

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Metodologia para acreditação dos métodos de análise de sólidos suspensos e dissolvidos em águas

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Rute Isabel Landeiro de Sousa Gonçalves

Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, I.P. (INSA, I.P.)



Departamento de Engenharia Química

Orientadora na FEUP: Professora Doutora Maria Arminda Alves

Orientadora na empresa: Dra. Ana Margarida Heitor

Julho de 2009

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA, I.P.), nomeadamente à minha orientadora, Dra. Ana Margarida Heitor, por mais esta oportunidade que me proporcionou e por toda a ajuda que me deu na vida profissional.

Agradeço à Professora Doutora Maria Arminda Alves toda a ajuda que me deu ao longo deste processo e a compreensão do pouco tempo livre que possuía.

Agradeço aos meus amigos e irmãos a paciência e apoio que me deram. Agradeço aos meus pais a ajuda económica e emocional que me ajudou a concretizar mais esta etapa. E, finalmente, agradeço ao meu marido por todo o apoio, paciência, incentivo, dedicação e força que me ajudaram a fechar mais este ciclo da minha vida.

Resumo

O presente projecto, desenvolvido no laboratório de química e toxicologia (centro do Porto) da unidade de água e solo do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA, I.P), visou a validação dos métodos de determinação de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT) em águas. Este projecto enquadrou-se nos objectivos de qualidade definidos pelo laboratório de química e toxicologia, particularmente a necessidade de acreditação dos referidos métodos de análise.

Tendo como base a legislação Portuguesa, nomeadamente a ISO/IEC 17025, foram determinados os parâmetros de validação dos métodos de análise de SST e SDT, bem como efectuada uma avaliação da incerteza global associada aos respectivos resultados analíticos.

Relativamente à determinação de SST, o limite de quantificação foi estabelecido em 5 mg/L e os padrões de controlo em 25 e 50 mg/L. A exactidão e a precisão foram validadas, uma vez que se obteve um erro inferior a 10% e uma recuperação de padrões superior a 90%. A incerteza relativa calculada para este método ronda os 18%.

No método de determinação de SDT a viabilidade do método foi verificada através de duplicados cuja variação de massas é inferior a 5% e foram estabelecidas três gamas de trabalho. A incerteza relativa calculada para este método ronda os 12%.

Os objectivos definidos para o projecto foram integralmente cumpridos, uma vez que ambos os parâmetros foram validados e acreditados, permitindo que a instituição eleve os seus padrões de qualidade.

Palavras-Chave (Tema): Validação de métodos; Sólidos Suspensos Totais; Sólidos Dissolvidos Totais; Acreditação.

Abstract

The current project, developed at the chemistry and toxicology laboratory (centre of Porto) of the water and soil unit at the 'Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge' (INSA, I.P), aims the validation of the analytical methods for total suspended solids (SST) and total dissolved solids (SDT) in water. This project fits into the objectives of quality defined by the chemistry and toxicology laboratory, particularly the need for accreditation of the referred methods of analysis.

The parameters of validation were determined taking into account the Portuguese legislation, namely the ISO/IEC 17025, as well as the global uncertainty associated with the respective analytical results was evaluated.

Concerning the SST method, the limit of quantification was 5 mg/L and the control standards were set to 25 and 50 mg/L. The accuracy and precision were inferior to 10%, expressed as coefficient of variation and superior to 90%, expressed as % of recovery, respectively. The relative uncertainty calculated for this method is 18%, on average.

In the determination method of SDT the reliability was verified by means of duplicates, with coefficient of variation lower than 5%, and three work ranges were established. The relative uncertainty calculated for this method is around 12%.

The objectives of this project were completely accomplished, being both methods validated and accredited, allowing the institution to raise its quality standards.

Key-words (subject): Method validation; Total Suspended Solids; Total Dissolved Solids; Accreditation.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2	Contributos do Trabalho	2
1.3	Organização da Tese.....	3
2	Estado da Arte.....	4
2.1	Introdução aos métodos de análise de determinação de SST e SDT em águas	4
2.2	Requisitos para a acreditação de um método	5
2.3	Validação de um método sem curva de calibração	6
3	Descrição Técnica.....	8
3.1	Reagentes	8
3.2	Material e equipamento para a determinação de SST e SDT	8
3.3	Normas de SST e SDT	8
3.4	Registos de SST e SDT	9
3.5	Padrões de controlo para a determinação de SST.....	9
3.6	Preparação de padrões para a determinação de SST	10
3.7	Seleccção de amostras para a determinação de SDT	10
4	Resultados e Discussão.....	11
4.1	Validação do lote de filtros para a determinação de SST	11
4.2	Definição do limite de quantificação para a determinação de SST.....	13
4.3	Avaliação da precisão para a determinação de SST.....	13
4.4	Avaliação da exactidão para a determinação de SST	14
4.5	Avaliação dos duplicados para a determinação de SDT	15
4.6	Definição da gama de trabalho na determinação de SDT	15
4.7	Avaliação das incertezas na determinação de SST e SDT	16
4.8	Procedimentos Internos para a determinação de SST e SDT.....	18
5	Conclusões	19

6	Avaliação do trabalho realizado	20
6.1	Objectivos Realizados	20
6.2	Outros Trabalhos Realizados	20
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	20
6.4	Apreciação final.....	20
	Referências	21
	Anexo 1.....	22
	Anexo 2.....	29
	Anexo 3.....	30
	Anexo 4.....	33
	Anexo 5.....	35
	Anexo 6.....	36
	Anexo 7.....	37
	Anexo 8.....	41
	Anexo 9.....	44
	Anexo 10	46
	Anexo 11	48
	Anexo 12	50
	Anexo 13	55

Notação e Glossário

m	massa	mg
C	concentração	mg/L
V	volume	ml
T	Temperatura	°C
t	tempo	min

Lista de Siglas

INSA, I.P.	Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, I.P.
SST	Sólidos Suspensos Totais
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
LQ	Limite de Quantificação
LD	Limite de Detecção
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendado

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações susceptíveis de acumulação de erros podendo, desta forma, alterar de forma significativa o valor do resultado final. É, por isso, de extrema importância que os laboratórios disponham de meios e critérios objectivos que comprovem que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida. É por esta razão que a validação dos métodos é tão importante nos dias de hoje, uma vez que torna o método mais fiável e menos passível de erros, possibilita a validação dos resultados dos parâmetros efectuados e permite a sua posterior inclusão no processo de acreditação.

A validação contribui para a normalização dos métodos que é efectuada com base em normas de ensaio ou documentos normativos equivalentes. Estas normas guiam na implementação do método e auxiliam a verificação das condições de execução, de forma a evidenciar a fiabilidade do próprio método e dos resultados obtidos. No entanto, acontece frequentemente e por variadas razões, que os procedimentos de cada laboratório não seguem na íntegra as normas existentes. Quando este facto ocorre, o laboratório cria um procedimento interno próprio que, embora não respeite as normas na sua totalidade, consegue igualmente comprovar a fiabilidade dos resultados, na maioria das vezes recorrendo à validação do método e à avaliação externa da qualidade. Este procedimento interno deve assegurar que as características de desempenho do método cumprem os requisitos mínimos que conferem fiabilidade aos resultados finais.

O procedimento de validação varia e é adaptável a cada parâmetro e método de ensaio, uma vez que cada método exige o estudo de diferentes variáveis. Posto isto, é necessário realizar estudos de validação consistentes durante a implementação de cada método, ou sempre que ocorra uma alteração relevante do mesmo. O processo de validação pode incluir o estudo e conhecimento da gama de trabalho, da linearidade, da precisão, da exactidão, das incertezas, do limite de quantificação, do limite de detecção, da selectividade, da robustez, da sensibilidade e da validação do *Software*, quando aplicável.

O objectivo do presente projecto consiste na validação dos métodos de determinação de SST e SDT em águas, com vista à sua acreditação da qualidade. Para tal foi necessário recorrer a diversas normas Portuguesas e documentos técnicos de forma a garantir o máximo rigor e cumprimento da legislação em vigor. Como tal, as principais normas utilizadas foram a norma em vigor referente à acreditação de laboratórios - ISO/IEC 17025, a norma Portuguesa

referente à determinação de sólidos suspensos totais em águas - NP EN 872 2000 ^[1] e os documentos presentes no Standard Methods ^{[2][3]}, nomeadamente as técnicas referentes à metodologia de determinação de SST e SDT em águas.

Para a validação do método de determinação dos Sólidos Suspensos Totais (SST) é necessário um estudo da precisão, exactidão, incertezas e limite de quantificação, enquanto para a validação do método de determinação dos Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) é somente necessário um estudo de duplicados das amostras e incertezas.

Ao longo da presente exposição irão ser descritos todos os passos que envolveram a validação dos métodos de determinação de sólidos suspensos e dissolvidos em águas.

1.2 Contributos do Trabalho

A validação de métodos é sempre um trabalho moroso e de uma especificidade tal que requer dedicação e tempo exclusivos.

Na realidade de um laboratório de análises de águas como o laboratório de química e toxicologia (centro do Porto) do INSA, I.P., cujo volume de trabalho é considerável, o tempo livre é um factor inexistente, pelo que este tipo de projectos se torna uma mais-valia indispensável para a valorização do laboratório e melhoramento dos procedimentos já existentes.

No início deste projecto já existiam procedimentos laboratoriais implementados para a determinação de sólidos suspensos e dissolvidos totais, no entanto os métodos utilizados não estavam validados nem optimizados, e por conseguinte a sua acreditação não estava prevista a curto prazo. Com a realização deste projecto foi possível obter dados consistentes através dos estudos efectuados (limite de quantificação, precisão e exactidão e incertezas), estudar os métodos de forma concreta e objectiva, optimizá-los e validá-los tendo sempre em vista a sua futura acreditação.

No final do projecto os métodos apresentados anteriormente foram submetidos à acreditação da qualidade, que foi desde sempre o objectivo primeiro deste trabalho, e que foi conseguido com sucesso. Actualmente estes dois parâmetros estão acreditados, implementados e introduzidos na rotina do laboratório.

1.3 Organização da Tese

A presente tese inicia-se com uma introdução geral sobre o tema em foco e sobre o processo de validação necessário a cada um dos parâmetros e com os contributos que o presente projecto trouxe à instituição.

De seguida, é abordado o estado da arte, que nos dá uma perspectiva sobre os requisitos necessários para a validação de um método, nomeadamente da norma ISO/IEC 17025, e dos guias de validação de métodos, uma vez que não existe informação científica disponível que seja passível de ser mencionada.

Ao longo do capítulo 3 são descritos os métodos em estudo, abordando toda a parte técnica e parte de registos necessária para o cumprimento do objectivo inicialmente proposto.

O capítulo 4 foca os resultados obtidos e a sua discussão percorrendo sob a forma de subcapítulos todos os passos necessários à validação dos métodos de determinação de SST e SDT.

No capítulo 5 encontram-se as conclusões, onde é possível ter uma ideia global do cumprimento dos objectivos inicialmente propostos.

Seguidamente, no capítulo 6, é mencionada uma avaliação do trabalho realizado sendo abordados itens como os objectivos realizados, os trabalhos realizados além do proposto inicialmente e uma apreciação final de todo o projecto.

Antes de enveredar pelos anexos, temos a última parte que diz respeito às referências bibliográficas.

2 Estado da Arte

Neste capítulo, depois de uma breve introdução sobre os métodos de análise em estudo, irão ser mencionados os requisitos que a acreditação que um método exige segundo a norma Portuguesa EN ISO/IEC 17025 2005. Irão ser também analisadas as normas Portuguesas e Internacionais que foram utilizadas neste estudo, nomeadamente a norma Portuguesa NP EN 872 2000 ^[1] para a determinação de SST e o documento presente no *Standard Methods*, 21^a edição ^[2] para a determinação de SST e SDT.

2.1 Introdução aos métodos de análise de determinação de SST e SDT em águas

Sólidos são todos os materiais presentes na água e são classificados em sedimentáveis, em suspensão, colóides e dissolvidos, no entanto, na prática consideram-se somente dois tipos de sólidos: Os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos dissolvidos totais (SDT).

Os sólidos suspensos totais correspondem à matéria em suspensão presente em águas naturais, de processo ou residuais. Como tal, para que possam ser quantificados terão de ser retirados da amostra em estudo através da utilização de um determinado método laboratorial, que no caso em estudo é a filtração. Uma vez filtrada a amostra, esta será submetida à evaporação em estufa a uma temperatura de 105 °C, seguindo-se um processo de arrefecimento no exsiccador. Este processo de aquecimento e arrefecimento repetir-se-á até que o peso registado seja constante. Uma vez atingido o peso constante o filtro com a amostra será novamente pesado e desta forma determinado o teor de SST presente naquela amostra por gravimetria.

Os sólidos dissolvidos totais são uma expressão que combina substâncias orgânicas e substâncias inorgânicas de tamanho micrométrico que estão dissolvidas na água e que nem mesmo por filtração são removidas. Estas substâncias são maioritariamente minerais presentes na água que, após a filtração e obtenção de um peso constante, são determinadas pelo método gravimétrico.

A presença de sólidos em águas de consumo humano, principalmente a presença de sólidos dissolvidos, pode provocar alterações do sabor da água além de intensificar os problemas associados à corrosão. Na saúde humana pode ter efeitos laxantes caso a concentração de sólidos dissolvidos seja superior a 2000 mg/L.

A legislação Portuguesa, de acordo com as directivas da União Europeia, define os parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano através do Decreto-Lei nº 236/98.^[13] Para cada um dos parâmetros que atestam a qualidade da água, a legislação estabelece dois valores paramétricos: VMR (Valor máximo recomendado) e VMA (Valor máximo admissível).

Com base no anexo VI do decreto acima mencionado, verifica-se que está definido um VMA de concentração de sólidos dissolvidos totais de 1500 mg/L para águas de consumo humano e a exigência de ausência de qualquer concentração como VMR para sólidos suspensos totais.^[13]

2.2 Requisitos para a acreditação de um método

A acreditação da qualidade serve essencialmente para reconhecer as competências técnicas do laboratório na realização dos diversos métodos de ensaio. A Norma Portuguesa ISO/IEC 17025 é um documento que visa precisamente regulamentar e orientar a acreditação da qualidade, muito falada nos últimos tempos.^[5]

A competição entre laboratórios torna-se cada vez maior, exigindo cada vez mais qualidade no trabalho desenvolvido. Desta forma, a acreditação da qualidade é um objectivo extremamente necessário, levando os laboratórios a desenvolver estudos de validação de métodos com vista à acreditação dos seus parâmetros.

