

RESUMO

Neste trabalho pretendeu-se verificar a contribuição da Directiva-Quadro da Água 2000/60/CE para a melhoria do controlo analítico da água para consumo humano em Portugal. O Laboratório de Engenharia Sanitária da Universidade do Algarve foi analisado em particular, i.e. como um caso de estudo de um laboratório de ensaios de águas acreditado.

Para atingir o objectivo geral proposto, recorreu-se à análise dos resultados de parâmetros físico-químicos dos ensaios interlaboratoriais fornecidos pela RELACRE, entre Maio de 2001 e Novembro de 2009. Avaliou-se a evolução temporal dos desempenhos dos laboratórios participantes, tendo por base os valores de *Z-score* em função da concentração do analito e o *erro normalizado*, aplicado à estimativa das incertezas.

A implementação da Directiva-Quadro parece ter influenciado positivamente o desempenho dos laboratórios relativamente a alguns parâmetros: nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês e pH. Em contrapartida, para oxidabilidade, cor e turvação essa influência é menos evidente. No caso do Laboratório de Engenharia Sanitária da UAlg, e no que diz respeito aos parâmetros dentro do âmbito da sua acreditação, verificou-se uma melhoria clara do seu desempenho durante o período estudado. Relativamente à avaliação das incertezas através do *erro normalizado*, o cálculo das suas estimativas pelos laboratórios participantes melhorou substancialmente.

PALAVRAS-CHAVE

Directiva-Quadro da Água; Controlo de Qualidade; Parâmetros físico-químicos, Água para consumo humano; Acreditação; Ensaio Interlaboratoriais;

“Contribution of the Water Framework Directive 2000/60/CE for better monitoring of water quality for human consumption”.

ABSTRACT

In this study assessed the contribution of the Water Framework Directive 2000/60/EC for the improvement of the analytical control of water for human consumption in Portugal. The Sanitary Engineering Laboratory of Algarve University was analyzed in particular, as a case study of a laboratory accredited for water testing. Thus, I analyzed results for physicochemical parameters of interlaboratory tests provided by RELACRE carried out between May 2001 and November 2009. Temporal evolution of the performance of participating laboratories was evaluated based on the values of Z-score as a function of analyte concentration, and standardized error of estimated uncertainties.

The implementation of the Water Framework Directive seems to have positively influenced the performance of laboratories in the several parameters: nitrates, nitrites, ammonia, aluminum, iron, manganese and pH. In contrast, that influence is less evident for oxidability, color and turbidity. A detailed examination of data from the Sanitary Engineering Laboratory UAAlg, for parameters within the scope of its accreditation, showed a clear improvement of its performance. The evaluation of uncertainty through the standardized error indicates an improvement in the calculation of estimates by the participating laboratories.

KEYWORDS

Water Framework Directive, Quality Assurance, Physicochemical parameters, Water for Human Consumption, Accreditation, Proficiency Testing.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO

1.1. Gestão da Água no Século XXI	1
1.1.2. Gestão da Água à Escala Global	1
1.1.3. A Gestão da Água na Comunidade Europeia.....	3
1.1.4. Legislação da água em Portugal.....	4
1.2. A Acreditação de Laboratórios de Ensaio.....	5
1.3. Controlo de Qualidade em Laboratórios de Ensaios de Água.....	7
1.3.1. Mecanismos de Controlo de Qualidade Interno	7
1.3.1.1. Materiais de Referência Internos	8
1.3.1.2. Brancos	8
1.3.1.3. Réplicas... ..	8
1.3.1.4. Amostras Cegas.....	9
1.3.1.5. Adição de Padrão	9
1.3.1.6. Ensaios de Recuperação	9
1.3.1.7. Calibração Analítica	9
1.3.1.8. Limites de Detecção, Limites de Quantificação e Gamas de Trabalho.....	11
1.3.2. Mecanismos de Controlo de Qualidade Externos.	12
1.3.2.1. Materiais de Referência Certificados	12
1.3.2.2. Ensaios Interlaboratoriais	12
1.3.3. Estimativa das Incertezas	14
1.3.3.1. Validação de Incertezas	16

1.4. Caso de Estudo	16
1.5. Objectivo	18
2. MÉTODOS	
2.1. Recolha de Dados dos Ensaio Interlaboratoriais	19
2.2. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes nos Ensaio de Aptidão em Análises de Água	21
2.2.1. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes com Base no seu <i>Z-score</i>	21
2.2.2. Avaliação do <i>Z-score</i> em Função da Concentração de Analito	23
2.3. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios com Base na Estimativa das Incertezas	25
2.3.1. Teste de Grubbs para Aberrantes	25
2.3.2. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes com Base no seu <i>Erro Normalizado</i>	26
3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	
3.1. Factores Associados ao Desempenho dos Laboratórios Participantes	27
3.1.1. Factores Externos aos Laboratórios Participantes	27
3.1.1.a) Matriz	27
3.1.1.b) Solução de Reforço	27
3.1.2. Factores Internos a cada Laboratório Participante	28
3.2.2.a) Metodologia Analítica	28
3.1.2.b) Intervenção Humana	28
3.2. Laboratórios Participantes nos Ensaio Interlaboratoriais.....	28
3.3. Evolução Temporal dos Desempenhos Satisfatórios	30

