplará a higiene e segurança.

O amostrador buscará sempre o bom relacionamento profissional interno e externo que lhe inspirará e transmitirá confiança, pois recebendo e conhecendo o certo e o errado que ocorre no ambiente de trabalho, permitirá agir para buscar a amostra confiável.

## O quanto amostrar

É talvez a pergunta mais difícil diante de uma amostragem. Não existe uma fórmula quantitativa que resolva todos os problemas e as existentes partem sempre de uma

probabilidade. Quando o universo amostral é definido, as ferramentas estatísticas ficam mais acertivas, mesmo assim, um pouco de experiência ou de “intuição” é aplicada. A chamada amostragem Probabilística, conceituada (10) para lotes, tem em suas ferramentas amostragem do tipo: casual simples, sistemática, conglomerados, múltipla e seqüencial. Quando amostramos processo sem definição de dimensão final, como os processos contínuos, a chamada amostragem Não Probabilística, algumas ferramentas do tipo: a esmo, material contínuo e intencional podem ser aplicadas.

A figura 1 ilustra a dificuldade de se reduzir o tamanho da amostra para ser analisada. Concluímos que o quanto amostrar sempre será subjetivo, porém, com alguma ciência aplicada (no sentido de haver um procedimento, uma ferramenta) que possa resultar numa discussão ou numa normatização (2).

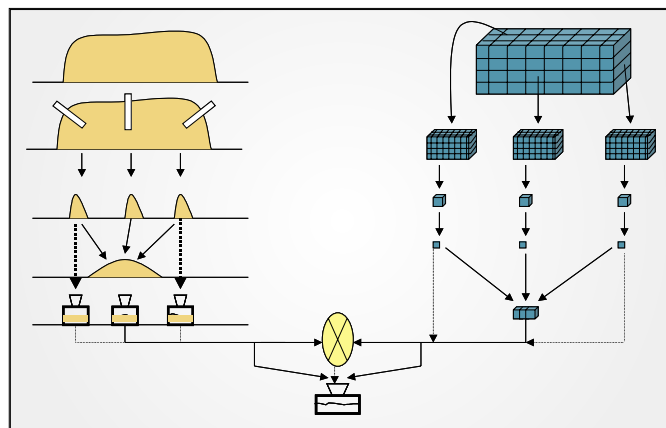


Figura 1. Redução do tamanho da amostra para análise

Para a amostragem de lotes, uma equação muito utilizada, principalmente, quando se trata de tambores, barricas, sacos, etc. é a raiz quadrada de N adicionada a mais uma unidade.

$$\sqrt{n} \pm 1$$

Outra medida também muito utilizada é derivada do “Military Standard”, hoje escrita com derivações mais aperfeiçoadas por várias normas de amostragem. Trata o tamanho do lote em níveis de criticidade, a partir da definição do valor crítico, amostra-se. A figura 2 dá uma idéia básica deste processo de amostragem.

TAMANHO DO LOTE			NÍVEL GERAL		
501	A	1200	I G	II J	III K
CÓDIGO DE AMOSTRA			NÚMERO DE AMOSTRAS		
			G		
			J		
			K		
			32		
			80		
			125		

Figura 2. Amostragem em função do tamanho do lote

Na figura 2, considerando o nível G, amostra-se 32 produtos, caso seja definido em criticidade o nível K retira-se 125 produtos.

### ■ A Concentração a ser analisada

Ainda na redução da massa amostral, a quantidade final pode ser extremamente pequena. A figura 3 mostra o exemplo de amostragem para análise cromatográfica.