Os estudos de validação, consoante o método a validar, podem incluir o estudo e conhecimento de diversos parâmetros, tais como, a gama de trabalho, a linearidade, a precisão, a exactidão, as incertezas, o limite de quantificação, o limite de detecção, a selectividade, a robustez, a sensibilidade e a validação do *Software*, se aplicável.

A precisão pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, existindo duas medidas extremas para avaliar esta dispersão designadas por repetibilidade e reprodutibilidade.

A concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro designa-se por exactidão.

O limite de quantificação (LQ) é um dos parâmetros estudados para a validação que corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada precisão e exactidão, enquanto o limite de detecção (LD) corresponde ao teor mínimo medido, a partir do qual é possível detectar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Este limiar analítico corresponde à mais

pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detectada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exacto. Uma leitura inferior ao LD não significa, obviamente, a ausência do analito a medir. Apenas se pode afirmar que, com uma probabilidade definida, a concentração do componente em causa será inferior a um certo valor.

A gama de trabalho é definida consoante as concentrações das amostras. Normalmente existe a preocupação em definir gamas de trabalho para diferentes concentrações principalmente quando o método necessita de uma curva de calibração. Ao definir diferentes gamas de trabalho irão existir também diferentes curvas de calibração que melhor se adequam às concentrações esperadas nas amostras, para que os resultados sejam o mais rigorosos possíveis e não sejam obtidos por extrapolação.

O estudo da linearidade é importante, uma vez que através da linearidade é possível verificar a “qualidade” da nossa curva e verificar o seu ajuste a uma recta linear do tipo $y=m*x+b$.

O estudo e cálculo das incertezas associadas a um determinado método auxiliam na obtenção de resultados mais rigorosos e credíveis, uma vez que através deste estudo é possível avaliar os desvios inerentes a um determinado método de ensaio.

A robustez pode ser definida como a sensibilidade do método perante as variações de factores presentes na rotina analítica do laboratório.

Por sua vez, a sensibilidade pode ser definida como a variação da resposta de um instrumento de medição a dividir pela correspondente variação de estímulo, ou seja, o estudo da sensibilidade de um método consiste na verificação das alterações dos resultados consoante as variações exteriores.

A selectividade de um método refere-se à extensão até à qual se pode determinar um analito específico na matriz da amostra, sem interferência dos outros componentes que a constituem.

Para que esta acreditação ocorra os ensaios deverão ser realizados no laboratório onde decorrem os estudos de validação dos métodos. Estes estudos devem evidenciar registos que cumpram as características exigidas nas normas laboratoriais seleccionadas. ^[5]

2.3 Validação de um método sem curva de calibração

A validação de um método deverá ser baseada em estudos específicos consoante o tipo de avaliação que se trata, ou seja, pode avaliar-se um método de uma forma directa ou indirecta. Caso a avaliação seja indirecta é necessário um estudo de certas características,

tais como, o estudo da exactidão, precisão, limites de detecção e quantificação, incertezas, entre outros aspectos que se julguem importantes ou que sejam mencionados nas normas laboratoriais. Caso a avaliação seja indirecta, a forma de validação será efectuada por comparação inter-laboratorial, ou comparação com materiais e padrões normalizados ou ainda por comparação com métodos normalizados ou de referência ^[5].

Para que a validação dos métodos ocorra com o mínimo de interferências possível, é necessário que os equipamentos e materiais utilizados garantam o menor erro possível, de forma a possibilitar a obtenção de um resultado mais fiável e credível.

No caso dos métodos de determinação de SST e SDT, os equipamentos utilizados que podem provocar alterações significativas nos resultados finais são a estufa e a balança analítica. Como tal, estes dois equipamentos deverão estar sujeitos a um processo interno de gestão e verificação da sua qualidade, sendo necessário, por isso, um plano de manutenção rigoroso que garanta o seu bom funcionamento. Este plano de manutenção deverá incluir a calibração dos equipamentos e verificação constante das suas incertezas associadas. ^[5]

Em bibliografia científica existe alguma informação sobre validação de métodos com recta de calibração, no entanto os métodos em estudo não pressupõem este tipo de rectas, tornando a pesquisa de artigos científicos numa tarefa exigente, uma vez que a informação é bastante escassa.

Desta forma, a pesquisa baseou-se em normas existentes, que até ao momento são os documentos mais científicos publicados sobre a validação deste tipo de métodos. Não foram igualmente encontrados em artigos ou publicações científicas de outros autores valores de incertezas ou mesmo de parâmetros de validação.

3 Descrição Técnica

Este capítulo descreverá todos os materiais, equipamentos e procedimentos auxiliares associados e necessários à realização dos métodos em estudo.

3.1 Reagentes

No método de determinação de sólidos suspensos totais os reagentes utilizados foram água desionizada e o padrão de celulose microcristalina 500mg/L, Avicel R, PH-101, Fluka, BioChemika, lote 1276139.

Para a determinação de sólidos dissolvidos totais os reagentes utilizados consistiram em diversas águas naturais e gaseificadas que se apresentam à venda no mercado devidamente rotuladas.

3.2 Material e equipamento para a determinação de SST e SDT

Para as determinações de ambos os métodos utilizaram-se uma estufa de marca Thermo Scientific, modelo Stabilitherm TM, uma balança analítica marca Kern, modelo 770 e uma bomba de vácuo de marca Millipore, além do material de vidro necessário, tal como pesa-filtros, funil de Buchner, frasco Kitasato, gobelés, balões volumétricos e pipetas graduadas de diferentes volumes e um exsiccador. Foi também utilizada uma pinça metálica e filtros de marca Whatman modelo 934-AH (de 55 mm de diâmetro) e de marca Macherey-Nagel, modelo MN GF-6 (de 47mm de diâmetro). Para a determinação de SDT utilizaram-se ainda cápsulas de vidro.

3.3 Normas de SST e SDT

Existem diversas normas laboratoriais através das quais os métodos são implementados, tornando-os métodos normalizados. Estas normas podem ser Portuguesas, Europeias ou Internacionais, e poderão ser escolhidas consoante o grau de exigência ou recursos que o laboratório pretende ou dispõe.

Para a validação do método experimental de SST foram consideradas a norma Portuguesa NP EN 872 2000 ^[1] e o documento presente no *Standard Methods*, 21ª edição ^[2],

tendo sido seguida somente a norma Portuguesa (ambas apresentadas no anexo 1), enquanto que para a validação do método experimental de SDT foi considerado o documento presente na 21ª edição do *Standard Methods* ^[2], apresentado no anexo 2.

3.4 Registos de SST e SDT

Os valores obtidos ao longo do estudo da metodologia de determinação de SST foram registados em folhas de registo internas criadas para o efeito, apresentadas no anexo 3, e os valores obtidos do estudo da metodologia de determinação de SDT foram registados em folhas de registo apresentadas no anexo 4. No entanto, e de forma a tentar informatizar todo o procedimento de registos, foram criadas folhas de registo e de cálculo em Excel para este processo. Todos os cálculos necessários estão sob a forma de fórmulas, sendo apenas necessário introduzir os valores resultantes das pesagens efectuadas. Os exemplos das folhas de Excel podem ser encontrados no anexo 5 para o método de determinação de SST e no anexo 6 para o método de determinação de SDT.

Para a validação dos lotes de filtros necessária para a determinação de SST foi também criada uma folha de registos específica, apresentada no anexo 7, assim como os resultados desta validação.

3.5 Padrões de controlo para a determinação de SST

Para a determinação de SST é necessário comprovar o correcto funcionamento do método que está a ser utilizado, e para isso é necessário recorrer à utilização de padrões de controlo que devem ser utilizados sempre que existam amostras a ser analisadas.

Estes padrões situam-se numa gama de trabalho que varia entre uma concentração de 5 mg/L e uma concentração de 500 mg/L, sendo que se optam por uns ou outros consoante os valores esperados nas amostras. Se uma amostra tiver uma concentração de sólidos de aproximadamente 70mg/L, os padrões de controlo que serão mais válidos são os de concentração de 50 mg/L ou de 100 mg/L, por exemplo.

Para o método foram considerados padrões de 5, 25, 50, 100, 250 e 500 mg/L, sendo que os padrões inferiores a 50 mg/L são efectuados a partir da solução de suspensão de 50 mg/L, preparada diariamente a partir da solução de referência de concentração igual a 500 mg/L.

3.6 Preparação de padrões para a determinação de SST

Foram preparados padrões de diferentes concentrações com base no reagente mãe, que é o padrão de celulose microcristalina, 500 mg/L. A tabela 1 ilustra as quantidades de cada reagente que os diferentes padrões contêm.

Tabela 1 - Preparação da solução de referência, LQ e padrões para a determinação de SST.

Concentração Solução Referência (mg/L)	Massa Reagente (g)	Volume Água (mL)
500	0,5	1000
Concentração do Limite Quantificação (mg/L)	Massa Reagente (mg)	Volume Água (mL)
5	5	1000
Concentração do Padrão (mg/L)	Volume Solução Referência (mL)	Volume Água (mL)
50	100	1000
25	200	1000

3.7 Selecção de amostras para a determinação de SDT

Para a determinação de SDT as amostras (águas minerais naturais, incluindo águas naturais e artificialmente gaseificadas e águas de nascente) foram seleccionadas consoante o resíduo seco indicado no respectivo rótulo, de forma a obter três diferentes gamas de resultados: a gama alta, a gama média e a gama baixa. Na gama alta consideraram-se os valores superiores a 1000 mg/L, na gama média os valores situados entre 100 e 1000 mg/L e na gama baixa os valores inferiores a 100 mg/L.

4 Resultados e Discussão

Primeiramente e antes de iniciar a apresentação dos resultados é relevante mencionar que no laboratório em estudo todos equipamentos utilizados estão sujeitos a um plano de manutenção rigoroso. Além deste plano, a balança analítica está ainda sujeita a um controlo diário, sendo registada a sua calibração em cartas de controlo criadas para a verificação de diferentes massas. São utilizados também materiais de referência, assim como reagentes devidamente certificados. Além do estudo das várias características acima mencionadas, o laboratório tem um plano de avaliação externa da qualidade.

A avaliação externa da qualidade pode ser efectuada através de vários programas de análises de amostras, amostras essas que têm uma determinada concentração não revelada aos laboratórios participantes. Estas amostras são enviadas para os participantes do programa em datas específicas definidas anualmente. Os laboratórios participantes procedem às análises dos diferentes parâmetros requisitados enviando depois os resultados para esta entidade de avaliação. Após compilar todos os resultados dos vários laboratórios participantes, estas entidades emitem o resultado das análises efectuadas, revelando o valor real da concentração das amostras e dando possibilidade aos laboratórios participantes de testarem e verificarem a fiabilidade e rigor dos métodos utilizados.

Para este projecto a avaliação externa da qualidade foi feita com base em amostras de dois programas diferentes: *Aquacheck* e *Relacre*.

É importante mencionar que para a validação do método de determinação de SST, e com base na norma Portuguesa NP EN 872 2000 ^[1], é necessário proceder à validação dos lotes de filtros utilizados, determinar o limite de quantificação, determinar a precisão e a exactidão do método e efectuar o cálculo das incertezas associadas ao método, enquanto que para a validação do método de SDT, e com base no *Standard Methods* ^[3], é somente necessário proceder à verificação dos duplicados das amostras e ao cálculo das incertezas associadas ao método.

4.1 Validação do lote de filtros para a determinação de SST

Para que o procedimento de determinação de sólidos suspensos em água seja mais rápido, é necessário proceder à validação do lote de filtros que se está a utilizar. Para isso, e de acordo com a norma Portuguesa, é possível diminuir o tempo de realização dos ensaios se

os filtros forem validados, isto é, se a perda de massa através da lavagem dos mesmos não exceder os 0,3 mg/L, segundo a norma Portuguesa NP EN 872 2000 ^[1].

Para proceder a esta validação pesaram-se os filtros com os respectivos pesa-filtros antes da lavagem e registaram-se os valores. Após esta pesagem os filtros foram lavados através da filtração por vácuo com água desionizada e secos na estufa a $105^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$. Depois de atingirem um peso constante, os filtros foram novamente pesados e os valores foram registados. Caso a diferença entre o valor inicial e o valor após lavagem fosse inferior a 0,3 mg por filtro, pelo menos em 3 filtros, o lote de filtros considerar-se-ia automaticamente validado, não sendo mais necessário proceder à lavagem dos mesmos nos ensaios posteriores. Esta validação permite uma economia de tempo de aproximadamente 7 horas na realização deste ensaio, uma vez que deixa de ser necessário colocar os filtros na estufa e levá-los a peso constante.

Este procedimento foi efectuado em três diferentes lotes de filtros, sendo que um desses lotes, de uma marca diferente da usual, não cumpriu os parâmetros de validação. Neste caso optou-se por utilizar estes filtros noutros ensaios em que não seja necessária esta rigidez de valores, como, por exemplo, na determinação dos sólidos dissolvidos totais.

A figura 1 representa a perda de massa de cada um dos lotes.