3.4. Evolução Temporal das Proporções de Laboratórios com Desempenhos Insatisfatório e Grave	32
3.4.1. Formas Azotadas	
Nitratos.....	33
Nitritos.....	34
Amónia.....	36
3.4.2. Metais	
Alumínio.....	37
Ferro.....	38
Manganês.....	38
3.4.3. Oxidabilidade	40
3.4.4. Cor	41
3.4.5. pH	42
3.4.6. Condutividade	43
3.4.7. Turvação	43
3.4.8. Conclusões da Evolução Temporal de Laboratórios com Desempenhos Insatisfatórios e Grave.....	45
3.5. Avaliação do <i>Z-score</i> em Função da Concentração de Analito	49
3.6. Avaliação da Incerteza através do Erro Normalizado	51
4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1	35
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de <i>Z-score</i> , para as formas azotadas. Em pormenor, incluem-se os resultados de <i>Z-score</i> para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAlg).	
Figura 3.2	39
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave com base nos valores de <i>Z-score</i> , para os metais (Alumínio, Ferro e Manganês).	
Figura 3.3	40
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave com base nos valores de <i>Z-score</i> , para a Oxidabilidade.	
Figura 3.4	42
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave com base nos valores de <i>Z-score</i> , para a Cor. Em pormenor, incluem-se os resultados de <i>Z-score</i> para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAlg)	
Figura 3.5	43
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave com base nos valores de <i>Z-score</i> , para pH. Em pormenor, incluem-se os resultados de <i>Z-score</i> para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAlg).	
Figura 3.6	44
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave com base nos valores de <i>Z-score</i> , para Condutividade. Em pormenor, incluem-se os resultados de <i>Z-score</i> para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAlg).	
Figura 3.7	45
Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave com base nos valores de <i>Z-score</i> , para a Turvação. Em pormenor, incluem-se os resultados de <i>Z-score</i> para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES / UAlg).	
Figura 3.8	47
Regressões lineares da evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de <i>Z-score</i> , para as formas azotadas e para os metais.	

Figura 3.9	49
Regressões lineares da evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de <i>Z-score</i> , para a oxidabilidade, cor, pH, condutividade e turvação.	
Figura 3.10	55
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para as formas azotadas.	
Figura 3.11	56
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para os metais (Alumínio, Ferro e Manganês).	
Figura 3.12	56
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Oxidabilidade.	
Figura 3.13	57
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Cor.	
Figura 3.14	57
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para pH.	
Figura 3.15	58
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Condutividade	
Figura 3.16	58
Evolução temporal do <i>Erro Normalizado</i> por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Turvação.	

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela I	24
Valor paramétrico, Limite de quantificação mínimo (LQ _{mín}) e exactidão de acordo com o Decreto-Lei n.º 306/2007 para os parâmetros estudados.	
Tabela II	29
Número de laboratórios participantes por parâmetro, entre 2001 e 2009.	
Tabela III	30
Percentagem (média anual) dos laboratórios com desempenho satisfatório para os seguintes parâmetros: nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês, oxidabilidade, pH cor, pH condutividade e turvação.	
Tabela IV	32
Valores extremos (mínimo e máximo) da percentagem de laboratórios com desempenho satisfatório, data da distribuição e valor de referência (VRef ^a) nas distribuições analisadas, entre Maio de 2001 e Novembro de 2009	
Tabela V	50
Tabela de contingência do n.º de laboratórios por classe de desempenho em termos de <i>Z-score</i> (satisfatório, insatisfatório, grave) e relativamente ao limite de quantificação (LQ).	
Tabela VI	52
Somatório dos resultados do n.º de laboratórios participantes por parâmetro, que enviaram a incerteza estimada e correspondência do <i>erro normalizado</i> não satisfatório com os valores <i>de Z-score</i> insatisfatórios, entre Fevereiro de 2003 e Novembro de 2009.	

LISTA DE ABREVIATURAS

EAA	Ensaio de Aptidão de Águas
EI	Ensaio Interlaboratoriais
En	Erro normalizado
ERSAR	Entidade Reguladora de Águas e Resíduos
IGM	Instituto Geológico Mineiro
IPAC	Instituto Português de Acreditação
IPQ	Instituto Português da Qualidade
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
LAE	<i>L'Analyse de l'Eau</i>
LES	Laboratório de Engenharia Sanitária
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LQmín	Limite de Quantificação mínimo
MRC	Materiais de Referência Certificados
RELACRE	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
SMEWW	<i>Standard Methods Examination of Water and Wastewater</i>
UAlg	Universidade do Algarve
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
VRef ^a	Valor de Referência
VA	Valor Alvo

1. INTRODUÇÃO

1.1. Gestão Sustentável da Água no Século XXI

1.1.2. A Gestão da Água à Escala Global

O crescimento demográfico, o desenvolvimento económico, a urbanização e as alterações climáticas têm vindo a intensificar as pressões que o Homem exerce sobre a utilização da água. Enquanto elemento estruturante das actividades humanas, os recursos hídricos estiveram sempre no cerne da questão do desenvolvimento humano, embora só nos últimos anos se tenha desenvolvido a consciência social e técnica plena dos limites da sua disponibilidade (Ferreira, 2007).