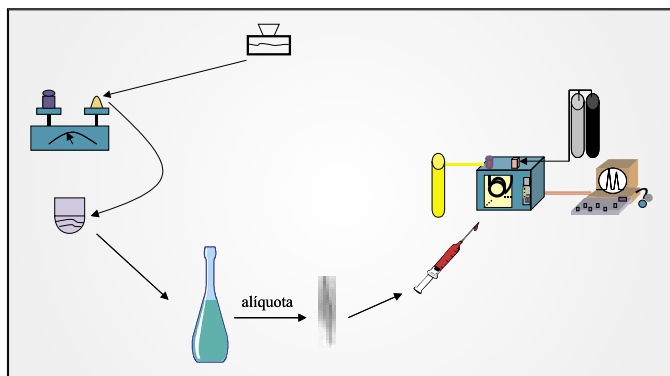


Figura 3. Alíquota para a análise cromatográfica

Considerando o processo de análise, pode-se inverter o processo amostral, ou seja, pode-se partir da concentração a analisar para definir a quantidade de amostra. Algumas ferramentas vão neste sentido, como exemplo a equação definida em farmacopéias (13) tomando como base o VMP (valor máximo permitido).

$$m = \frac{2}{(1000 \cdot L)} \quad \begin{array}{l} m = \text{massa de amostra a ser tomada (gramas)} \\ L = \text{Valor Máximo Permitido (\%)} \end{array}$$

**Exemplo:** O limite máximo de Arsênio em alimentos é de 5 mg/kg. Qual massa de amostra deve ser tomada para a realização da análise?

$$5\text{mg/kg} = 0,0005\% \quad m = \frac{2}{1000 \times 0,0005} = 4 \text{ gramas}$$

Uma outra equação, utilizada para material sólido, pode ser aplicada em laboratório de duas formas:

1- Considerando a variabilidade sobre a maior concentração analisada em 10 amostras (1).

$$n = \frac{t^2 S^2}{D^2}$$

Onde:

$n$  = Tamanho necessário da amostra

$t$  = Student a 95%, graus de liberdade arbitrário e 10 amostras

$s^2$  = Variância conhecida de outros estudos ou estimada por  $s^2 = (R/4)^2$ , onde  $R$  é o maior valor estimado da concentração

$D$  = Variabilidade média aceitável

**Exemplo:** Considere a média estimada de 1,5 mg/kg de cloranfenicol e que a variação pode ser de "Não Detectado" a 13 mg/kg.

$$n = \frac{(2,26)^2 (3,25)^2}{(1,5)^2} = 24$$

Se utilizarmos o resultado 24 para determinarmos o  $t$ , teremos:  $t_{23} = 2,069$

$$n = \frac{(2,069)^2 (3,25)^2}{(1,5)^2} = 20$$

**Conclusão:** 20 gramas da amostra, satisfazem a necessidade analítica.

2- Considerando conhecida a variabilidade da amostragem (5).

$$n = \left( \frac{t \cdot S}{E} \right)^2$$

$n$  = número de amostras tomadas

$t$  = fator de Student

$s$  = estimativa do desvio padrão das amostras

$E$  = erro de amostragem (na realidade o termo é a diferença entre a média da amostra e o valor real)

Verificou-se que a estimativa de variabilidade do teor de níquel num carregamento de minério, com base em 16 determinações, era de  $\pm 1,5\%$ . Quantas amostras devem ser tomadas para ser obtido (a 95% de confiança) um erro de amostragem menor que 0,5% de níquel?

$$n = \left( \frac{2,13 \cdot 1,5}{0,5} \right)^2 \approx 41 \text{ amostras}$$

Quando se trata de população finita, uma proposta, quando pertinente, é determinar o número de amostras em função do custo de produção:

a) Se a amostra retorna ao lote, podem-se retirar quantidades maiores para se ter uma amostragem mais confiável

b) Se a amostra não retorna ao lote, pode-se estimar o quanto agregará de custo ao produto final da produção. Como exemplo, temos um lote estimado de 1000 unidades ao custo desejado de US\$ 2 por unidade. O custo se torna aceitável até US\$ 2,20 por unidade, ou seja, 10% é o máximo para não causar impacto no custo final do produto. Resta saber se esses 10% garantem amostragem representativa. Para isso, podem-se aplicar valores de rejeição máxima, consensuais, para unidades rejeitadas. Caso o resultado seja maior que este, o lote todo será rejeitado.