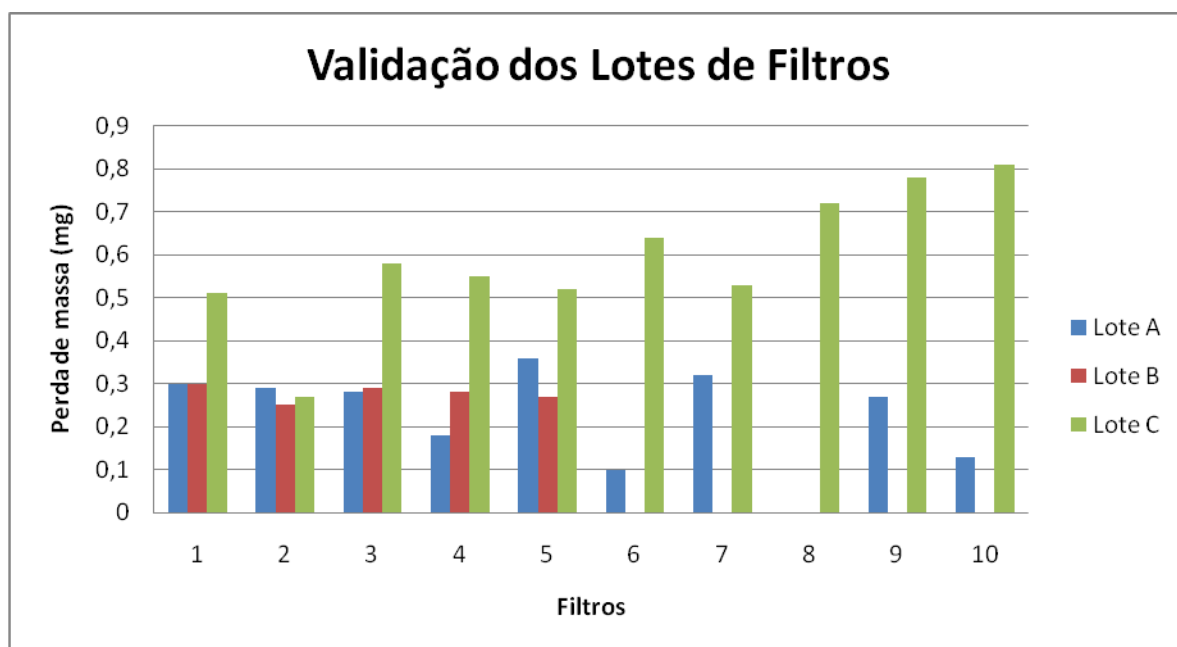


Figura 1 - Gráfico representativo da perda de massa na validação dos três diferentes lotes de filtros.

A rigidez de valores imposta pela norma Portuguesa torna esta validação num processo moroso, uma vez que os erros associados aos equipamentos utilizados, nomeadamente a

balança analítica, são superiores aos 0,3 mg exigidos para a perda de massa dos filtros. Este erro pode também estar relacionado com o facto de o filtro ser pesado dentro de um material de vidro próprio (pesa-filtros) que tem uma massa significativa. Neste caso, quanto maior é a massa total (pesa-filtros + filtros) maior é o erro da balança associado, logo maior é o erro associado a esta validação.

4.2 Definição do limite de quantificação para a determinação de SST

O limite de quantificação (LQ) é o valor mínimo que é possível obter na realização de qualquer método. Para se obter este valor foi necessário estudar uma gama de valores e verificar qual a que apresenta melhores resultados.

Este estudo teve início com o padrão de concentração de 3 mg/L, mas como os resultados não cumpriram as regras de validação inicialmente estipuladas, ou seja, o coeficiente de variação foi superior a 10%, o padrão foi alterado para uma concentração de 4 mg/L. Com este novo padrão também não se obtiveram resultados dentro do estipulado, pelo que se alterou para uma concentração de padrão de 5 mg/L. Com este novo padrão os resultados obtidos cumpriram os critérios para a validação, estabelecendo-se assim o limite de quantificação deste parâmetro. A tabela 2 ilustra o resultado deste estudo, nomeadamente o coeficiente de variação apresentado em percentagem, a média obtida com base nas amostras analisadas para cada concentração e o respectivo desvio padrão. No anexo 9 estão todos os registos tomados em consideração para esta determinação e quantificação.

Tabela 2 - Resumo da definição do limite de quantificação para a determinação de SST.

Concentração (mg/L)	Nº Ensaios	SST (média em mg/L)	SST (desvio padrão em mg/L)	CV (%)
3	21	2,6005	0,3158	12,14
4	11	4,0755	0,6108	14,99
5	18	4,6256	0,3356	7,25

4.3 Avaliação da precisão para a determinação de SST

Foi efectuado um estudo de precisão ao nível do limite de quantificação escolhido (padrão de 5 mg/L), assim como dos padrões de controlo com uma concentração de 25 mg/L e 50 mg/L. O resultado deste estudo foi concordante, uma vez que a precisão de todos os padrões apresentou um erro inferior a 10%, condição necessária à validação. A conclusão deste estudo pode ser observado através da tabela 3, que apresenta igualmente os valores

das médias das concentrações obtidas em todas as amostras efectuadas, assim como o respectivo desvio padrão. As tabelas com os resultados estão apresentadas no anexo 9.

Tabela 3 - Resumo da avaliação da precisão para os padrões de controlo na determinação de SST.

Concentração (mg/L)	Nº Ensaios	SST (média em mg/L)	SST (desvio padrão em mg/L)	CV (%)
5	18	4,6256	0,3356	7,25
25	11	24,3636	0,4296	1,76
50	11	48,7182	0,6096	1,25

4.4 Avaliação da exactidão para a determinação de SST

Foi também efectuado um estudo da exactidão para o método de determinação de SST para padrões de 5, 25 e 50 mg/L. Para que este estudo pudesse ser considerado válido o erro relativo teria de ser inferior a 10% para todos os padrões em estudo. Assim sendo, como se pode observar pela tabela 4, o estudo da exactidão foi validado, sendo que os registos estão apresentados no anexo 9.

Tabela 4 - Resumo da avaliação da exactidão para os padrões de controlo na determinação de SST.

Concentração (mg/L)	Nº Ensaios	Erro Relativo (%)
5	18	7,49
25	11	2,55
50	11	2,56

Foi efectuado também um estudo da recuperação dos padrões utilizados para a avaliação da precisão e exactidão. Com este estudo verificou-se que a recuperação dos padrões foi sempre muito boa (superior a 85%), sendo que quanto maior é a concentração do padrão, melhor é a recuperação obtida. A tabela 5 ilustra o valor da recuperação média de cada um dos padrões utilizados.

Tabela 5 - Resumo da avaliação da recuperação para os padrões de controlo na determinação de SST.

Concentração (mg/L)	Nº Ensaios	Recuperação Média (%)
5	18	92,51
25	11	97,45
50	11	97,44

4.5 Avaliação dos duplicados para a determinação de SDT

Para a determinação de SDT não é exigido o cálculo da precisão nem da exactidão do método, uma vez que não se utiliza um padrão específico que serviria de base para os cálculos. Desta forma, e com base no documento presente no *Standard Methods* ^[3], verifica-se que para a validação do método só é exigida a validação dos duplicados das amostras. Para esta determinação os duplicados têm de obedecer a uma variação máxima de 5% do valor da sua massa. Somente quando é verificada esta condição é que os duplicados poderão ser aceites, e por conseguinte a precisão do método verificada.

4.6 Definição da gama de trabalho na determinação de SDT

Como já foi colocado, para a validação do método de determinação de SDT só é necessário ter em consideração a verificação dos duplicados das amostras, no entanto, ao longo do estudo dos duplicados verificou-se que existe um volume mínimo de detecção de SDT, ou seja, consoante a quantidade de sólidos dissolvidos presente na amostra, existe um volume óptimo de amostra a processar, por exemplo, o volume mínimo para a análise de uma amostra da gama baixa, de concentração compreendida entre 50 e 100 mg/L, deverá ser de 500 ml.

A tabela 6 ilustra a relação estudada entre a gama, as concentrações e os volumes de amostra óptimos.

Tabela 6 - Relação entre concentração e volume de amostra para determinação de SDT.

Gama	Concentração (mg/L)	Volume Amostra (mL)
Baixa	≤ 50	1000
	Entre 50 e 100	500
Média	Entre 100 e 250	250
	Entre 250 e 500	100
	Entre 500 e 1000	100 ou 50
Alta	≥ 1000	50 ou 25

Desta forma validaram-se três diferentes gamas de trabalho, o que auxilia o trabalho futuro do laboratório devido às concentrações heterogêneas das amostras recebidas.

Como a realização de duplicados é o único controlo existente ao longo da sessão de trabalho torna-se importante efectuar pelo menos um duplicado das amostras, principalmente quando existe somente uma amostra para analisar.

Todos os valores obtidos ao longo do estudo foram registados nas folhas de registo interno que estão apresentadas no anexo 4 e 6.

4.7 Avaliação das incertezas na determinação de SST e SDT

O cálculo das incertezas de um método tem uma importância relevante, uma vez que nos indica o grau de dúvida inerente ao processo em causa.

Para ambos os métodos foi calculada a incerteza combinada, expandida e relativa e a incerteza associada à precisão do método de ensaio e às análises provenientes da avaliação externa da qualidade. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Resumo da avaliação das incertezas na determinação de SST e SDT.

Parâmetro	Incertezas Associadas (mg/L)				Incerteza (%)
	Precisão Método	Exactidão Método	Combinada	Expandida	Relativa
SST	0,0565	0,0920	0,0920	0,1840	18,40
SDT	0,0587	0,0204	0,0621	0,1242	12,42

A incerteza associada à precisão do método foi calculada com base nas amplitudes médias e respectivos erros relativos dos duplicados das amostras. A equação de cálculo consiste na razão entre a média dos erros relativos de cada duplicado e um factor que depende do número de duplicados obtidos de uma mesma amostra. Este factor está tabelado e, no caso dos ensaios efectuados, toma o valor de 1,128, uma vez que foram efectuados dois duplicados de uma mesma amostra. Caso se efectuassem três ensaios de uma mesma amostra o factor tomaria o valor de 1,693, conforme indicado no apêndice 8 do Guia da Nordteste. ^[14]

As incertezas apresentadas associadas à exactidão do método foram calculadas com base nas amostras enviadas pelas entidades avaliadoras externas ao laboratório, *Aquacheck* e *Relacre*, que fazem parte do programa de avaliação externa no qual o laboratório participa. Como foi mencionado anteriormente, o laboratório de química e toxicologia do INSA, I.P. é um dos participantes nestes programas de avaliação externa, cujo universo de participantes varia consoante o parâmetro a analisar. Para a avaliação de SDT o universo de participantes é superior a 35 laboratórios enquanto que para a avaliação de SST é superior a 110 laboratórios. Estas incertezas foram calculadas através do quadrado da razão entre o desvio padrão

calculado com base na recuperação das amostras e a raiz quadrada do número de ensaios inter-laboratoriais considerados. Este tipo de incertezas é normalmente tomado como a incerteza da exactidão do método, tal como também existe a incerteza associada à precisão do método. Estas incertezas são utilizadas posteriormente para o cálculo das restantes incertezas apresentadas na tabela 7.

A incerteza combinada traduz uma combinação entre a incerteza da precisão e a incerteza da exactidão e é calculada através da raiz quadrada da soma quadrática de cada uma das incertezas mencionadas (precisão e exactidão).

A incerteza expandida é calculada com base no valor da incerteza combinada e na quantidade de ensaios experimentais considerados para o cálculo. Como se utilizaram mais de 6 ensaios (já considerado um número significativo de ensaios) o valor da incerteza expandida é obtido multiplicando ao valor da incerteza combinada um factor de expansão cujo valor é 2. Este valor advém da consideração de um intervalo de confiança de 95%.

A incerteza relativa é expressa em termos percentuais com base no valor da incerteza expandida. Pode dizer-se que quanto menor for a incerteza relativa, melhor será a qualidade do método. Com o conhecimento desta incerteza é possível apresentar os resultados do teor de SST e SDT das amostras da forma ilustrada nas tabelas 8 e 9.

O cálculo das incertezas acima descritas, para ambos os métodos, está apresentado no anexo 10 e 11.

Tabela 8 - Apresentação dos resultados referentes ao teor de SST considerando as incertezas.

Resultado (mg/L)	±	Incerteza
20	±	4
200	±	37
600	±	110
800	±	147

Tabela 9 - Apresentação dos resultados referentes ao teor de SDT considerando as incertezas.

Resultado (mg/L)	±	Incerteza
20	±	2
200	±	25
600	±	75
800	±	99

4.8 Procedimentos Internos para a determinação de SST e SDT

No final de cada validação é necessária a elaboração de um procedimento interno que estabeleça os passos a seguir para a execução dos métodos, assim como todos os materiais e reagentes que deverão ser utilizados com a respectiva descrição de como deverão ser utilizados. Como tal, após a conclusão dos estudos considerados elementares para a validação destes métodos, foram elaborados procedimentos internos com base nos documentos apresentados no ponto 3.3 do capítulo 3 deste documento. O procedimento interno referente à determinação de SST está apresentado no anexo 12 e o procedimento interno referente à determinação de SDT está representado no anexo 13.

5 Conclusões

Do estudo efectuado pode-se concluir que a validação destes métodos foi de uma dificuldade e duração elevadas, uma vez que se trabalha sempre com grandezas na ordem dos miligramas, e qualquer erro, por mais pequeno que seja, afecta imediatamente o resultado final, tornando-o muitas vezes inviável de aceitação. Estes erros podem não estar exclusivamente relacionados com a técnica, mas também com erros associados aos equipamentos utilizados.

Os estudos de validação dos métodos para a determinação de SST e SDT encontram-se finalizados.

No método de determinação de SST o limite de quantificação foi estabelecido em 5 mg/L e os padrões de controlo em 25 e 50 mg/L. Para este método, tanto a exactidão quanto a precisão foram validadas, uma vez que se obteve um erro inferior a 10% e uma recuperação de padrões superior a 90%. A incerteza relativa calculada para este método ronda os 18%, e como tal aceitável.

No método de determinação de SDT a viabilidade foi analisada através de duplicados cuja variação de massas é inferior a 5% e foram estabelecidas três gamas de trabalho a serem utilizadas consoante a concentração de sólidos dissolvidos esperada em cada amostra. A incerteza relativa calculada para este método ronda os 12%, e como tal aceitável.

No final deste projecto o controlo interno associado à validação destes métodos ingressou na rotina laboratorial e a sua acreditação foi conseguida segundo a norma Portuguesa NP_EN_ISO/IEC 17025:2005. Neste momento estes são mais dois parâmetros que o laboratório tem acreditados, dando cumprimento à proposição inicial deste projecto no que se refere a estes métodos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

O objectivo inicialmente proposto, que se prende com a validação dos métodos para a acreditação da qualidade, foi cumprido integralmente, uma vez que neste momento ambos os métodos já se encontram validados e acreditados.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Além do trabalho inicialmente proposto foi efectuado um estudo económico relativo a cada um dos métodos, de forma a verificar a sua sustentabilidade económica e averiguar até que ponto compensa o investimento face ao número de amostras analisadas neste laboratório durante um ano civil.