A água doce corresponde apenas a 2,5 % da totalidade da água do globo, mas desempenha um papel fulcral no funcionamento do Sistema Global da Terra. Neste sistema consideram-se envolvidas três componentes interligadas: a água que nos seus diversos estados se desloca e renova através do ciclo hidrológico; as espécies biológicas que utilizam e transformam a água na sua interacção com os ciclos biogeoquímicos; e o Homem e as suas obras e instituições, que interagem com o ambiente, modificando-o (Cunha, 2007). O ritmo de crescimento demográfico e a subida do nível de vida das populações têm originado grandes transformações, que deverão acentuar-se no futuro. O controlo destas mudanças globais só será possível, com o conhecimento profundo da influência das componentes físicas, químicas, biológicas e antrópicas no funcionamento do Sistema Global da Terra, bem como dos mecanismos de *feedback* existentes entre si.

Desde 1950, o consumo da água à escala planetária mais do que triplicou, verificando-se em paralelo uma exploração insustentável de muitos aquíferos com ocorrências, por vezes muito graves, de degradação da qualidade das águas (Bau, 2007). Quanto mais o desenvolvimento humano exige dos recursos hídricos, mais difícil se torna a conservação da qualidade ecológica dos ecossistemas aquáticos, e mais complexa é a conciliação entre os valores naturais e as actividades humanas (Ferreira, 2007).

Actualmente na gestão da água defende-se um paradigma global, o que implica uma análise da problemática dos recursos hídricos à escala global, em que as situações relacionadas com a água nos vários países, regiões ou continentes, deixam de ser analisadas independentemente. Existem 145 países com territórios em bacias

transnacionais, sendo que um terço dessas bacias é repartido por três ou mais países. Segundo dados da *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* (UNESCO) (Correia, 2007), no século XX registaram-se mais de 500 incidentes relacionados com conflitos de uso da água, tendo sete deles originado situações de violência. A situação actual é muito diferente nos países desenvolvidos por comparação com países em desenvolvimento. Nos primeiros, devido aos progressos tecnológicos, a actividade económica está menos dependente da água do que há algumas décadas atrás, contudo nos países em desenvolvimento, a dependência em relação à água tende a agravar-se, devido às crescentes pressões demográficas, aos efeitos do ordenamento do território, aos impactes das alterações climáticas e à utilização da água na agricultura e na pecuária, que por sua vez, está relacionada com a produção de alimentos e com a criação de emprego (Correia, 2007).

As alterações climáticas e a desertificação, ambas na primeira linha das preocupações actuais em matéria de ambiente à escala global, estão associadas a situações hidrológicas extremas, cada vez mais frequentes e devastadoras, das quais resultarão dificuldades acrescidas no acesso à água potável, mais migrações em massa, mais pobreza e mais problemas de saúde pública (Correia, 2007). As cheias, as secas e outras catástrofes naturais também tendem a afectar mais significativamente os países em desenvolvimento do que os desenvolvidos, sobretudo em termos de prejuízos envolvidos face à dimensão das economias locais (Cunha, 2007).

Nas próximas quatro décadas o mundo terá de alimentar mais cerca de 2500 milhões de pessoas, e se a tendência não se inverter, ao ritmo actual, serão necessários mais 3000 L/hab/dia, o que representa 20 vezes mais do que a capitação média de água necessária para satisfazer as necessidades domésticas nos países desenvolvidos e 60 vezes mais do que as necessidades básicas de água, fixadas internacionalmente em 50 L/hab/dia (Cunha, 2007).

A modificação das tendências actuais de consumos crescentes deve ser materializada através da aplicação de medidas concretas que conduzam à alteração das práticas nos principais sectores de consumo. As sociedades actuais deverão desenvolver esforços e estratégias tecnológicas que permitam utilizar menos água e conseguir os mesmos objectivos, ou seja, que promovam o uso eficiente da água. Assim, para além

da redução dos consumos de água, assegurar-se-á a redução da poluição dos recursos hídricos e dos consumos energéticos (Almeida *et al.*, 2006).

1.1.3. A Gestão da Água na Comunidade Europeia

A 23 de Outubro de 2000, foi publicada no Jornal Oficial das Comunidades Europeias a Directiva 2000/60/CE, que estabelece um quadro da acção comunitária no domínio da política da água, assumindo a necessidade da definição de uma política comunitária integrada neste domínio. Esta directiva é muitas vezes referida com Directiva-Quadro da Água.

A água deixa de ser encarada como um produto comercial e passa a ser assumida como um património que deve ser protegido, defendido e tratado como tal. A Directiva-Quadro da Água pretende evitar o aumento da degradação dos ecossistemas naturais e assegurar a sua protecção, promover consumos de água sustentáveis, controlar descargas, emissões e perdas de substâncias prioritárias, reduzir a contaminação das águas subterrâneas e finalmente mitigar os efeitos das alterações climáticas, em particular das secas *versus* inundações.