## Cálculo:

- b.1) 1000 unidades x 10% = 100 unidades amostradas
- b.2) 100 x 5% = 5 unidades rejeitadas será o limite máximo da qualidade do lote de 100 (5% como valor consensuado)

Deve ainda ser colocado o estudo da probabilidade (4) de se retirar uma amostra com defeito e, a partir deste, definir o tamanho amostral. Imaginando um lote de 1000 bolas brancas e 50 bolas vermelhas, pode-se estimar que a fração defeituosa (vermelha) é:

$$p = \frac{50}{1000} = 0,05 \quad 100 p = 5\%$$

Se tirarmos de uma urna, aleatoriamente uma amostra de 100 bolas, o número de bolas vermelhas não será exatamente 5, apesar da porcentagem de defeitos ser 5%, porém, fazendo várias amostragens de 100 bolas, esta variará ao redor de 5% (retornando as amostras para a urna após cada amostragem).

A probabilidade de se tirar uma amostra contendo exatamente 0,1,2... bolas vermelhas, pode ser calculada:

- a) número de amostras  $n = 100$
- b) tamanho do lote  $N = 1000$
- c) o número de combinações de  $N$  bolas pegos por grupo  $n$  é dado pela fórmula:

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad \binom{N}{n} = \frac{1000!}{100! 900!}$$

A operação com fatoriais é trabalhosa, aconselha-se portanto a aplicação de logaritmos. Se  $D$  for o número de defeitos contidos no lote ( $D=50$  bolas vermelhas) a probabilidade de ter, na amostra  $n$  bolas com  $x$  bolas vermelhas será:

$$p(x) = \frac{\binom{D}{x} \binom{N-D}{n-x}}{\binom{N}{n}}, \quad x \text{ variará de zero a } 50$$

**Exemplo:** a probabilidade de ter  $x = 3$  bolas vermelhas na amostra será:

$$p(x) = \frac{\binom{D}{x} \binom{N-D}{n-x}}{\binom{N}{n}}, \quad x \text{ variará de zero a } 50$$

Considerando as probabilidades  $x$  que trabalham com valores de zero a 50 darem soma igual a 1, forma-se a distribuição hipergeométrica. Essa distribuição é relativamente complexa sendo substituída pela distribuição binomial, quando o tamanho do lote é infinito. Como sempre devolve-

mos as bolas na urna, como analogia temos um processo de fabricação produzindo sobre um período longo, no qual 5% dos produtos são defeituosos.

A probabilidade  $p$  de se pegar uma bola vermelha é 0,05, a probabilidade de que um lote de  $n$  bolas contém exatamente 0,1,2,3..... $x$  bolas vermelhas é dado pela expressão:

$$p_n(x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x}$$

A soma das probabilidades para  $x$  indo de zero a  $n$  é igual a 1, e é a expansão de  $p + (1-p)^n$ . Esta série de probabilidade é chamada de Distribuição Binomial. Conferindo a  $x$  os valores 0,1,2,3,... pode-se calcular os primeiros termos dessa distribuição.

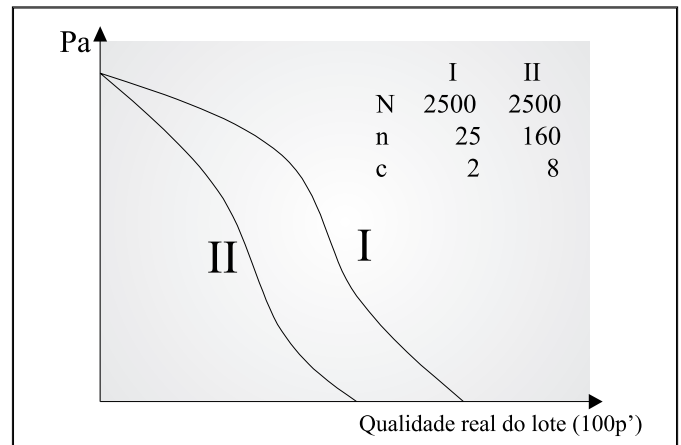
Para a aplicação da distribuição hipergeométrica e a distribuição binomial na formação de um plano de amostragem racional devem-se definir um certo número de valores:

- a) Limite de Qualidade Aceitável (P1) = valor a ser respeitado na marcha normal
- b) Limite de Qualidade de Rejeição (P2) = valor incompatível com utilização normal do lote.
- c) Risco  $\alpha$  = risco de rejeição de um lote P1.
- d) Risco  $\beta$  = risco de aceitar um lote P2 (grande quantidade de produto em relação a amostra a ser examinada)

A segurança dada por um plano de amostragem está em função da qualidade real do lote sujeito a amostragem. A constatação de que um lote é muito bom ou muito ruim ocorre após um número pequeno de objetos, por outro lado, se o lote tem qualidade compreendida entre P1 e P2 faz-se necessário examinar um grande número de objetos antes de se ter uma opinião.

Uma forma de verificar a qualidade (2-4) de um plano de amostragem é dada pela "Curva de Eficácia" que no exemplo será:

- $N = 2500$  (tamanho do lote)
- $n = 25$  (tamanho da amostra)
- $c = 2$  (número limite de defeitos para aceitação do lote)



A curva é construída em função da qualidade real **P** do lote e a probabilidade **Pa** que será aceita. Consideremos as seguintes informações:  $N = 1000$   $n = 20$   $c = 0$

Quando, por exemplo, a proporção defeituosa do lote **P** for igual a 0,01, a probabilidade de tirar desse lote uma amostra de 20 artigos não contendo nenhum defeito será:

$$p(0) = \frac{\binom{10}{0} \binom{990}{20}}{\binom{1000}{20}} = 0,816$$

A partir da probabilidade 0,01, pode-se iniciar a série de probabilidade, supondo 0,02, 0,03.....0,20. Pode ser constatado que a partir dos dados aqui apresentados, sempre a amostragem será motivo de desconfiança analítica.

## ■ O produto a ser analisado

Dentre as considerações quanto ao produto a ser analisado, está a preservação da amostra como um todo (11,12). Sabe-se no meio analítico que não há recurso instrumental suficiente quando há uma grande quantidade de amostras a serem analisadas. Também é de conhecimento geral que a integridade de uma amostra em trânsito por longo período depende do sistema de preservação, principalmente quando se trata de refrigeração. Várias são as propostas e normas de preservação, mas como saber realmente se o produto a ser analisado após uma semana ou trinta dias terá o mesmo resultado de uma análise imediata? O conceito estabilidade é então introduzido quando possível. Três tipos principais de estabilidade são observadas: Física, Química e Biológica

**FÍSICA:**

- facilidade de contaminação (Higroscopia)
- efeito de superfície (atração eletrostática)
- perdas por evaporação de espécies da mistura

**QUÍMICA:**

- processos de oxidação
- decomposições catalisadas
- por temperatura
- por umidade
- por luz
- radiações ionizantes e não ionizantes
- por contato

**BIOLÓGICA:**

- aeróbica
- anaeróbica
- em meio propício

Quando for possível, inicia-se o processo de validação no item "estabilidade da amostra". A condução de estudos de estabilidade é muito comum na área farmacêutica, na qual os

produtos são pré conhecidos. Na Resolução RE 560 de 02 de abril de 2002 – ANVISA – Ministério da Saúde, define-se para produto acabado Estabilidade Acelerada e Estabilidade de Longa Duração. Como transcrição da resolução temos:

### I-ESTABILIDADE ACELERADA

- O estudo de estabilidade acelerada deve ser realizado a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $75 \pm 5\%$  de umidade relativa (UR), durante seis meses, com análises em Zero, 30, 60, 90 e 180 dias.
- O estudo de estabilidade acelerada deve ser realizado a  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  de umidade relativa (UR), durante três meses, com análises em Zero, 30, 60 e 90 dias.