Foi ainda iniciado o estudo para a validação do método da determinação de Azoto Kjeldahl em águas residuais.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Não existe qualquer tipo de limitação no desenvolvimento destes métodos. A única chamada de atenção prende-se com o lote de filtros a utilizar na determinação de sólidos suspensos totais. De forma a evitar que os filtros possam não ser validados, é de ter em consideração o pedido de caixas do mesmo lote, aquando da sua compra, uma vez que assim só será necessário efectuar uma única validação.

6.4 Apreciação final

O trabalho desenvolvido teve uma importância absolutamente relevante para a instituição, uma vez que a acreditação destes dois parâmetros veio aumentar a qualidade da mesma.

Todo o projecto decorreu com normalidade, tendo sido possível ainda efectuar um estudo económico que envolve os dois métodos apresentados e iniciar o processo de validação de um outro parâmetro (Azoto Kjeldahl).

Na minha opinião este projecto foi uma mais-valia para a instituição que viu, desta forma, acreditados mais dois parâmetros de relevância significativa.

Referências

- [1] - NP EN 872 2000 - Qualidade da Água - *Determinação dos sólidos em suspensão. Método por filtração com filtros de fibra de vidro.*
- [2] - EATON, Andrew D., «et al», *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater* - 21st edition, APHA, AWWA, WEF, 2005 - 2540B; pp 2-58.
- [3] - EATON, Andrew D., «et al», *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater* - 21st edition, APHA, AWWA, WEF, 2005 - 2540C; pp 2-57.
- [4] - NP EN 25663 1997 - Determinação do Azoto Kjeldahl. Método após mineralização com selénio (ISO 5663:1984)
- [5] - NP EN ISO/IEC 17025:2005 - Acreditação de laboratórios.
- [6] - IPAC, Guia para a quantificação da incerteza em ensaios químicos, <http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC007.pdf> (14-04-2009)
- [7] - RODIER, Jean, «et al», *L'Analyse de l'eau - eaux naturelles, eaux résiduaires e eau de mer* - 8^e édition, DUNOD, 1996 - A.8.2. pp.158.
- [8] - EATON, Andrew D., «et al», *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater* - 21nd edition, APHA, AWWA, WEF, 2005 - 4500 N_{org} A e B. pp. 4-130.
- [9] - Medeiros, G. Massa, “Análise de custos nos laboratórios de águas”, Workshop em águas para consumo humano - Gestão da qualidade e competitividade, Lisboa, 2007.
- [10] - Martin, G., *Le probleme de l'Azote dans les eaux* - 1^e édition, Technique & Documentation, 1979 - pp.6.
- [11] - QHQT-IM18 “Protocolo de Validação” - Documento interno do CQH - INSA Dr. Ricardo Jorge - delegação do Porto.
- [12] - Diário nº 99, Série II de 23 de Maio de 2006, aviso nº 6033/2006.
- [13] - Decreto-lei nº 236/98 - Lei da Qualidade da Água.
- [14] - Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H., Krysell, M., *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, 2nd edition, Nordtest Report, 2004.
- [15] - EURACHEM/CITAC Guide, *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, 2nd edition, 2000.

Anexo 1

Norma Portuguesa para a determinação de SST.

Página 1/6

Norma Portuguesa

NP
EN 872
2000

Qualidade da água
Determinação dos sólidos em suspensão
Método por filtração com filtros de fibra de vidro

Qualité de l'eau
Dosage des matières en suspension
Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre

Water quality
Determination of suspended solids
Method by filtration through glass fibre filters

Para efeitos académicos

ICS
13.060.60

DESCRITORES
Água; qualidade; poluição da água; efluentes (águas residuais); determinação do teor de sólidos; suspensões e químicas; análise e ensaio de águas; ensaios e análises químicas; filtração por vácuo; fibras de vidro; análise gravimétrica; condições de ensaio; equipamento para ensaio; definições

CORRESPONDÊNCIA
Versão Portuguesa da EN 872: 1996

HOMOLOGAÇÃO
Termo de Homologação N° 159/2000, de 2000-07-04

ELABORAÇÃO
CT 72 (DGA)

EDIÇÃO
Setembro de 2001

CÓDIGO DE PREÇO
X003

© IPQ reprodução proibida

Instituto Português da Qualidade

Rua António Gão, 2
PT - 2829-513 CAPARICA PORTUGAL
Tel. (+ 351) 21 294 81 00 E-mail: ipq@mail.ipq.pt
Fax. (+ 351) 21 294 81 01 URL: www.ipq.pt

[Assinatura]

NORMA EUROPEIA

EN 872

EUROPÄISCHE NORM

NORME EUROPÉENNE

EUROPEAN STANDARD

Fevereiro 1996

ICS: 13.060.40

Descritores: ensaios de águas, água, efluentes, águas residuais, qualidade, análise química, determinação, matéria em suspensão, filtração, filtro, fibra de vidro

Versão Portuguesa

Qualidade da água - Determinação dos sólidos em suspensão - Método por filtração com filtros de fibra de vidro

Wasserbeschaffenheit -
Bestimmung suspendierter
Feststoffe - Verfahren durch
Abtrennung mittels
Glasfaserfilter

Qualité de l'eau - Dosage des
matières en suspension -
Méthode par filtration sur filtre
en fibres de verre

Water quality - Determination
of suspended solids - Method
by filtration through glass fibre
filters

Para efeitos académicos

A presente Norma é a versão portuguesa da Norma Europeia EN 872:1996, e tem o mesmo estatuto que as versões oficiais. A tradução é da responsabilidade do Instituto Português da Qualidade.
Esta Norma Europeia foi ratificada pelo CEN em 1995-12-07.
Os membros do CEN são obrigados a submeter-se ao Regulamento Interno do CEN/CENELEC que define as condições de adopção desta Norma Europeia, como norma nacional, sem qualquer modificação.
Podem ser obtidas listas actualizadas e referências bibliográficas relativas às normas nacionais correspondentes junto do Secretariado Central ou de qualquer dos membros do CEN.
A presente Norma Europeia existe nas três versões oficiais (alemão, francês e inglês). Uma versão noutra língua, obtida pela tradução, sob responsabilidade de um membro do CEN, para a sua língua nacional, e notificada ao Secretariado Central, tem o mesmo estatuto que as versões oficiais.
Os membros do CEN são os organismos nacionais de normalização dos seguintes países: Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, Espanha, Finlândia, França, Grécia, Irlanda, Islândia, Itália, Luxemburgo, Noruega, Países Baixos, Portugal, Reino Unido, Suécia e Suíça.

CEN

Comité Européen de Normalization
Europäisches Komitee für Normung
Comité Européen de Normalisation
European Committee for Standardization

Secretariado Central: rue de Stassart 36, B-1050 Bruxelas

© 1996 Direitos de reprodução reservados aos membros do CEN

Ref. nº EN 872:1996 Pt

Para efeitos académicos

NP
EN 872
2000

p. 5 de 12

1 Campo de aplicação

A presente Norma descreve um método para a determinação dos sólidos em suspensão em águas naturais, águas residuais e efluentes por filtração com filtros de fibra de vidro. O limite inferior da determinação é de cerca de 2 mgL^{-1} . Não foi estabelecido o limite máximo da determinação.

As amostras de água nem sempre são estáveis o que significa que o conteúdo de sólidos em suspensão depende do tempo de armazenamento, do meio de transporte, do valor do pH e de outras circunstâncias. Os resultados obtidos com amostras instáveis deverão ser interpretados com precaução.

Os óleos sobrenadantes e outros líquidos orgânicos imiscíveis interferem na determinação (veja-se Anexo A).

As amostras contendo mais do que cerca de $1\,000 \text{ mgL}^{-1}$ de sólidos dissolvidos podem necessitar de tratamento especial (veja-se 8.6).

NOTA 1: O resultado da determinação depende, até certo ponto, do tipo de filtro utilizado (veja-se 5.2). Recomenda-se por isso que se especifique o tipo de filtro utilizado.

NOTA 2: A distribuição das dimensões das partículas em amostras diferentes pode variar grandemente. Por isso não há qualquer correlação entre os resultados obtidos com filtros de porosidade diferente e não pode existir qualquer factor que converta os resultados obtidos com diferentes tipos de filtros.

2 Referências normativas

A presente Norma incorpora, através de referências datadas ou não datadas, disposições de outras publicações. Estas referências normativas são citadas nos locais apropriados do texto e as publicações são listadas a seguir. Para as referências datadas, as emendas ou revisões subsequentes de quaisquer destas publicações, apenas se aplicam a esta norma quando incorporadas por emenda ou revisão. Para as referências não datadas aplica-se a última edição da publicação referida.

EN 25667-2:1993 Water Quality - Sampling - Part 2 : Guidance on sampling techniques (ISO 5667 - 2 :1991)

ISO 6107-2:1989 Water Quality - Vocabulary - Part 2

3 Definições

Para os efeitos da presente norma aplicam-se as seguintes definições:

3.1 Sólidos em suspensão

Sólidos removidos por filtração ou centrifugação em condições especificadas (veja-se 4.24.3 da ISO 6107-2:1989).

3.2 Sólidos dissolvidos

Substâncias remanescentes, após filtração e evaporação à secura, da amostra em condições especificadas (4.24.1 da ISO 6107 - 2 : 1989).

4 Resumo do processo

A amostra é filtrada através de um filtro de fibra de vidro, utilizando um equipamento de filtração sob pressão ou de vácuo. O filtro é em seguida seco a 105°C e a massa do resíduo retida no filtro é determinada por pesagem.

EN 872
2000

p. 6 de 12

Para efeitos académicos

5 Aparelhos

5.1 Equipamento para filtração sob pressão ou de vácuo, adequado aos filtros seleccionados (veja-se 5.2).

O equipamento para filtração com membrana pode, na maior parte dos casos, ser utilizado com outros tipos de filtros. A base que suporta o filtro necessita ter uma permeabilidade suficiente para permitir que a água passe livremente.

5.2 Filtros de fibra de vidro borossilicatado que não contenham ligantes. Os filtros devem ser circulares e de diâmetro apropriado para o equipamento de filtração (veja-se 5.1). A perda de massa no ensaio em branco deve ser inferior a 0,3 mg por filtro. De preferência a massa por unidade de área deve estar entre 50 gm^{-2} e 100 gm^{-2} .

Verifica-se a perda de massa durante a filtração procedendo-se de acordo com o descrito na secção 8, mas usando 150 mL de água destilada em vez da amostra. Verifica-se separadamente cada caixa ou lote. Utilizam-se três filtros seleccionados ao acaso para aumentar a sensibilidade do ensaio.

Os filtros são lavados individualmente ou em pequeno número (menos que 10), por filtração de 150 mL de água destilada e secando-os em seguida a 105°C, durante pelo menos 1 h.

Recomenda-se que a lavagem de grandes quantidades de filtros seja efectuada por imersão em água destilada durante várias horas. A água de lavagem é escorrida e os filtros secos a 105°C durante pelo menos 1 h, ou de preferência durante a noite, antes de serem utilizados.

As características de filtração dos filtros de fibra de vidro podem variar consoante o fabricante. No relatório de ensaio deve-se referir o tipo de filtro utilizado e o respectivo fabricante (veja-se secção 10).

5.3 Estufa de secagem, cuja temperatura pode ser mantida a 105°C $\pm$ 2°C.

5.4 Balança analítica, com uma precisão de pelo menos 0,1 mg.

5.5 Suporte de secagem constituído por material apropriado para colocar os filtros na estufa de secagem (veja-se 5.3).

6 Reagentes

6.1 Suspensão de referência de celulose microcristalina a 500 mgL^{-1}

Pesam-se 0,500 g de celulose microcristalina ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, do tipo usado em cromatografia de camada fina (CCF) ou equivalente, seca em estufa, e transfere-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada. Agita-se bem a suspensão antes da sua utilização. A suspensão pode ser armazenada durante pelo menos três meses.

NOTA: O teor de matéria seca da celulose microcristalina pode ser determinado separadamente por secagem de uma amostra em estufa a 105°C $\pm$ 2°C.

Para efeitos académicos

NP
EN 872
2000

p. 7 de 12

6.2 Suspensão de referência, $\rho = 50 \text{ mg L}^{-1}$

Agita-se a suspensão de referência (veja-se 6.1) até que esteja homogeneizada. Mede-se de imediato $100 \text{ mL} \pm 1 \text{ mL}$ com um balão volumétrico de 100 mL. Transfere-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL e completa-se o volume com água destilada. Agita-se bem a suspensão antes da sua utilização. Prepara-se diariamente esta suspensão.

7 Amostragem e manuseamento das amostras

As amostras são obtidas de acordo com procedimentos de amostragem apropriados, como a NP EN 25667-2. As amostras devem de preferência ser recolhidas em frascos de material transparente. Deve-se evitar encher completamente os frascos a fim de permitir uma mistura eficaz quando da agitação do frasco.

Analisa-se as amostras para a determinação dos sólidos em suspensão o mais cedo possível após a amostragem, de preferência dentro de 4 h. Armazenam-se as amostras, que não podem ser analisadas dentro de 4 h, ao abrigo da luz, a uma temperatura inferior a 8°C , mas sem as congelar. Os resultados obtidos com amostras armazenadas durante mais de 24 h devem ser interpretados com precaução. As amostras para a determinação de sólidos em suspensão não devem ser conservadas com aditivos.

Se o período de tempo entre a amostragem e a análise exceder 4 h, isto deve ser referido no relatório bem como as condições de armazenamento.

8 Técnica

8.1 Espera-se que as amostras atinjam a temperatura ambiente.

8.2 Os filtros a utilizar devem satisfazer a condição de não sofrer uma perda de massa superior a 0,3 mg por filtro.

8.3 Espera-se que o filtro atinja, junto da balança, o equilíbrio com a humidade do ar e pesa-se com uma precisão de 0,1 mg (veja-se 5.4). Devem-se evitar contaminações do filtro por poeiras utilizando, por exemplo, um exsiccador.

8.4 Coloca-se o filtro, com a face lisa para baixo, no funil do equipamento de filtração (veja-se 5.1) e liga-se o aparelho a um dispositivo de pressão ou de vácuo.

ATENÇÃO: Se o recipiente de vidro estiver danificado, a aplicação de pressão ou de vácuo pode provocar implosões perigosas. Devem ser observadas as devidas precauções de segurança.