No âmbito da qualidade da água destinada ao consumo humano, a Directiva-Quadro da Água remete para a Directiva 98/83/CE, de 3 Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Relativamente à legislação anterior, surge aqui a enumeração de um conjunto de normas essenciais a nível comunitário que têm por base a importância para a saúde da água destinada ao consumo humano. A água utilizada na indústria alimentar passa a ser abrangida por esta Directiva, excepto quando se estabelecer que a qualidade dessa água não afecta a salubridade do produto final. Ficam excluídas do âmbito desta Directiva as águas minerais naturais e as águas que são produtos medicinais, dado que existe legislação específica para estas. Para garantir que se atinjam os objectivos da Directiva foram fixados valores paramétricos específicos para as substâncias relevantes para toda a Comunidade, a um nível suficientemente restrito. Estes valores foram seleccionados para assegurar que a água destinada ao consumo humano pode ser consumida com segurança durante toda a vida do consumidor, garantindo um elevado nível de protecção da saúde. Os estados membros ficam com liberdade para estabelecer valores para parâmetros adicionais quando considerarem que tal é necessário para a protecção da saúde humana nos respectivos territórios. Outro aspecto relevante é o facto de os valores paramétricos terem que ser

cumpridos no local onde a água destinada ao consumo humano é obtida pelo utilizador adequado, isto é, na torneira do consumidor. Em termos de controlo analítico, passa a ser exigido que os métodos utilizados para a análise de água para consumo humano garantam que os resultados obtidos são fiáveis e comparáveis. Todos os materiais que entrem em contacto com a água durante o seu tratamento ou distribuição devem estar sujeitos a normas que orientem a sua utilização, de forma a evitar possíveis efeitos prejudiciais para a saúde humana. Atendendo a que os consumidores devem estar devidamente informados da qualidade da água destinada ao consumo humano, esta Directiva concede-lhes o direito de obter todas as informações nesse âmbito.

1.1.4. A Legislação da Água em Portugal

A transposição para o direito nacional das directivas comunitárias no domínio da água tem vindo a ser feita gradualmente. Assim, durante o período estudado neste trabalho, Maio de 2001 a Novembro de 2009, a legislação portuguesa no domínio da água para consumo humano sofreu várias alterações. Até 5 de Setembro de 2001 vigorava o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo VI, do Decreto-Lei), a partir dessa data passou vigorar o Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro e que foi revogado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 Agosto.

O Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro acrescenta algumas medidas concretas no domínio do controlo da água para consumo humano, omissas no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. Apresentam-se os programas de controlo de qualidade da água para consumo humano, a frequência de amostragem de acordo com a população servida, a comunicação dos incumprimentos de valores paramétricos e de outras situações que comportem risco para a saúde humana, a publicação trimestral dos resultados obtidos nas análises de demonstração de conformidade, a comunicação, até 31 de Março de cada ano, dos dados analíticos da implementação do programa de controlo da qualidade da água relativos ao ano transacto, a realização de análises preferencialmente em laboratórios de ensaios credenciados e os métodos analíticos de referência.

A publicação do Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 Agosto, actualmente em vigor, vem acrescentar uma série de alterações relativamente ao Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro. Foi modificada a lista dos parâmetros a controlar, nomeadamente, a quantificação de pesticidas que passa a ser feita de uma forma mais dirigida.

Implementa-se o controlo da qualidade da água na torneira do consumidor. Define-se a necessidade de regulamentação das situações em que a gestão e a exploração de um sistema de abastecimento público de água estão sob a responsabilidade de duas ou mais entidades gestoras. Uma das alterações mais relevantes foi a criação de uma autoridade competente, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos – IRAR (actualmente designado como Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos – ERSAR), responsável pela coordenação da implementação da legislação em vigor. Deste modo, decidiu-se a concentração de um conjunto essencial de atribuições, anteriormente dispersas por várias entidades públicas, o que se considerava dificultava a eficiência da administração na fiscalização.

Outro aspecto relevante foi o facto de o Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 Agosto referir que os laboratórios de ensaios responsáveis pelo controlo da água para consumo humano devem ser acreditados ou considerados aptos pela ERSAR e que, a partir de Janeiro de 2010, as determinações analíticas para controlo da qualidade da água para consumo humano só podem ser realizados por laboratórios acreditados.

1.2. Acreditação de Laboratórios de Ensaios

As grandes transformações económicas e sociais dos últimos anos, têm contribuído para a globalização de mercados e com esta, o papel dos laboratórios é cada vez mais relevante aos níveis económico e social. A qualidade de vida dos cidadãos é um padrão comparativo nas sociedades mais desenvolvidas, onde a qualidade dos produtos e serviços, a segurança e a protecção ambiental, aliados a uma constante evolução tecnológica, são sempre factores a melhorar. A realização de ensaios em laboratórios é um dos principais suportes de trocas comerciais, em termos de mercados interno e internacional, bem como na realização de serviços, na preservação ambiental e na segurança. Neste contexto, a sua credibilização é essencial, tornando-se num factor importante de competitividade. Os laboratórios acreditados são uma peça indispensável para o cumprimento dos elevados padrões normativos, constituindo suporte incontornável das condições de competitividade de qualquer economia, nomeadamente da portuguesa. O factor que mais frequentemente contribui para a recusa de produtos pelos mercados de destino é, justamente, a falta de confiança nos resultados de avaliação da respectiva conformidade, por falta de conhecimento, relativamente à competência dos laboratórios que emitiram tais resultados. Os laboratórios acreditados têm de cumprir um conjunto de requisitos técnicos de natureza organizacional, que dão

garantias quanto à qualidade dos seus resultados e medições, efectuados no âmbito da acreditação. As organizações interessadas em seleccionar um laboratório para satisfazer as suas necessidades, devem assegurar-se que este reúne condições para vir a fornecer resultados precisos e fiáveis (Moreira da Silva, 2005).

A acreditação diferencia-se da certificação por não só exigir um sistema da qualidade, mas ainda requerer a necessária competência técnica para garantir confiança nos resultados e produtos das actividades acreditadas (IPQ, 2005).