### II-ESTABILIDADE DE LONGA DURAÇÃO

O estudo de estabilidade de longa duração deve ser realizado a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e a  $70 \pm 5\%$  de umidade relativa (UR), durante o período em que se pretende comprovar a estabilidade do produto. Neste caso, no primeiro ano as amostras devem ser analisadas nos tempos Zero, 6, 9 e 12 meses e depois deste período, uma vez ao ano.

Ainda no sistema farmacêutico, quando se trata de estabilidade de um determinado fármaco em meio biológico, utilizam-se as seguintes formas de estabilidade:

- Ciclos de congelamento e descongelamento
- Estabilidade no tempo de bancada
- Estabilidade simulada segundo Arrhenius (pode-se simular, em função da cinética e de alguns dados experimentais, o menor tempo em que o analito se reduziria a uma concentração aceitável)
- Estabilidade visando o tempo analítico total do estudo

## ■ As técnicas e tecnologias envolvidas

A amostragem pode ser também caracterizada como uma arte, pois, muitas vezes, exige do amostrador habilidades criativas perante determinadas situações para se obter uma amostragem representativa. Muitas vezes, a amostragem está em função do que se busca, por exemplo:

- Hidrocarbonetos em água de rio: em função da polaridade e densidade, o óleo deverá estar na porção da superfície; caso haja uma curva, a tendência é ir para as margens.
- Orgânicos voláteis em sacaria: os mais fáceis de amostrar são os periféricos, porém, os mais representativos são os que estão protegidos pelos demais sacos.
- Solo: o pH e a CTC (capacidade de troca catiônica) podem fornecer informações que definirão se a coleta será superficial ou aprofundada. Por exemplo, solo com caráter ácido para metal como o ferro, provavelmente ele estará percolado ou na porção mais submersa, ao contrário para o alumínio, que poderá estar

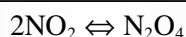
mais na superfície. Se pensarmos em ânions, como exemplo o Cianeto, se o caráter for ácido, muito provavelmente este terá sido perdido por volatilidade.

d) Tambores: depende do produto, viscoso ou em fases e do que se quer analisar: voláteis, metais ou residuais.

e) Folhas: o que analisar? Foi material pulverizado ou produto introduzido na semente ou solo. Folhas novas ou folhas velhas.

f) Oceano, lago: buscar a região de maior impacto. Se visível, ótimo, se não, estudar o equilíbrio do produto a ser analisado para definir se superfície ou fundo.

Em processo contínuo, a amostragem sempre será complexa. O amostrador deverá julgar o melhor ponto ou aquele que mais representa uma situação real para a tomada de amostra. Em algumas situações, a coleta é facilitada pela pressão positiva, porém, havendo equilíbrio no processo, como no caso de amostragem de vapores nitrosos (equação abaixo), o resultado pode ser prejudicado se analisado em pressão diferente a do processo.



Numa situação na qual se deseja analisar vários componentes sob pressão positiva ou negativa, são necessários aparatos próprios, cuidados com a estanqueidade do sistema que pode tanto perder produto como aspirar ar atmosférico, ou contaminantes externos ao processo. A figura 4 ilustra um sistema de amostragem de várias substância numa tubulação.