8.5 Agita-se vigorosamente o frasco da amostra e transfere-se imediatamente, e de uma só vez, um volume adequado de amostra para uma proveta.

Se o frasco que contém a amostra estiver completamente cheio, agita-se transferindo o seu conteúdo, várias vezes, entre os dois frascos. O segundo frasco deve estar seco e livre de contaminantes.

Selecciona-se o volume de amostra de forma que o resíduo seco no filtro se situe dentro da gama ótima da determinação, e que é entre 5 mg e 50 mg. Contudo, devem-se evitar volumes de amostra superiores a 1 L. O resultado, para que seja válido, deve ser obtido a partir de um resíduo seco de pelo menos 2 mg. Mede-se o volume de amostra com uma precisão igual ou superior a 2%. Os volumes de amostra inferiores a 25 mL devem ser determinados por pesagem.

NP
EN 872
2000

p. 8 de 12

Para efeitos académicos

8.6 Filtra-se a amostra e lava-se a proveta com cerca de 20 mL de água destilada e utilize esta porção para lavar o filtro. Lavam-se as paredes internas do funil com outro volume de 20 mL de água destilada.

Se a amostra contiver mais de 1000 mgL⁻¹ de sólidos dissolvidos, repete-se a lavagem do filtro com 3 volumes de 50 mL de água destilada. Deve-se ter o cuidado de lavar o aro do filtro.

NOTA: A filtração efectua-se geralmente em menos de 1 min. Alguns tipos de águas contêm substâncias que bloqueiam os poros do filtro e reduzem o seu diâmetro. Isto aumenta o tempo de filtração e os resultados podem ser função do volume de amostra. Se se observar a colmatação do filtro, deve-se repetir a determinação com volumes menores. Neste caso os resultados devem ser interpretados com precaução.

Desliga-se a pressão ou o vácuo, quando o filtro estiver quase seco. Remove-se cuidadosamente do funil com uma pinça de pontas planas. Se necessário o filtro pode ser dobrado. Coloca-se o filtro sobre o suporte de secagem (veja-se 5.5) e seca-se na estufa (veja-se 5.3) a 105°C ± 2°C durante 1 h a 2 h. Retira-se o filtro da estufa e espera-se que atinja o equilíbrio térmico, junto da balança, e pesa-se como anteriormente.

9 Ensaio de controlo

Repete-se a técnica (veja-se secção 8) usando como amostra 200 mL da suspensão de referência (veja-se 6.2). A recuperação deve-se situar entre 90% e 110%.

10 Cálculo e resultados

10.1 Calcula-se o teor de sólidos em suspensão a partir da expressão:

$$\rho = \frac{1000 \times (b - a)}{V}$$

onde:

ρ é o teor de sólidos em suspensão, em miligramas por litro;

b é a massa do filtro após a filtração, em miligramas;

a é a massa do filtro antes da filtração, em miligramas;

V é o volume de amostra, em mililitros. Se a amostra tiver sido pesada, considere 1 g como equivalente a 1 mL.

10.2 Os resultados inferiores a 2 mgL⁻¹ são expressos como "inferior a 2 mgL⁻¹" e os outros resultados são expressos em miligramas por litro com dois algarismos significativos.

O relatório do ensaio deve incluir a referência a esta norma e as indicações seguintes:

a) data e local de realização do ensaio;

b) identificação da amostra analisada;

c) fabricante e tipo de filtro utilizado;

d) resultado;

e) qualquer alteração à técnica (veja-se secção 8) descrita nesta norma ou quaisquer outras circunstâncias que possam ter afectado os resultados, como por exemplo a colmatação dos filtros (veja-se a nota de 8.6) e o tempo de armazenamento antes da análise.

Documento normativo para a determinação de SST.

Página 1/1

2-58

PHYSICAL & AGGREGATE PROPERTIES (2000)

2540 D. Total Suspended Solids Dried at 103–105°C

1. General Discussion

a. Principle: A well-mixed sample is filtered through a weighed standard glass-fiber filter and the residue retained on the filter is dried to a constant weight at 103 to 105°C. The increase in weight of the filter represents the total suspended solids. If the suspended material clogs the filter and prolongs filtration, it may be necessary to increase the diameter of the filter or decrease the sample volume. To obtain an estimate of total suspended solids, calculate the difference between total dissolved solids and total solids.

b. Interferences: See 2540A.2 and 2540B.1. Exclude large floating particles or submerged agglomerates of nonhomogeneous materials from the sample if it is determined that their inclusion is not representative. Because excessive residue on the filter may form a water-entrapping crust, limit the sample size to that yielding no more than 200 mg residue. For samples high in dissolved solids thoroughly wash the filter to ensure removal of dissolved material. Prolonged filtration times resulting from filter clogging may produce high results owing to increased colloidal materials captured on the clogged filter.

2. Apparatus

Apparatus listed in Sections 2540B.2 and 2540C.2 is required, except for evaporating dishes, steam bath, and 180°C drying oven. In addition:

Aluminum weighing dishes.

3. Procedure

a. Preparation of glass-fiber filter disk: If pre-prepared glass fiber filter disks are used, eliminate this step. Insert disk with wrinkled side up in filtration apparatus. Apply vacuum and wash disk with three successive 20-mL portions of reagent-grade water. Continue suction to remove all traces of water, turn vacuum off, and discard washings. Remove filter from filtration apparatus and transfer to an inert aluminum weighing dish. If a Gooch crucible is used, remove crucible and filter combination. Dry in an oven at 103 to 105°C for 1 h. If volatile solids are to be measured, ignite at 550°C for 15 min in a muffle furnace. Cool in desiccator to balance temperature and weigh. Repeat cycle of drying or igniting, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until weight change is less than 4% of the previous weighing or 0.5 mg, whichever is less. Store in desiccator until needed.

b. Selection of filter and sample sizes: Choose sample volume to yield between 2.5 and 200 mg dried residue. If volume filtered fails to meet minimum yield, increase sample volume up to 1 L. If complete filtration takes more than 10 min, increase filter diameter or decrease sample volume.

c. Sample analysis: Assemble filtering apparatus and filter and begin suction. Wet filter with a small volume of reagent-grade water to seat it. Stir sample with a magnetic stirrer at a speed to shear larger particles, if practical, to obtain a more uniform (preferably homogeneous) particle size. Centrifugal force may separate particles by size and density, resulting in poor precision when point of sample withdrawal is varied. While stirring, pipet a measured vol-

ume onto the seated glass-fiber filter. For homogeneous samples, pipet from the approximate midpoint of container but not in vortex. Choose a point both middepth and midway between wall and vortex. Wash filter with three successive 10-mL volumes of reagent-grade water, allowing complete drainage between washings, and continue suction for about 3 min after filtration is complete. Samples with high dissolved solids may require additional washings. Carefully remove filter from filtration apparatus and transfer to an aluminum weighing dish as a support. Alternatively, remove the crucible and filter combination from the crucible adapter if a Gooch crucible is used. Dry for at least 1 h at 103 to 105°C in an oven, cool in a desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat the cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until the weight change is less than 4% of the previous weight or 0.5 mg, whichever is less. Analyze at least 10% of all samples in duplicate. Duplicate determinations should agree within 5% of their average weight. If volatile solids are to be determined, treat the residue according to 2540E.

4. Calculation

$$\text{mg total suspended solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

A = weight of filter + dried residue, mg, and
B = weight of filter, mg.

5. Precision

The standard deviation was 5.2 mg/L (coefficient of variation 33%) at 15 mg/L, 24 mg/L (10%) at 242 mg/L, and 13 mg/L (0.76%) at 1707 mg/L in studies by two analysts of four sets of 10 determinations each.

Single-laboratory duplicate analyses of 50 samples of water and wastewater were made with a standard deviation of differences of 2.8 mg/L.

6. Bibliography

- DEGEN, J. & F.E. NUSSBERGER. 1956. Notes on the determination of suspended solids. *Sewage Ind. Wastes* 28:237.
- CHAMIN, G., E.H. CHOW, R.B. ALEXANDER & J. POWERS. 1958. Use of glass fiber filter medium in the suspended solids determination. *Sewage Ind. Wastes* 30:1062.
- NUSBAUM, I. 1958. New method for determination of suspended solids. *Sewage Ind. Wastes* 30:1066.
- SMITH, A.L. & A.E. GREENBERG. 1963. Evaluation of methods for determining suspended solids in wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 35:940.
- WYCKOFF, B.M. 1964. Rapid solids determination using glass fiber filters. *Water Sewage Works* 111:277.
- NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. 1975. A Preliminary Review of Analytical Methods for the Determination of Suspended Solids in Paper Industry Effluents for Compliance with EPA-NPDES Permit Terms. Spec. Rep. No. 75-01. National Council of the Paper Industry for Air & Stream Improvement, New York, N.Y.
- NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. 1977. A Study of the Effect of Alternate Procedures on

Para efeitos académicos

Anexo 2

Documento normativo para a determinação de SDT.

Página 1/1

SOLIDS (2540)/Total Dissolved Solids Dried at 180°C
2-57

2540 C. Total Dissolved Solids Dried at 180°C

1. General Discussion

a. Principle: A well-mixed sample is filtered through a standard glass fiber filter, and the filtrate is evaporated to dryness in a weighed dish and dried to constant weight at 180°C. The increase in dish weight represents the total dissolved solids. This procedure may be used for drying at other temperatures.

The results may not agree with the theoretical value for solids calculated from chemical analysis of sample (see above). Approximate methods for correlating chemical analysis with dissolved solids are available.¹ The filtrate from the total suspended solids determination (Section 2540D) may be used for determination of total dissolved solids.

b. Interferences: See 2540A.2 and 2540B.1. Highly mineralized waters with a considerable calcium, magnesium, chloride, and/or sulfate content may be hygroscopic and require prolonged drying, proper desiccation, and rapid weighing. Samples high in bicarbonate require careful and possibly prolonged drying at 180°C to insure complete conversion of bicarbonate to carbonate. Because excessive residue in the dish may form a water-trapping crust, limit sample to no more than 200 mg residue.
2. Apparatus

Apparatus listed in 2540B.2a-h is required, and in addition:

*a. Glass-fiber filter disks** without organic binder.

b. Filtration apparatus: One of the following, suitable for the filter disk selected:

 - 1) Membrane filter funnel.
 - 2) Gooch crucible, 25-mL to 40-mL capacity, with Gooch crucible adapter.
 - 3) Filtration apparatus with reservoir and coarse (40- to 60-μm) fritted disk as filter support.[†]

c. Suction flask, of sufficient capacity for sample size selected.

d. Drying oven, for operation at 180 ± 2°C.
3. Procedure

a. Preparation of glass-fiber filter disk: If pre-prepared glass fiber filter disks are used, eliminate this step. Insert disk with wrinkled side up into filtration apparatus. Apply vacuum and wash disk with three successive 20-mL volumes of reagent-grade water. Continue suction to remove all traces of water. Discard washings.

b. Preparation of evaporating dish: If volatile solids are to be measured, ignite cleaned evaporating dish at 550°C for 1 h in a muffle furnace. If only total dissolved solids are to be measured, heat clean dish to 180 ± 2°C for 1 h in an oven. Store in desiccator until needed. Weigh immediately before use.

c. Selection of filter and sample sizes: Choose sample volume to yield between 2.5 and 200 mg dried residue. If more than 10
4. Calculation

min are required to complete filtration, increase filter size or decrease sample volume.

d. Sample analysis: Stir sample with a magnetic stirrer and pipet a measured volume onto a glass-fiber filter with applied vacuum. Wash with three successive 10-mL volumes of reagent-grade water, allowing complete drainage between washings, and continue suction for about 3 min after filtration is complete. Transfer total filtrate (with washings) to a weighed evaporating dish and evaporate to dryness on a steam bath or in a drying oven. If necessary, add successive portions to the same dish after evaporation. Dry evaporated sample for at least 1 h in an oven at 180 ± 2°C, cool in a desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat drying cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until weight change is less than 4% of previous weight or 0.5 mg, whichever is less. Analyze at least 10% of all samples in duplicate. Duplicate determinations should agree within 5% of their average weight. If volatile solids are to be determined, follow procedure in 2540E.

$$\text{mg total dissolved solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

A = weight of dried residue + dish, mg, and

B = weight of dish, mg.
5. Precision

Single-laboratory analyses of 77 samples of a known of 293 mg/L were made with a standard deviation of differences of 21.20 mg/L.
6. Reference
 1. SOKOLOFF, V.P. 1933. Water of crystallization in total solids of water analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:336.
7. Bibliography

HOWARD, C.S. 1933. Determination of total dissolved solids in water analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:4.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. 1974. Methods for Collection and Analysis of Water Samples for Dissolved Minerals and Gases. Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Chap. A1. U.S. Geological Surv., Washington, D.C.

* Whatman grade 934AH; Gelman type A/E; Millipore type AP40; E-D Scientific Specialties grade 161; Environmental Express Pro Weigh; or other products that give demonstrably equivalent results. Practical filter diameters are 2.2 to 12.5 cm.

† Gelman No. 4201 or equivalent.

Para efeitos académicos

Folha interna com o registo dos valores das amostras na determinação de SDT.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas Registo de Amostras

Parâmetro: SDT

Temp. (°C): 180°

Data	nº	Amostra	Tara (g)	Tara (g)	Tara (g)	Tara (g)	Massa SDT (g)	Data / Rubricar
7/8/08	6	Vidago	59,97351	59,97749	59,97751	—	1728,1	7/8/08 RS
7/8/08	13	Podras	68,7612	68,7593	68,7603	—	1823,0	7/8/08 RS
7/8/08	7	Podras	69,6258	69,6225	69,6239	—	1791,0	7/8/08 RS
7/8/08	12	Vidago	73,9672	73,9640	73,9650	—	1784,0	7/8/08 RS
7/8/08	11	Fraise	74,8022	74,7979	74,8023	—	1960	8/8/08 RS
7/8/08	5	Fraise	73,8233	73,8265	73,8270	—	1990	8/8/08 RS
7/8/08	8	Caranulo	59,96270	59,96215	59,96277	—	45,8	8/8/08 RS
7/8/08	3	Caranulo	66,3128	66,3128	—	—	6,8	8/8/08 RS
7/8/08	10	Enan	77,8525	77,8553	—	—	301,2	8/8/08 RS
7/8/08	9	Enan	61,8461	61,8493	—	—	304,8	8/8/08 RS
8/8/08	1	Podras	70,9175	70,9175	—	—	1759	12/8/08 RS
8/8/08	2	Podras	65,9900	65,9900	—	—	1762	12/8/08 RS
8/8/08	4	Podras	74,6275	74,6271	74,6279	—	1726	12/8/08 RS
8/8/08	14	Podras	54,76778	54,76672	54,7685	—	1787	12/8/08 RS
12/8/08	16	Domipue	85,5764	85,5757	85,5757	—	282,8	13/8/08 RS
12/8/08	15	Domipue	65,6598	65,6569	65,6574	—	230,4	13/8/08 RS
12/8/08	18	Caraculhuos	71,1981	71,1960	71,1974	—	139,8	13/8/08 RS
12/8/08	17	Caraculhuos	73,3250	73,3240	73,3245	—	132,4	13/8/08 RS

Anexo 5

Folha de cálculo criada para o registo do LQ na determinação de SST.