A qualidade tem sido definida de várias formas ao longo do tempo, uma definição geral é proposta por Juran (1974), que diz que a qualidade é a adequação ao uso, englobando os sectores de produção e de serviços. Em 1979, Crosby define a qualidade como a conformidade dos requisitos ou especificações. Mais tarde, Garvin (1984) considera oito atributos para se definir a qualidade: desempenho, recursos, confiança, conformidade, durabilidade, manutenção, estética e qualidade percebida. Em 1993, Mitra diz que a qualidade de um produto ou serviço é a sua adequação à utilização exigida pelo cliente. Em 2002, Marques acrescenta que a qualidade tem que ser vista para além do que resulta no produto final, começa nos actos de gestão e é uma forma de cada um melhorar a racionalização desses actos em qualquer actividade. Actualmente considera-se um serviço de qualidade quando ele é o que é suposto ser, quando faz com segurança o que lhe é exigido, quando dura o que é suposto durar e quando custa o que estamos dispostos a pagar por ele. Portanto a qualidade reúne conformidade, funcionalidade, fiabilidade, disponibilidade, durabilidade e custo (Moreira da Silva, 2009).

A definição de garantia da qualidade é efectuada por legislações específicas a cada país, mas com objectivos comuns. Por exemplo, em Portugal é feita a partir da Normas Portuguesas (NP), na Alemanha é feita a partir das Deutsches Institut für Normung (DIN), no Canadá Canadian Standards Association (CSA), nos Estados Unidos American Society for Testing and Materials (ASTM), no Reino Unido British Standards Institution (BSI), entre outros. No entanto as grandes transformações económicas e sociais associadas à globalização de mercados, tem acentuado a necessidade dos laboratórios se acreditarem atendendo ao seu papel para as trocas comerciais e de serviços.

Em termos laboratoriais os erros são inerentes aos métodos de análise. Há, portanto, que desenvolver uma postura e um conjunto de práticas que visem o seu controlo eficaz e que assim garantam a qualidade pretendida.

A NP EN ISO/IEC 17025 (IPQ, 2005) define os requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração, assumindo-se que o seu cumprimento evidencia a capacidade dos laboratórios produzirem resultados tecnicamente válidos. Num laboratório acreditado têm que ser cumpridos uma série de requisitos de gestão e técnicos, cujo acompanhamento é efectuado pelo Instituto Português da Acreditação (IPAC), de forma a satisfazer as necessidades dos clientes. Em termos técnicos, são considerados requisitos obrigatórios: pessoal; instalações e condições ambientais; método de ensaio e calibração e validação de métodos; equipamento; rastreabilidade das medições, amostragem; manuseamento dos itens a ensaiar; garantia da qualidade dos resultados de ensaio e apresentação de resultados.

1.3. Controlo de Qualidade em Laboratórios de Ensaio de Águas

O controlo de qualidade deve ser implementado de forma a garantir o rigor que o nível de qualidade definido para a organização pressupõe. Para tal, são necessários mecanismos de controlo interno, que avaliam a precisão e mecanismos de controlo externo que avaliam a exactidão.

1.3.1. Mecanismos de Controlo de Qualidade Interno

O controlo de qualidade interno permite ao laboratório, verificar principalmente a concordância entre ensaios realizados em condições definidas e portanto evidenciar o seu desempenho diário na rotina.

No controlo de qualidade interno incluem-se todas as acções de controlo de qualidade, cuja implementação depende apenas da vontade e dos meios do laboratório e não de factores externos.

Este controlo pode ser efectuado recorrendo a diversas ferramentas, nomeadamente: materiais de referência internos; análise de “brancos”; análise de réplicas; amostras “cegas”; ensaios de adição e recuperação de padrão (RELACRE, 1996a).

1.3.1.1. Materiais de Referência Internos

Os materiais de referência internos podem ser: uma amostra de controlo (de um lote de amostras reservado para esse fim); um padrão de matriz ajustada com as amostras ou um padrão com as concentrações iguais aos de calibração mas independentes (lote ou marcas diferentes). Qualquer que seja o material de referência interno escolhido, tem que ser estável a médio longo prazo, de modo a permitir a comparação de lotes de materiais de referência novos com antigos e assim avaliar continuamente a variabilidade de resultados no tempo. Uma das formas de efectuar a avaliação ao longo do tempo é através das cartas de controlo, que permitem detectar problemas ou tendências.

Se se detectar que o resultado obtido para o material de referência interno está fora de controlo, deve-se tomar uma acção correctiva, já definida e que pode passar pela repetição do ensaio na amostra (Eaton *et al*, 2005).

1.3.1.2. Brancos

As análises instrumentais e titrimétricas devem ser sempre acompanhadas por um ensaio em branco, que consiste na preparação de uma solução de água desionizada com todos os reagentes, que normalmente estão em contacto com a amostra durante todo o procedimento analítico. Este ensaio permite detectar contaminações ambientais e/ou provenientes dos reagentes, do material e das outras etapas analíticas na preparação das amostras. Valores de brancos elevados comparados com os valores das amostras têm que ser analisados de forma a detectar a fonte de contaminação (Eaton *et al*, 2005). Os laboratórios de ensaios acreditados têm os critérios de aceitação de brancos definidos para todos os métodos.