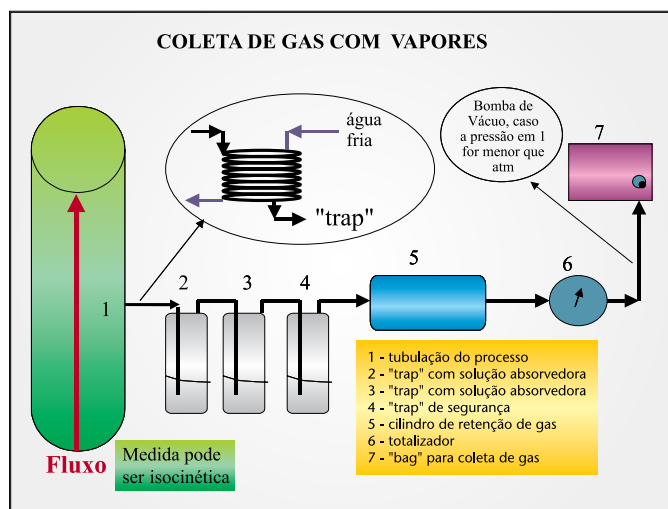


Figura 4. Amostragem de gases com vapores

## Sólidos: redução de tamanho e mistura

Reduzir o tamanho de amostras sólidas é fundamental, tanto para garantir eficiência nas reações químicas que poderão advir, como para garantir melhor homogeneidade.

Vários são os equipamentos que garantem redução de tamanho, desde de britadores a moinhos, obviamente acompanhados de peneiras que darão o diâmetro de corte necessário para análise.

Os processos de mistura vão desde o enquadramento ou quartearamento sobre uma bandeja até a betoneiras, misturadores duplo cone, etc. A expressão de Badger e Bauchero, que é uma derivação da expressão do desvio padrão, é utilizada para definir o grau de mistura (10):

$$M = \sqrt{\frac{(a - \bar{a})^2}{n (\bar{a})^2}}$$

$M$  = grau de uniformidade da mistura  
 $\bar{a}$  = medida sobre a mistura

Quanto mais próximo de zero  $M$  for, mais uniforme será a mistura

## Validação da amostragem

As ferramentas para verificar se uma amostragem é confiável (representativa) são as mesmas utilizadas para o método analítico, porém, as variáveis podem ser consideradas diferentes, como exemplo: enquanto num método analítico para sólidos a preocupação está na pesagem, na amostragem está na variabilidade do tamanho de partículas.

Obter a estimativa do desvio padrão, repetitividade e reprodutividade dentro do ambiente da amostragem é, muitas vezes, ação abstrata dentro do universo amostral. Retornando ao exemplo dos pés de laranja mencionado na Introdução, uma repetição de cinco amostragens de 50 laranjas no universo de milhões é praticamente desprezível e pouco representativa. Tomar amostras em quantidades exageradas, como 100 ou 200 amostragens de 1000 laranjas, é mais um fato acadêmico do que real, pois o custo e a logística envolvidos seriam proibitivos ou extremamente trabalhosos.

A Validação da amostragem pode ter proposta de aplicação em duas situações principais:

- Quando da tomada de amostra para ser levada ao laboratório
- Quando da tomada de amostra para ser analisada

Na primeira situação da tomada da amostra para ser levada ao laboratório é que reside a maior dificuldade a que aumenta em função do custo do produto (retornável ou não retornável) ou da quantidade do lote ou do processo contínuo existente. Analogamente ao que já foi abordado anteriormente, exemplos como o de amostrar um litro de petróleo bruto numa refinaria, para representar o processamento de alguns milhares de barris por dia, ou ainda amostrar um litro de água de uma ETA (estação de tratamento d'água), no qual após o momento da coleta já se passaram milhares de litros, deixam claro que amostradores e analisadores contínuos serão necessariamente os que darão a informação da situação. Obviamente, sempre haverá uma nova expertise, a da correção do amostrado que deverá ser aplicada quando os valores máximos ou mínimos permitidos estiverem não conformes.

Como validar então? Pode-se aplicar a validação com as estimativas de variância e desvios padrão (buscar a repetitividade e a reprodutividade), porém é essencial buscar valores que permitam a representatividade, ou seja, se o sistema de

lote ou processo contínuo é pequeno e facilmente mensurável, podem-se aplicar as regras normais de validação sobre cinco a dez tomadas de uma determinada quantidade do produto. Ficam válidas também as regras de rejeição para uma quantidade máxima de valores fora do especificado.