Resultados SST.xls [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

Sólidos Suspensos Totais														
Data	Amostra	Nº	Tara (g)	Vol (ml)	Massa (g)		Verificação	Massa (g)	Verificação	Massa (g)	Verificação	Final (g)	SST (mg/L)	Validação
					1	2		3		4				
17-06-2008	Padrão 5	P	20,14703	1000	20,15139	20,15155	20,15139		Pesar		0	20,15139	4,36	KO
17-06-2008	Padrão 5	F	20,02895	1000	20,03411	20,03424	20,03411		Pesar		0	20,03411	5,16	OK
17-06-2008	Padrão 5	M	22,22504	1000	22,22998	22,2299	Pesar	22,23021	22,2299	Pesar		22,22990	4,86	OK
17-06-2008	Padrão 5	O	19,73903	1000	19,74387	19,74404	19,74387		Pesar		0	19,74387	4,84	OK
17-06-2008	Padrão 5	N	19,76882	1000	19,77343	19,77331	Pesar	19,77359	19,77331	Pesar		19,77331	4,49	OK
17-06-2008	Padrão 5	I	19,72619	1000	19,73097	19,73117	19,73097		Pesar		0	19,73097	4,78	OK
17-06-2008	Padrão 5	J	19,90634	1000	19,91111	19,91118	19,91111		Pesar		0	19,91111	4,77	OK
17-06-2008	Padrão 5	B	22,30143	1000	22,30628	22,3063	22,30628		Pesar		0	22,30628	4,85	OK
17-06-2008	Padrão 5	H	22,09216	1000	22,09731	22,09741	22,09731		Pesar		0	22,09731	5,15	OK
17-06-2008	Padrão 5	12	25,16960	1000	25,17457	25,1747	25,17457		Pesar		0	25,17457	4,97	OK
17-06-2008	Padrão 5	28	28,15302	1000	28,15751	28,15773	28,15751		Pesar		0	28,15751	4,49	OK
17-06-2008	Padrão 5	6	44,55688	1000	44,56136	44,56154	44,56136		Pesar		0	44,56136	4,48	OK
23-06-2008	Padrão 5	M	22,22488	1000	22,22893	22,22893	22,22893		Pesar		0	22,22893	4,05	KO
23-06-2008	Padrão 5	N	19,76793	1000	19,77252	19,77231	Pesar	19,77223	Pesar	19,77260	19,77223	19,77223	4,30	KO
23-06-2008	Padrão 5	P	20,14590	1000	20,15037	20,15022	Pesar	20,15025	20,15022	Pesar		20,15022	4,32	KO
23-06-2008	Padrão 5	H	22,09232	1000	22,09678	22,09668	Pesar	22,09659	Pesar	22,09682	22,09659	22,09659	4,27	KO

Resultados SST.xls [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

BaseInserirEsquema de PáginaFórmulasDadosReverVer

Colar

Arial10

Moldar Texto

Geral

Formatação Condicional

Formatar como Tabela

Estilos de Célula

Inserir

Eliminar

Formatar

Ordonar e Filtrar

Área de Transferência

Alinhamento

Número

Estilos

Células

Er

A1

fx

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1															
2	Sólidos Suspensos Totais														
3															
4	Data	Amostra	Nº	Tara (g)	Vol (ml)	Massa (g)		Verificação	Massa (g)	Verificação	Massa (g)	Verificação	Final (g)	SST (mg/L)	
5						1	2		3		4				
6	12-08-2008	5742	1	41,20720	250	41,20733	41,20725	Pesar	41,20763	41,20725		Pesar	41,20725	0,20	
7								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
8								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
9								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
10								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
11								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
12								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
13								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
14								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
15								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
16								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
17								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
18								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
19								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	
20								0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	

Pronto

Padrão 10 mg/L

Padrão 25 mg/L

Padrão 50 mg/L

Padrão 100 mg/L

Padrão 250 mg/L

Padrão 500 mg/L

Amostras

100%

Anexo 6

Folha de cálculo criada para o registo de amostras de SDT.

Resultados SDT.xls [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

Base	Inserir	Esquema de Página	Fórmulas	Dados	Rever	Ver
Colar	Arial 10		Moldar Texto		Geral	
	Tipo de Letra		Alinhamento		Número	
Área de Transferência					Formatação Condicional	
					Formatar como Tabela	
					Estilos de Célula	
					Inserir	
					Eliminar	
					Formatar	
					Células	
					Ordenar e Filtrar	
					Edição	

A63

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Sólidos Dissolvidos Totais															
2																
3																
4	Data	Amostra	Nº	Tara (g)	Vol (ml)	Massa (g)		Verificação	Massa (g)	Verificação	Massa (g)	Verificação	Final (g)	SDT (mg/L)	# Duplicados (%)	
5						1	2		3		4					
6	07-08-2008	Vidago	6	59.80478	100	59.97851	59.97749	Pesar	59.97759	59.97749		Pesar	59.97749	1727.1	3,19	OK
7	07-08-2008	Vidago	12	73.78560	100	73.96720	73.96400	Pesar	73.96500	73.96400		Pesar	73.96400	1784		
8	07-08-2008	Pedras	7	69.44340	100	69.62580	69.62250	Pesar	69.62390	69.62250		Pesar	69.62250	1791	1,76	OK
9	07-08-2008	Pedras	13	68.57700	100	68.76120	68.75930	Pesar	68.76030	68.75930		Pesar	68.75930	1823		
10	07-08-2008	Frise	5	73.62750	100	73.82880	73.82650	Pesar	73.82900	73.82650		Pesar	73.82650	1990	1,53	OK
11	07-08-2008	Frise	11	74.60190	100	74.80220	74.79790	Pesar	74.80230	74.79790		Pesar	74.79790	1960		
12	07-08-2008	Evian	9	61.77310	250	61.84610	61.84930	61.84610		Pesar		0.00000	61.84610	292	1,39	OK
13	07-08-2008	Evian	10	77.78050	250	77.85250	77.85580	77.85250		Pesar		0.00000	77.85250	288		
14	07-08-2008	Caramulo	3	66.81110	250	66.81280	66.81280	66.81280		Pesar		0.00000	66.81280	6.8	85,15	KO
15	07-08-2008	Caramulo	8	59.95070	250	59.96270	59.96215	59.96277	59.96277	59.96215		Pesar	59.96215	45.8		
16	08-08-2008	Pedras	1	70.74210	100	70.91750	70.91750	70.91750		Pesar		0.00000	70.91750	1754	0,45	OK
17	08-08-2008	Pedras	2	65.81380	100	65.99000	65.99000	65.99000		Pesar		0.00000	65.99000	1762		
18	08-08-2008	Pedras	4	74.45450	100	74.62750	74.62710	Pesar	74.62790	74.62710		Pesar	74.62710	1726	3,41	OK
19	08-08-2008	Pedras	14	54.58802	100	54.76778	54.76672	Pesar	54.76685	54.76672		Pesar	54.76672	1787		
20	12-08-2008	Carvalhelhos	18	71.16330	250	71.19810	71.19600	Pesar	71.19740	71.19600		Pesar	71.19600	130.8	1,21	OK
	Amostras															

Pronto

100%

Resultados SDT.xls [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
55	26-08-2008	Vimeiro		100			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
56	26-08-2008	Vimeiro		100			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
57	27-08-2008	Luso		250			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
58	27-08-2008	Luso		250			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
59	27-08-2008	Vitalis		500			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
60	27-08-2008	Vitalis		500			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
61	28-08-2008	Luso		1000			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
62	28-08-2008	Vitalis		1000			0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	0	#DIV/0!	#DIV/0!
63							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
64							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
65							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
66							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
67							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
68							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
69							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
70							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
71							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
72							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
73							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
74							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
75							0.00000		0.00000		0.00000	0.00000	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

Folha interna de validação dos filtros Whatman - Lote F1670873, na determinação de SST.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas Registo/ Verificação do lote dos filtros

Marca	Whatman
Modelo	934 - AH
Referência/Lote	F1670873
Diâmetro	55 mm
Data Abertura	14/ Maio /08

Data	Pesa-Filtro nº	Tara s/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Perda massa (mg)	Data/ Rubrica
5/5/08	8	43,41980	43,41950	43,41950	43,41964	—	0,30	5/5/08
26/5/08	I	19,73010	19,72987	19,72981	19,72982	—	0,29	27/5/08
26/5/08	J	19,90622	19,90594	19,90610	—	—	0,28	27/5/08
26/5/08	K	20,02326	20,02303	20,02323	—	—	0,18	26/5/08
26/5/08	L	19,73970	19,73934	19,73958	—	—	0,36	26/5/08
26/5/08	M	19,75056	19,75046	19,75043	—	—	0,10	26/5/08
26/5/08	N	19,76660	19,76668	19,76637	—	—	0,32	26/5/08
26/5/08	O	22,30017	22,30029	22,30017	22,30028	—	0,20	27/5/08
26/5/08	26	28,48306	28,48279	28,48284	—	—	0,27	26/5/08
26/5/08	12	25,17081	25,17079	25,17068	25,17057	—	0,13	27/5/08

Folha interna de validação dos filtros Whatman - Lote J11374650, na determinação de SST.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas Registo/ Verificação do lote dos filtros

Marca	whatman
Modelo	934 - 414
Referência/Lote	J11374650
Diâmetro	55mm
Data Abertura	30/7/08

Data	Pesa-Filtro nº	Tara s/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Perda massa (mg)	Data/ Rubrica
30/7/08	11	25,08054	25,08024	25,08024 ✓	—	—	0,3	31/7/08
30/7/08	4	26,42503	26,42478	26,42481 ✓	—	—	0,25	31/7/08
30/7/08	16	25,34349	25,34820	25,34821 ✓	—	—	0,29	31/7/08
30/7/08	I	19,73260	19,73232	19,73234 ✓	—	—	0,28	31/7/08
30/7/08	N	19,77094	19,77083	19,77067 ✓	19,77083 ✓	—	0,27	11/8/08

Folha interna de validação dos filtros Macherey-Nagel - Lote 4160047/080306, na determinação de SST.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas Registo/ Verificação do lote dos filtros

Marca	Macherey - Nagel
Modelo	DN GF - 6
Referência/Lote	4160047 / 080306
Diâmetro	47 mm
Data Abertura	6/8/08

Data	Pesa-Filtro nº	Tara s/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Tara c/ lavagem (g)	Perda massa (mg)	Data/ Rubrica
6/8/08	H	22,0570	22,05649	22,05649	—	—	0,51	7/8/08 FS
6/8/08	J	19,87030	19,87003	19,87007	—	—	0,27	7/8/08 FS
6/8/08	F	19,99333	19,99330	19,99340	—	—	0,58	7/8/08 FS
6/8/08	N	19,73215	19,73160	19,73170	—	—	0,55	7/8/08 FS
6/8/08	B	22,26501	22,26449	22,26460	—	—	0,52	7/8/08 FS
6/8/08	D	22,18889	22,18829	22,18845	22,18830	—	0,64	8/8/08 FS
6/8/08	O	19,70344	19,70291	19,70305	—	—	0,53	7/8/08 FS
6/8/08	P	20,11259	20,11187	20,11214	—	—	0,72	7/8/08 FS
6/8/08	12	25,13561	25,13493	25,13483	25,13491	—	0,78	8/8/08 FS
6/8/08	5	25,02837	25,02757	25,02736	25,02757	—	0,81	8/8/08 FS

Anexo 8

Folha interna criada para o registo dos valores para determinação do limite de quantificação na determinação de SST.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas

Determinação do LQ e Registo de Padrões de SST

Conc. Padrão (mg/L)	Massa Pesada (g)	Pesa-Filtro nº	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Tara (g)	Resultado (mg)	Datar/Rubricar
3	0,00303	11	19,76425	19,76926 [✓]	—	—	19,76137	2,88	14/4/08
3	0,00300	28	28,16512	28,16514 [✓]	—	—	28,16241	2,71	14/4/08
3	0,00301	1	19,91824	19,91834 [✓]	—	—	19,91617	2,07	14/4/08
3	0,00302	0	19,75174	19,75175 [✓]	—	—	19,74936	2,38	14/4/08
3	0,00301	2	20,16113	20,16115 [✓]	—	—	20,15874	2,39	14/4/08
3	0,00302	11	22,10382	22,10408 [✓]	—	—	22,10215	1,67	14/4/08
3	0,00300	3	22,31138	22,31139 [✓]	—	—	22,30900	2,38	14/4/08
3	0,00299	1	20,04077	20,04091 [✓]	—	—	20,03782	2,95	14/4/08
3	0,00302	11	19,77661	19,77870 [✓]	—	—	19,77600	2,61	14/4/08
3	0,00302	1	19,74202	19,74219 [✓]	—	—	19,73936	2,66	14/4/08
3	0,00299	3	22,30308	22,30353 [✓]	—	—	22,30064	2,64	6/5/08
3	0,00299	1	20,04350	20,04324 [✓]	20,04343 [✓]	—	20,04041	2,83	6/5/08
4	0,00399	12	25,17497	25,17443 [✓]	25,17460 [✓]	—	25,17008	3,75	9/6/08
4	0,00399	6	44,56083	44,55994 [✓]	44,56066 [✓]	—	44,55630	3,64	9/6/08