1.3.1.3. Réplicas

A repetição de um ensaio várias vezes permite verificar se o método está a funcionar correctamente – repetibilidade analítica. Também permite testar a existência de erros de sub-amostragem, detectando se o ensaio foi efectuado em diferentes fracções da amostra, isto é, em alíquotas com características diferentes – amostra heterogénea. O uso de duplicados é recomendado para análises com vários passos e fontes de erro, e deve ser encarado como uma ferramenta de detecção de erros acidentais e de controlo de repetibilidade (Quevauviller, 2002). Os laboratórios

acreditados têm estabelecidos critérios para a aceitação de replicados. Existem várias metodologias para a definição desses critérios, como por exemplo a descrita na ISO 5725-6 (ISO, 1994b).

1.3.1.4. Amostras Cegas

Estas amostras têm como objectivo conhecer a precisão (ou exactidão no caso de materiais de referência certificados) dos resultados produzidos, podendo também ser usada para treino de novos analistas e/ou como parte de uma auditoria interna (RELACRE, 1996a). Os laboratórios devem recorrer às amostras com alguma periodicidade, como uma ferramenta adicional de controlo interno.

1.3.1.5. Adição de Padrão

O método da adição de padrão destina-se a eliminar o efeito de matriz, causado em amostras que têm composições diferentes dos padrões e/ou quando a concentração do analito em estudo é muito baixa. Utiliza-se frequentemente na análise de metais vestigiais. Quando se recorre à adição de padrão, eliminamos um erro sistemático em todas as amostras do mesmo tipo e desta forma melhoramos o rigor do resultado (Gonçalves, 1996).

1.3.1.6. Ensaio de Recuperação

O ensaio de recuperação consiste na adição de uma quantidade conhecida de uma solução padrão do analito à amostra – reforço ou *spiking*. A amostra é analisada antes e depois do ensaio de recuperação de forma a estimar a recuperação, se não existir nenhum critério deve adoptar-se 80 a 120%, como ponto de partida. A solução utilizada como reforço deve conter o analito numa concentração similar ao da amostra. Se isto não acontecer, por exemplo, se a concentração for muito elevada na solução de reforço, pode levar a um resultado final fora da gama de trabalho (Eaton *et al*, 2005).

1.3.1.7. Calibração Analítica

Nas análises quantitativas, a calibração é o processo através do qual se relaciona a resposta de um sistema de medida com uma concentração de analito conhecida. A periodicidade da calibração deve estar definida e ser realizada com, pelo menos, três concentrações de padrão para as calibrações lineares e com cinco para as não lineares (Eaton *et al*, 2005).

As curvas de calibração são realizadas através da preparação de uma série de soluções padrão em que a concentração do analito a analisar é conhecida e devem distribuir-se equitativamente ao longo da gama de concentrações de trabalho. As soluções padrão são medidas no mesmo equipamento e nas mesmas condições que as amostras. A partir das leituras obtém-se um gráfico (sinal do equipamento *versus* a concentração) e determina-se a concentração do analito nas amostras por interpolação (Eaton *et al*, 2005; ISO, 1990).

A curva de calibração deve ser efectuada com a periodicidade indicada no método analítico, em regra conjuntamente com a realização das amostras. No entanto, alguns métodos analíticos (quando aplicados adequada e controladamente) são bastante estáveis, desta forma no momento da análise das amostras poder-se-á usar uma curva de calibração memorizada (IPQ, 2005).

Segundo o IPAC, para um laboratório poder usar uma curva de calibração memorizada deve: trabalhar com matrizes conhecidas e estáveis; evidenciar um historial prévio de pelo menos 5 calibrações sucessivas com a periodicidade pretendida, que demonstrem a estabilidade do sistema analítico, pela semelhança dos parâmetros de calibração obtidos (declive e coeficiente de correlação); verificar a validade da calibração em vigor, em cada sessão de trabalho nos dois extremos da recta (para controlo do declive), e verificando um branco no caso da gama baixa (para controlo das contaminações), devendo existir critérios para aceitação destas verificações (IPAC, 2005).

Os períodos máximos entre as calibrações deverão estar definidos, tendo em atenção que, a mudança de reagentes (em absorção atómica e molecular), de lâmpadas (em absorção atómica e molecular) e de colunas (em cromatografia), bem como qualquer intervenção no equipamento, ou alterações nas instalações e nos recursos humanos, podem alterar a estabilidade do sistema analítico e a sua resposta (IPAC, 2005).

Esta opção de calibração periódica, representa uma importante medida de gestão de recursos humanos e financeiros, mas deve ser usada com prudência. Devendo-se reforçar o programa de controlo de qualidade, e nunca dispensando a utilização de padrões de controlo independentes, de origem externa.

A escolha da gama de trabalho também é um factor crucial e influencia o desempenho do método face ao tipo de amostras a analisar. Deve estar de acordo com as especificações do método analítico e incluir as concentrações esperadas das amostras ou das suas diluições. A concentração mais frequente deve, idealmente, incidir no centro da gama de trabalho. O padrão de menor concentração da gama de trabalho deve ser superior ao limite de detecção do método (ISO, 1990).

Antes de usar a curva de calibração para quantificação de analito em amostras, deve proceder-se ao estudo de homogeneidade de variâncias entre o padrão de menor concentração e o de maior concentração, para a respectiva gama de trabalho. A variância é testada através do teste F; se existirem diferenças significativas, a gama de trabalho inicial terá que ser reduzida, até que deixem de existir essas diferenças (Eaton, *et al*, 2005; ISO, 1990; RELACRE, 1996a).