Quando o sistema de lotes ou processo contínuo for apreciável, inicia-se o denominado "histórico" do produto no qual pode-se retirar nos primeiros estudos de validação vários lotes menores, porém, em maiores quantidades de coleta após definidos os respectivos tempos (em função da variação do sistema ou processo). Por exemplo: 50 coletas de três produtos no primeiro mês, 30 coletas de três produtos no terceiro mês, e assim adequando a cada realidade.

Sobre todos os valores aplicam-se as ferramentas normais de um processo de validação que poderão ser projetadas no estudo dos erros aplicados ao resultado confiável. Não devemos ser simplistas, pois há e haverá dificuldades variadas e intrínsecas para cada produto.

Na segunda situação da tomada de amostra para ser analisada, podem-se obter várias formas de verificar a precisão, como: análise do produto tal qual (individual ou composto), pré-tratamento da amostra (diluição, quarteamento, grau de mistura, uniformidade de partícula, etc). A análise do produto em repetição permite obter o melhor momento da retirada da alíquota a fim de determinar a variação aceitável.

Para os dois casos de amostragem, tendo em vista a dificuldade da validação, procura-se definir procedimentos comuns. Tais procedimentos podem ser encontrados, tais como para coleta de águas, solo, gases em várias áreas. Procedimentos internacionais, nacionais, estaduais e internos podem ser aplicados por empresas ou órgãos de fiscalizadores.

## ■ Organizações internacionais para amostragem

Há varias organizações que tratam da qualidade em laboratório, dentre as principais temos a OECD (Organization of Economic Co-Operation and Development) é a responsável pelas organizações conhecidas como GMP (Good Manufacturing Production) e GLP (Good Laboratory Practice); UKAS (United Kingdom Accreditation Service) (2).

A UKAS produziu três níveis de qualidade Internacional, Europeia e Britânica (2):

- Internacional: ISO (International Organization for Standardization) que produz as normas ISO.
- Européia: CEN ou ECS (European Commite for Standardization) que produz as nomas EN.
- Britânica: BSI (British Standards Institution) produz as normas BS.

No Brasil, as normas de qualidades também são derivadas dos organismos acima. Hoje implantadas, seguem OECD no BPL (Boas Praticas de Laboratório) uma tradução do GLP. Outras normas que vêm sendo aplicadas são produzidas pela ISO. Organismos

nacionais procuram regionalizar ou uniformizar o entendimento de normas de qualidade nacionais e internacionais. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) desenvolve um excelente trabalho de uniformização e introdução de normas de qualidade que também incluem as metodologias de amostragens (6-8). Outros órgãos oficiais estaduais ou nacionais brasileiros como o INNMETRO, CETESB, Ministério da Saúde e Ministério da Agricultura procuram uniformizar a qualidade em diferentes aplicações, como sobre os agroquímicos, controle de meio ambiente, fármacos, medicina, etc.

### Referências

1. Carter, Martin R. **Soil Sampling and Methods of Analysis**; Lewis Publishers; USA; 1993.
2. Prichard E. **Quality in The Analytical Chemistry Laboratory**, John Wiley & Sons Ltd; England;1995.
3. Pierre GY. **L'Échantillonnage des Lots de Matière en Vue de Leur Analyse**, Masson-Paris; France; 1996.
4. Philippe J. **Les Méthodes Statistiques en Pharmacie et en Chimie**; Masson & Cie; France; 1967
5. Jeffery, Basset, Mendham, Denney, Vogel. **Análise Química Quantitativa**; Guanabara Koogan; 5ª Edição, 1992
6. ABNT – NBR 5426 – janeiro/1985
7. ABNT – NBR 5430 – dezembro/1977
8. ABNT – NBR 13895 – junho/1997
9. Baiulescu GE, Dumitrescu P. **Sampling**; Ellis Horwood, USA-New York, 1991.
10. Leite F. **Validação em Análise Química**; Átomo; 4a Edição; Brasil; 2002
11. Leite F. **Extratos do Curso de Amostragem**, T&E Analítica, 2001, 2002
12. Leite F. Apontamentos do livro de Amostragem a ser publicado, 2003.
13. Farmacopéia Brasileira – Iva Edição