Folha interna criada para o registo dos valores para determinação do limite de quantificação na determinação de SST.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas Determinação do LQ e Registo de Padrões de SST

Conc. Padrão (mg/L)	Massa Pesada (g)	Pesa-Filtro nº	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Tara (g)	Resultado (mg/L)	Data/Rubricar
3	0,00301	H	22,10654	22,10656	—	—	22,10370	3,64 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00299	I	19,74507	19,74508	—	—	19,74237	2,70 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00300	J	19,92075	19,92071	19,92087	—	19,91779	2,92 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00298	M	19,76562	19,76565	—	—	19,76317	2,45 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00301	N	19,78224	19,78224	—	—	19,78945	2,79 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00298	O	19,75403	19,75384	19,75396	—	19,75085	2,98 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00302	P	20,16230	20,16225	20,16238	—	20,15947	2,39 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00300	12	25,18300	25,18305	—	—	25,18026	2,74 mg/L	6/5/08 RS
3	0,00300	26	28,49609	28,49608	28,49613	—	28,49326	2,82 mg/L	6/5/08 RS
4	0,00400	I	19,73418	19,73375	19,73416	—	19,72931	4,14	9/6/08 RS
4	0,00400	J	19,91010	19,90970	19,91005	—	19,90594	3,76	9/6/08 RS
4	0,00400	F	20,03197	20,03113	20,03136	—	20,02808	3,05	9/6/08 RS
4	0,00401	O	19,74353	19,74333	19,74357	—	19,73934	3,79	9/6/08 RS
4	0,00400	10	46,43351	46,43346	46,43371	—	46,42874	4,12	9/6/08 RS
4	0,00400	N	19,77088	19,77080	19,77097	—	19,76628	4,52	9/6/08 RS
4	0,00398	H	22,09670	22,09646	22,09674	—	22,09120	5,26	9/6/08 RS
4	0,00401	P	20,15041	20,14983	20,15026	—	20,14548	4,35	9/6/08 RS
4	0,00399	B	22,30416	22,30382	22,30411	—	22,30017	3,65	9/6/08 RS

Folha interna criada para o registo dos valores para determinação do limite de quantificação, na determinação de SST.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas Registo / Determinação do LQ de SST

Conc. Padrão (mg/L)	Massa Pesada (g)	Pesa-Filtro nº	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Tara (g)	Resultado (mg)	Datar/Rubricar
5	0,00500	P	20,15139	20,15155	—	—	20,14703	4,36	17/6/08
5	0,00501	F	20,03411	20,03424	—	—	20,02895	5,16	17/6/08
5	0,00500	n	22,22918	22,22910	22,23021	—	22,22504	4,86	17/6/08
5	0,00502	O	19,74337	19,74404	—	—	19,73903	4,84	17/6/08
5	0,00499	N	19,77343	19,77331	19,77359	—	19,76382	4,49	17/6/08
5	0,00501	I	19,73097	19,73117	—	—	19,72619	4,78	17/6/08
5	0,00501	J	19,91111	19,91118	—	—	19,90634	4,77	17/6/08
5	0,00500	B	22,30628	22,30630	—	—	22,30443	4,85	17/6/08
5	0,00502	H	22,09731	22,09741	—	—	22,09216	5,15	17/6/08
5	0,00499	12	25,17457	25,17470	—	—	25,16900	4,97	17/6/08
5	0,00502	28	28,15751	28,15773	—	—	28,15302	4,49	17/6/08
5	0,00500	6	44,56136	44,56159	—	—	44,55688	4,48	17/6/08
5	0,00501	n	22,22893	22,22893	—	—	22,22488	4,05	31/7/08
5	0,00498	N	19,77252	19,77231	19,77223	19,77260	19,76793	4,3	8/7/08
5	0,00503	P	20,15037	20,15022	20,15065	—	20,14590	4,32	8/7/08
5	0,00500	H	22,09678	22,09668	22,09659	22,09682	22,09232	4,27	8/7/08
5	0,00498	I	19,73456	19,73445	19,73443	19,73418	19,72952	4,97	8/7/08
5	0,00498	J	19,91087	19,91070	19,91074	—	19,90649	4,21	8/7/08

Anexo 9

Estudo do limite de quantificação de SST considerando os padrões de 3 e 4 mg/L.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Direção da Saúde

Ministério da Saúde

Laboratório de Química e Toxicologia de Águas

ESTUDO DO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Data		Limite de Quantificação 3mg/L Microcristalino	Data	Limite de Quantificação 4mg/L Microcristalino	
14-04-2008	2,88	09-06-2008	3,75		
14-04-2008	2,71	09-06-2008	3,64		
14-04-2008	2,07	09-06-2008	4,14		
14-04-2008	2,38	09-06-2008	3,76		
14-04-2008	2,39	09-06-2008	3,05		
14-04-2008	1,67	09-06-2008	3,99		
14-04-2008	2,38	09-06-2008	4,72		
14-04-2008	2,95	09-06-2008	4,52		
14-04-2008	2,61	09-06-2008	5,26		
14-04-2008	2,66	09-06-2008	4,35		
06-05-2008	2,64	09-06-2008	3,65		
06-05-2008	2,83				
06-05-2008	2,64				
06-05-2008	2,70				
06-05-2008	2,92				
06-05-2008	2,45				
06-05-2008	2,79				
06-05-2008	2,99				
06-05-2008	2,39				
06-05-2008	2,74				
06-05-2008	2,82				
Média	2,600			4,075	
Desvio Padrão	0,316			0,611	
CV (Precisão)	12,1%	> 10%	15,0%	> 10%	
Erro Relativo (Exactidão)	13,3%	> 10%	1,9%	< 10%	

Estudo da precisão e exactidão do limite de quantificação e padrões de controlo na determinação de SST.

		Limite de Quantificação 5mg/L Microcristalino		Padrão de Controlo 25mg/L Microcristalino		Padrão de Controlo 50mg/L Microcristalino	
Data		Data		Data		Data	
1	17-06-2008	03-07-2008	23,8	03-07-2008	47,9	03-07-2008	47,9
2	17-06-2008	08-07-2008	24,9	03-07-2008	47,9	03-07-2008	47,9
3	17-06-2008	08-07-2008	23,8	08-07-2008	48,5	08-07-2008	48,5
4	17-06-2008	08-07-2008	23,8	08-07-2008	49,3	05-08-2008	49,3
5	17-06-2008	05-08-2008	24,8	05-08-2008	48,6	05-08-2008	48,6
6	17-06-2008	05-08-2008	24,5	05-08-2008	49,5	05-08-2008	49,5
7	17-06-2008	05-08-2008	24,3	05-08-2008	48,3	05-08-2008	48,3
8	17-06-2008	05-08-2008	24,7	05-08-2008	48,3	05-08-2008	48,3
9	17-06-2008	05-08-2008	24,1	05-08-2008	49,6	05-08-2008	49,6
10	17-06-2008	05-08-2008	24,8	05-08-2008	49,2	05-08-2008	49,2
11	17-06-2008	05-08-2008	24,5	05-08-2008			
12	17-06-2008	05-08-2008	24,5	05-08-2008			
13	03-07-2008						
14	08-07-2008						
15	08-07-2008						
16	08-07-2008						
17	08-07-2008						
18	08-07-2008						
Média		4,626		24,364		48,718	
Desvio Padrão		0,336		0,430		0,610	
CV (Precisão)		7,3%		1,8%		1,3%	
Erro Relativo (Exactidão)		7,5%		2,5%		2,6%	
Algarismos e Casas Decimais		0,671		0,859		1,219	
Limite de Quantificação (LO)		5 mg/L Microcristalino		CV e Erro Relativo < 10%			

ESTUDO DE PRECISÃO E EXACTIDÃO SST

Anexo 10

Folha de cálculo das incertezas na determinação de SST.

Página 1/2

INCERTEZA ASSOCIADA AOS RESULTADOS DO MÉTODO DE ENSAIO SST (mg/L)

Incerteza associada à precisão do método de ensaio (u_{Dup})

Data	x_1	x_2	$(x_1+x_2)/2$	$ABS(X_1 - X_2)$	R_i relativo
23-01-2008	44	50	47	6	0,12393
14-02-2008	5	5	5	0	0,03200
24-04-2008	9	11	10	2	0,20492
07-05-2008	21	21	21	0	0,00482
13-05-2008	92	106	99	15	0,15058
26-05-2008	975	935	955	40	0,04229
12-06-2008	824	820	822	4	0,00487
04-09-2008	14	14	14	0	0,02559
09-09-2008	14	14	14	0	0,02559
17-09-2008	26	25	26	0	0,00784
18-09-2008	82	77	80	5	0,06533
13-10-2008	9	10	9	0	0,04800
	504	444	474	60	0,12624
29-10-2008	62	59	61	3	0,04276
27-10-2008	22	21	22	1	0,05116
Média					0,06373
u_{Rec}					0,05650

Incerteza associada aos ensaios interlaboratoriais, com base nas dispersões das recuperações (u_{rec})

Distribuição	val. Ref ^a	val Lab	Rec	Nº Total Particip	(n-1)	RSD	RSD ²	(n-1)*RSD ²	RSD pond
355	11	9,4	0,8545	148	147	0,114	0,013	1,910	0,123993
343	40	41	1,0380	113	112	0,136	0,018	2,072	
		DesvPad	0,1297	Média	259			3,982	
		Média	0,9463						

$$u_{RMS} = \left(\frac{S_{Rec}}{\sqrt{n}} \right)^2$$

, em que n é o número de ensaios interlaboratoriais

u_{Rec}	0,0084116
-----------	-----------

Cálculo da incerteza associada ao valor de referência do ensaio interlaboratorial:

$$u_{C_{ref}} = \left(\frac{RSD_{Pond}}{\sqrt{n}} \right)^2$$

, em que n é o número médio de participantes

u_{CRef}	0,0000594
------------	-----------

$$u_{Exactidão} = \sqrt{\left(\frac{S_{Rec}}{\sqrt{n}} \right)^2 + \left(\frac{RSD_{Pond}}{\sqrt{n}} \right)^2}$$

$u_{Exactidão}$	0,0920377
-----------------	-----------

Incerteza Combinada (u_{Comb})

$$u_{\text{comb}} = \sqrt{(u_{\text{precisão}})^2 + (u_{\text{reacção}})^2}$$

u_{comb}	0,0920
-------------------	--------

Incerteza Expandida (U_{exp})

$$U_{\text{exp}} = K \times U_{\text{Comb}}$$

U_{exp}	0,18
------------------	------

$$U_{\text{exp}} = 2 \times U_{\text{Comb}} \times C_a$$

, em que K=2 para um grau de confiança de cerca de 95% na distribuição normal de t-student
 C_a - Concentração do analito

Incerteza Relativa (%)

$$U_{\text{Rel}} = \frac{U_{\text{exp}}}{C_a} \times 100$$

U_{Rel}	18%
------------------	-----

Apresentação do Resultado:

Resultado	$\pm$	U	
20	$\pm$	4	mg/L
200	$\pm$	37	mg/L
600	$\pm$	110	mg/L
800	$\pm$	147	mg/L

Anexo 11

Folha de cálculo das incertezas na determinação de SDT.

Página 1/2



Laboratório de Química e Toxicologia - Porto

INCERTEZA ASSOCIADA AOS RESULTADOS DO MÉTODO DE ENSAIO SDT (mg/L)

Incerteza associada à precisão do método de ensaio (u_{dup})

Data	x_1	x_2	$(x_1+x_2)/2$	$\text{ABS}(x_1 - x_2)$	R_i relativo
07-08-2008	1727	1784	1756	57	0,03241
	1791	1823	1807	32	0,01771
	1990	1960	1975	30	0,01519
	292	288	290	4	0,01379
08-08-2008	1754	1762	1758	8	0,00455
	1726	1787	1757	61	0,03473
	131	132	132	2	0,01216
12-08-2008	824	820	822	4	0,00487
19-08-2008	227	242	235	15	0,06397
20-08-2008	262	256	259	6	0,02473
	18	18	259	1	0,00309
26-08-2008	1732	1726	18	6	0,33333
	889	902	1729	13	0,00752
	24	23	896	1	0,00089
13-10-2008	1958	1948	24	10	0,42373
Média					0,06618
u_{Rec}					0,05867

Incerteza associada aos ensaios interlaboratoriais, com base nas dispersões das recuperações (u_{rec})

Data	val. Ref ^a	val Lab	Rec	Nº Total Particip	%Insatisfatório	Nº médio de Lab result satisfat.	s ref	(n-1)	RSD ²	(n-1)*RSD ²	RSD pond
2008-05	140	134	0,9571	45	0,16	38	5	37	0,001276	0,0469388	0,0351442
2008-02	634	644	1,0158	37	0,14	32	22	31	0,001204	0,0371107	
2006-09	201	204	1,0149	35	0,29	25	7	24	0,001213	0,0289263	
DesvPad			0,033608								
Média			0,995947								
					Média	31	11	91		0,1129758	

$$u_{\text{RMS}} = \left(\frac{s_{\text{Rec}}}{\sqrt{n}} \right)^2$$

, em que n é o número de ensaios interlaboratoriais

u_{Rec}	0,0003765
------------------	-----------

Cálculo da incerteza associada ao valor de referência do ensaio interlaboratorial:

$$u_{\text{Cref}} = \left(\frac{RSD_{\text{pond}}}{\sqrt{n}} \right)^2$$

, em que n é o número médio de participantes

u_{Cref}	0,0000392
-------------------	-----------

$$u_{\text{Exatidão}} = \sqrt{\left(\frac{s_{\text{Rec}}}{\sqrt{n}} \right)^2 + \left(\frac{RSD_{\text{pond}}}{\sqrt{n}} \right)^2}$$

$u_{\text{Exatidão}}$	0,0203893
-----------------------	-----------

Incerteza Combinada (u_{Comb})

$$u_{\text{comb}} = \sqrt{(u_{\text{Precisão}})^2 + (u_{\text{Reatividade}})^2}$$

U_{comb}	0,0621
-------------------	--------

Incerteza Expandida (U_{exp})

$$U_{\text{exp}} = K \times U_{\text{Comb}}$$

U_{exp}	0,12
------------------	------

$$U_{\text{exp}} = 2 \times U_{\text{Comb}} \times C_a$$

, em que $K=2$ para um grau de confiança de cerca de 95% na distribuição normal de t-student
 C_a - Concentração do analito

Incerteza Relativa (%)

$$U_{\text{Rel}} = \frac{U_{\text{exp}}}{C_a} \times 100$$

U_{Rel}	12%
------------------	-----

Apresentação do Resultado:

Resultado	±	U	
20	±	2	mg/L
200	±	25	mg/L
600	±	75	mg/L
800	±	99	mg/L

Anexo 12

Procedimento interno para a determinação de SST.