Outro factor a controlar nas curvas de calibração é a linearidade, facilmente testada através da visualização gráfica. Se a regressão for linear recomenda-se que o valor de coeficiente de correlação mínimo seja de 0,995 (Eaton *et al*, 2005).

1.3.1.8. Limites de Detecção, Limites de Quantificação e Gamas de Trabalho

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 2010), o limite de detecção (LD) corresponde ao início da gama em que é possível distinguir, com uma dada confiança estatística (normalmente 95 %), o sinal do branco do sinal da amostra, e como tal indica se o analito em questão está ausente ou presente. Por outro lado, o limite de quantificação (LQ) corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação (incerteza relativa) do sinal se reduz a valores razoáveis (normalmente 10 %), para se poder efectuar uma detecção quantitativa. Deste modo, na prática deve usar-se o LQ como o início da zona em que se reportam os valores numéricos. A gama de resultados entre o LD e o LQ deve ser entendida como uma zona de detecção qualitativa, e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos nesta gama (IUPAC, 2010).

A gama de trabalho corresponde ao intervalo entre os valores mínimos e máximos, que definem os limites que permitem a quantificação do analito na amostra. Quando a concentração do analito é inferior ao LQ indica-se através de $< x$, em que x é o valor numérico de LQ (por ex. <15 mg/L NO_3^- , para nitratos). Quando a concentração de analito numa dada amostra, se encontra acima da gama de trabalho validada, alguns

métodos permitem a sua diluição, de forma a integrar o resultado analítico dentro dos limites estudados e estatisticamente validados.

1.3.2. Mecanismos de Controlo de Qualidade Externos

O controlo de qualidade externo inclui o uso de materiais de referência certificados (MRC) e a participação em ensaios interlaboratoriais apropriados, nomeadamente os de aptidão. O controlo de qualidade externo permite ao laboratório evidenciar a comparabilidade dos seus resultados, com outros laboratórios e com um valor considerado de referência.

1.3.2.1. Materiais de Referência Certificados

Segundo o *National Institute for Standards and Technology* (NIST, 2010) um material de referência certificado (MRC) é um material que foi caracterizado por um procedimento metrologicamente válido, para uma (ou mais) propriedade(s), acompanhado por um certificado, onde consta o valor da propriedade especificada, a incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica.

Os MRC devem ser adquiridos a entidades de credibilidade reconhecida, como a NIST ou o Instituto de Medições e Materiais de Referência (IRMM) da União Europeia (IPAC, 2005).

O valor obtido na análise de um MRC deve ser comparado com o valor que vem no certificado, determinando-se o erro e a exactidão da análise. Quando o valor obtido não se encontra dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor do certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar corrigi-las (RELACRE, 1996a).

Na prática, os laboratórios de ensaios de águas acreditados, dispõem por rotina de soluções padrão rastreáveis a MRC.

1.3.2.2. Ensaio Interlaboratoriais

Existem cinco tipos diferentes de ensaio interlaboratoriais (EI), cada um deles requerendo o seu próprio modelo de análise estatística, nomeadamente: ensaios de aptidão ou competência; colaborativos; comparativos; de consenso ou conformidade; e de certificação (RELACRE, 1996b).

Os ensaios em questão neste trabalho são EI de aptidão ou competência e fazem parte dos requisitos da validação de métodos definidos na NP EN ISO/IEC 17025 (IPQ, 2005). Destinam-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes podendo desta forma ser usados como uma ferramenta de qualificação dos analistas envolvidos.

A participação em EI permite aos laboratórios evoluírem tecnicamente, uma vez que nestes ensaios as amostras a analisar são diferentes de distribuição para distribuição, e o valor de referência (V_{Ref}^a) é desconhecido, ao contrário do que acontece com os MRC.

Os EI representam um importante encargo financeiro aos laboratórios, pelo que a selecção das distribuições em que participam tem que ser criteriosamente feita. Esta selecção deve atender aos tipos de matrizes que se pretende ensaiar. No caso das águas, podem tratar-se de águas naturais, águas tratadas para consumo humano, águas residuais e águas salgadas. Deve, ainda, ter-se em conta os parâmetros a analisar: físicos; químicos; microbiológicos; e organolépticos.

Existem vários fornecedores de EI e a selecção pode ser feita através *European Proficiency Testing Information System* (EPTIS, 2009), que possui uma base de dados com 300 entidades, que providenciam cerca de 1200 tipos de distribuições. Nesta base de dados incluem-se para águas, duas entidades fornecedoras portuguesas, o Instituto Nacional Dr. Ricardo Jorge (INSA) e Associação Portuguesa de Laboratórios Acreditados (RELACRE).

A avaliação do desempenho dos laboratórios participantes nos ensaios de aptidão, é efectuada através do *Z-score*, que é obtido pelo quociente da diferença entre o valor enviado pelo laboratório participante e o valor estabelecido no EI e a unidade de desvio padrão (RELACRE, 1996a; Quevauviller, 2002). Com base no *Z-score* estabeleceu-se como critério para a classificação do desempenho do laboratório participante a seguinte escala (RELACRE, 1996a; Miller & Miller, 2000):

$ Z\text{-score} < 2$	Satisfatório
$2 < Z\text{-score} < 3$	Questionável
$ Z\text{-score} > 3$	Insatisfatório

$|Z\text{-score}| > 4$

Grave

Tendo em consideração esta escala de classificações, o “ideal” é que os laboratórios participantes obtenham um valor de *Z-score* inferior a 2. Quando tal não acontece, deve-se procurar as causas, corrigi-las e reavaliar para confirmar a sua eliminação efectiva. A reavaliação deve incluir a avaliação dos dados de controlo de qualidade interno: amostras de controlo; manuseamento das amostras; equipamento; condições ambientais e contaminações; padrões de calibração e materiais de referência; cálculos; diluições; transcrições e erros informáticos. Deve-se também detectar se outros resultados foram afectados e, nesse caso, devem tomar-se medidas correctivas, incluindo a repetição dos ensaios, quando é possível (RELACRE, 1996a).