Página 1/5

 Ministério da Saúde	 INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE Dr. Ricardo Jorge Delegação do Porto	QHQT-PE.....
Centro de Qualidade Hídrica	Procedimento de Ensaio	
Laboratório de Química e Toxicologia de Águas	Preparação de Reagentes e Padrões e Determinação de Sólidos Suspensos Totais por Gravimetria	Página 1 de 5

Índice:

1. Objectivo e âmbito	1
2. Responsabilidades	1
3. Referências	2
4. Fundamento teórico	2
5. Equipamento e material	2
6. Conservação da amostra	2
7. Preparação de soluções padrão	2
7.1 Preparação de Soluções de Referência	2
7.2 Preparação da Solução de Controlo do LQ (limite de quantificação)	3
7.3 Ensaio de Recuperação	3
8. Procedimento	3
8.1 Validação do lote de filtros	3
8.2 Procedimento experimental	4
9. Eliminação de resíduos	5
10. Interferências	5
11. Cálculo e Expressão dos Resultados	5
12. Controlo de Qualidade	5
12.1 Controlo Interno	5
12.2 Controlo Externo	5
13. Validação do Método	5

1. Objectivo e âmbito

O presente documento destina-se à determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST) por Gravimetria. Este método aplica-se a águas naturais, águas de processo e águas residuais.

2. Responsabilidades

O cumprimento das acções descritas neste documento é da responsabilidade dos técnicos do Laboratório de Química e Toxicologia de Águas.

Elaborado por: Rute Gonçalves Data: 13-08-2008	Revisto por: Ana Heitor Data: 20-08-08	Aprovado por: Ana Heitor Data:
---	---	-----------------------------------



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 2 de 5

3. Referências

- NP EN 872 2000 – Qualidade da Água – *Determinação dos sólidos em suspensão. Método por filtração com filtros de fibra de vidro.*
- EATON, Andrew D., «et al», *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater* – 21st edition, APHA, AWWA, WEF, 2005. – 2540B; pp 2-58.

4. Fundamento teórico

A amostra é filtrada através de um filtro de fibra de vidro, utilizando um equipamento de filtração sob vácuo. O filtro é seco a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até peso constante e a massa do resíduo retida no filtro é pesada.

5. Equipamento e material

- Bomba de vácuo e acessórios
- Kitasato
- Pesa filtros
- Filtros de fibra de vidro
- Pinça
- Balão volumétrico
- Estufa
- Excicador

6. Conservação da amostra

A amostra deve ser colhida num frasco de vidro ou de polietileno com um volume mínimo de 200mL; Deve ser analisada o mais rápido possível até um limite de 4h. Caso o tempo para análise exceda as 4h, a amostra deve ser mantida sob refrigeração ($<8^{\circ}\text{C}$) e assim conservada durante um máximo de 7 dias.

Não congelar as amostras para determinação dos SST.

7. Preparação de soluções padrão

7.1 Preparação de Soluções de Referência

Solução de Referência I Celulose Microcristalina: 500 mg/L

Pesar 0,5 g de celulose microcristalina ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, transferir para um balão de 1000 mL e perfazer com água destilada. Agitar bem a suspensão antes da sua utilização. A solução pode ser armazenada durante 3 meses.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 3 de 5

Solução de Referência II Celulose Microcristalina: 50 mg/L

Após agitar a solução de referência I, retirar 100mL, transferir para um balão volumétrico de 1000mL e perfazer com água destilada. Agitar bem a suspensão antes da sua utilização. A solução deve de ser preparada diariamente.

Solução de Referência III Celulose Microcristalina: 25 mg/L

Após agitar a solução de referência I, retirar 200mL, transferir para um balão volumétrico de 1000mL e perfazer com água destilada. Agitar bem a suspensão antes da sua utilização. A solução deve de ser preparada diariamente.

7.2 Preparação da Solução de Controlo do LQ (limite de quantificação)

Solução Padrão para Limite de Quantificação de Celulose Microcristalina: 5 mg/L

Pesar 5 mg de celulose microcristalina ($C_6H_{10}O_5$)_n, transferir para um balão volumétrico de 1000mL e perfazer com água destilada.

7.3 Ensaio de Recuperação

Amostra: amostra aleatória

Amostra + Solução Padrão de Controlo Celulose Microcristalina de 25 mg/L

Pesar 25 mg de celulose microcristalina ($C_6H_{10}O_5$)_n, transferir para um balão de 1000 mL e perfazer com a amostra aleatória.

Cálculo:

$$\%recuperação = \frac{C_{(Amostra + Solução Padrão)} - C_{(Amostra)}}{Conc. Padrão mg / L_{(Teórico)}} \times 100$$

8. Procedimento

8.1 Validação do lote de filtros

A validação dos filtros é efectuada sempre que um novo lote é aberto. Para tal é necessário seleccionar 3 filtros aleatoriamente.

- Pesar o filtro juntamente com o respectivo pesa-filtro e registar o seu valor.
- Proceder à lavagem do filtro com 150mL de água destilada e com o auxílio de um kitazato e de uma bomba de vácuo.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 4 de 5

- Colocar o pesa-filtro na estufa à temperatura de $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 120 minutos.
- Retirar da estufa e colocar o pesa-filtro num excicador, onde permanece a arrefecer durante 60 minutos.
- Efectuar a pesagem do pesa-filtro e registar.
- Introduzir, novamente, na estufa à temperatura de $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos.
- Retirar da estufa e colocar o pesa-filtro num excicador, onde permanece a arrefecer durante 60 minutos.
- Efectuar a pesagem do pesa-filtro e registar.
- Caso o valor seja inferior ao anteriormente registado, repetir os três passos anteriores; caso o valor seja igual ou superior, registar valor obtido e aceitar o valor anterior.
- Verificar se a perda de massa foi inferior a 0,3mg por filtro. Caso tenha sido, o filtro está validado; caso a perda de massa seja superior a este valor, o filtro não ficou validado, pelo que se deve repetir todo o procedimento com outro filtro.
- O lote só ficará validado quando pelo menos 3 filtros registarem uma perda de massa inferior a 0,3mg (por filtro).

8.2 Procedimento experimental

- Medir um volume de amostra, de acordo com as suas características, para um balão volumétrico;
- Filtrar a amostra através de uma bomba de vácuo para um filtro de fibra de vidro previamente tarado em conjunto com um pesa-filtro a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- Introduzir o pesa-filtro na estufa à temperatura de $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 120 minutos.
- Retirar da estufa e colocar o pesa-filtro num excicador, onde permanece a arrefecer durante 60 minutos.
- Efectuar a pesagem do pesa-filtro e registar.
- Introduzir, novamente, na estufa à temperatura de $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos.
- Retirar da estufa e colocar o pesa-filtro num excicador, onde permanece a arrefecer durante 60 minutos.
- Efectuar a pesagem do pesa-filtro e registar.
- Caso o valor seja inferior ao anteriormente registado, repetir os três passos anteriores; caso o valor seja igual ou superior, registar valor obtido e aceitar o anterior.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 5 de 5

9. Eliminação de resíduos

Todos os resíduos são colectados em recipientes identificados e enviados para uma empresa especializada para tratamento e eliminação.

10. Interferências

Os óleos ou outros líquidos imiscíveis podem ficar retidos no filtro e só serem parcialmente volatilizados quando colocados na estufa a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Quando a quantidade de óleo presente na amostra é grande, a sua determinação deve ser efectuada em separado para que o resíduo filtrado e lavado não contenha óleos.

Esta determinação pode ser obtida com a lavagem do filtro com etanol e depois com hexano antes de o colocar a secar na estufa a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

11. Cálculo e Expressão dos Resultados

Os resultados são obtidos por cálculo através da seguinte expressão:

$$C_{(mg/L)} = \frac{[b-a]}{V_{amostra} (ml)} \times 1000$$

b – massa do filtro após filtração, em mg;

a- massa do filtro antes da filtração, em mg;

Os resultados finais são expressos em mg/L;

12. Controlo de Qualidade

12.1 Controlo Interno

Ver instrução de trabalho QHQT-IT “Controlo interno da qualidade”.

12.2 Controlo Externo

Ensaaios inter laboratoriais.

13. Validação do Método

Ver QHQT-IM18 “Protocolo de Validação” do respectivo parâmetro.

Anexo 13

Procedimento interno para a determinação de SDT.

Página 1/4

	 INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE Dr. Ricardo Jorge Delegação do Porto	
Centro de Qualidade Hídrica	Procedimento de Ensaio	QHQT-PE....
Laboratório de Química e Toxicologia de Águas	Preparação de Reagentes e Padrões e Determinação dos Sólidos Dissolvidos Totais por Gravimetria	Página 1 de 4

Índice:

1. Objectivo e âmbito	1
2. Responsabilidades	1
3. Referências	2
4. Fundamento teórico	2
5. Equipamento e material	2
6. Conservação da amostra	2
7. Procedimento	2
7.1 Preparação das cápsulas	2
7.2 Procedimento experimental	3
7.3 Duplicados	3
8. Eliminação de resíduos	3
9. Interferências	3
10. Cálculo e Expressão dos Resultados	4
11. Controlo de Qualidade	4
11.1 Controlo Interno	4
11.2 Controlo Externo	4
12. Validação do Método	4

1. Objectivo e âmbito

O presente documento destina-se à determinação de sólidos dissolvidos totais (SDT) por gravimetria a $180^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Este método aplica-se a águas naturais, águas de processo e águas residuais.

2. Responsabilidades

O cumprimento das acções descritas neste documento é da responsabilidade dos técnicos do Laboratório de Química e Toxicologia de Águas.

Elaborado por: Rute Gonçalves	Revisto por: Ana Heitor	Aprovado por: Ana Heitor
Data: 13-08-2008	Data: 20-08-08	Data:



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 2 de 4

3. Referências

- EATON, Andrew D., «et al», *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater* – 21st edition, APHA, AWWA, WEF, 2005. – 2540C; pp 2-57.

4. Fundamento teórico

A amostra é filtrada através de um filtro de fibra de vidro, utilizando um equipamento de filtração sob vácuo. A amostra resultante da filtração é evaporada numa cápsula previamente tarada num banho de água e posteriormente seca na estufa a $180^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até peso constante. A massa retida na cápsula é pesada.

5. Equipamento e material

- Bomba de vácuo e acessórios
- Kitasato
- Pesa filtros
- Filtros de fibra de vidro
- Pinça
- Balão volumétrico
- Cápsulas de vidro
- Excicador
- Estufa
- Balança analítica
- Banho de água

6. Conservação da amostra

A amostra deve ser colhida num frasco de vidro ou de polietileno com um volume mínimo de 200mL; Deve ser analisada o mais rápido possível até um limite de 4h. Caso o tempo para análise exceda as 4h, a amostra deve ser mantida sob refrigeração ($<8^{\circ}\text{C}$) e assim conservada durante um máximo de 7 dias.

Não congelar as amostras para determinação dos SST.

7. Procedimento

7.1 Preparação das cápsulas

- Colocar as cápsulas na estufa a $180^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 60min;
- Retirar da estufa e colocar as cápsulas dentro do excicador durante 60min.
- Retirar as cápsulas do excicador somente no instante anterior à sua utilização.
- Efectuar a pesagem da mesma e registar o valor.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 3 de 4

7.2 Procedimento experimental

- Medir um volume de amostra, de acordo com as suas características, para um balão volumétrico;
- Filtrar a amostra através de uma bomba de vácuo para um filtro de fibra de vidro;
- Recolher um determinado volume de filtrado, consoante as características da amostra, e colocar num balão volumétrico;
- Transferir o volume filtrado para uma cápsula de vidro previamente tarada e colocar num banho de água até à evaporação.
- Após a evaporação colocar a cápsula na estufa a $180^{\circ} \pm 2^{\circ}$ durante 60 min.
- Retirar da estufa e colocar a cápsula num exsicador, onde permanece a arrefecer durante 60 minutos.
- Efectuar a pesagem da cápsula e registar.
- Introduzir, novamente, na estufa à temperatura de $180^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante mais 60min.
- Retirar da estufa e colocar a cápsula num exsicador, onde permanece a arrefecer durante 60 minutos.
- Efectuar a pesagem da cápsula e registar.
- Caso o valor seja inferior ao anteriormente registado, repetir os três passos anteriores; caso o valor seja igual ou superior, registar o valor obtido e aceitar o valor anterior.

7.3 Duplicados

Os duplicados devem ser efectuados em 10% das amostras, através do procedimento descrito no ponto 7.2.

8. Eliminação de resíduos

Todos os resíduos são colectados em recipientes identificados e enviados para uma empresa especializada para tratamento e eliminação.

9. Interferências

Em águas altamente mineralizadas, com uma quantidade considerável de cálcio, magnésio, cloretos ou sulfatos, é necessário manter na estufa a $180^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por um tempo mais prolongado, para que seja possível a conversão do bicarbonato em carbonato.



INSTITUTO NACIONAL DE SAÚDE
Dr. Ricardo Jorge
Delegação do Porto

QHQT-01
Página 4 de 4

10. Cálculo e Expressão dos Resultados

Os resultados são obtidos por cálculo através da seguinte expressão:

$$C_{(mg/L)} = \frac{(b-a)}{V_{amostra}(ml)} \times 1000$$

b – massa da cápsula de vidro após filtração, em mg;

a – massa da cápsula de vidro antes da filtração, em mg;

Os resultados finais são expressos em mg/L;

11. Controlo de Qualidade

11.1 Controlo Interno

Efectuar duplicados em 10% das amostras.

11.2 Controlo Externo

Ensaio inter-laboratoriais.

12. Validação do Método

Ver QHQT-IM18 “Protocolo de Validação” do respectivo parâmetro.