1.3.3. Estimativa das Incertezas

Sempre que se efectuam medições quantitativas, o valor obtido é apenas uma aproximação do valor verdadeiro da propriedade que se pretende medir. Muitos factores contribuem para o desvio relativamente ao valor verdadeiro, tais como falhas do equipamento na quantificação e/ou nos métodos analíticos bem como influências dos analistas envolvidos (Crosby, 1997).

Os erros estão presentes em todas as medições. A medição da incerteza indica qual a dimensão desse erro, logo a estimativa da incerteza é uma parte importante do resultado obtido e fornecido. A incerteza pode ser definida como o parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores razoavelmente atribuídos a uma mensuranda (Magnusson, 2003).

Desta forma, um resultado quantitativo não deve ser reportado com um único valor, porque não se consegue ter a certeza de que um resultado único obtido no final do processo de quantificação, seja o valor verdadeiro, uma vez que este conceito é hipotético. O que se deve fazer é, reportar um intervalo de valores centrados no resultado obtido e ao qual se associa a incerteza estimada. Neste intervalo, encontra-se o valor verdadeiro e portanto o cálculo dos limites deste intervalo é a essência da estimativa das incertezas (Crosby, 1997).

A estimativa da incerteza é importante para o cliente e para o laboratório. Em certas “realidades”, o valor da incerteza juntamente com o resultado fornecido, permite

ao cliente tomar uma decisão relativamente aos valores limite legislados para a amostra ensaiada (Eurolab, 2002). Relativamente ao laboratório permite saber o rigor da medição e assim melhorá-lo sempre que exigido. As medidas correctivas associadas, podem ser implementadas de forma mais eficiente e portanto pode melhorar-se a relação custo/benefício. Pode, ainda, representar uma vantagem competitiva, pela adição de um valor e de um significado a um resultado numérico; os custos da calibração podem ser reduzidos se se conseguir demonstrar, através da avaliação das incertezas, que a sua contribuição não afecta significativamente a estimativa da incerteza (Eurolab, 2002).

De acordo com a NP EN ISO/IEC 17025 (IPQ, 2005), nos relatórios de ensaio, a informação sobre a incerteza é necessária quando for relevante para a validade ou utilização dos resultados do ensaio, quando as instruções do cliente assim o determinarem ou quando a incerteza afecte o cumprimento do limite de uma especificação. No caso dos laboratórios de ensaios de águas não se apresentam as incertezas estimadas nos boletins de ensaio, apesar de serem sempre estimadas em laboratório para controlo interno.

Uma forma de listar as diferentes fontes de incerteza é usar a análise de causa-efeito. A utilidade dos diagramas de causa-efeito, também conhecidos como diagramas *fish-bone* ou de *Ishikawa*, ajuda a identificar os efeitos de uma forma mais estruturada. Esta aproximação tem a vantagem de permitir ao analista identificar a relação que existe entre as fontes de incerteza, evitando a possibilidade de contemplar duas vezes os mesmos efeitos na sua estimativa. A análise do diagrama permite, ainda, uma simplificação considerável, pois agrupa fontes de incerteza que podem facilmente ser avaliadas por um conjunto simples de experiências, ou pela remoção de termos duplicados. Um diagrama simplificado pode ser usado como *checklist*, para assegurar que todas as fontes de incerteza foram contempladas (Barwick, 2000).

Existem várias abordagens para se estimar a incerteza de um resultado analítico: passo-a-passo (ou *bottom up*); baseada na informação interlaboratorial; e baseada em dados de validação e/ou controlo de qualidade do método analítico (IPAC, 2007).

Na abordagem passo-a-passo recomenda-se a construção dos diagramas causa-efeito, em que se contemplam as incertezas associadas às pesagens, medições de volume, às diluições de soluções, ou a incerteza associada aos resultados obtidos por

métodos instrumentais de análise (tais como as interpolações), entre outros (IPAC, 2007).

Quando se recorre ao uso da informação interlaboratorial, pode proceder-se de duas formas: a primeira baseia-se no desvio-padrão dos resultados dos laboratórios participantes que utilizaram vários métodos analíticos (excluindo os resultados aberrantes); a segunda baseia-se na dispersão das diferenças relativas ou percentuais entre os VRef^a e os resultados do laboratório participante. Para se poder utilizar a informação dos EI na estimativa das incertezas, recomenda-se que o laboratório tenha um histórico de participações, no mínimo 6 e idealmente 10, e um desempenho satisfatório nos EI para esses parâmetros (IPAC, 2007).

A estimativa de incertezas recorrendo a dados de validação e/ou controlo de qualidade dos métodos analíticos, consiste em combinar as incertezas associadas à precisão e a exactidão desses métodos. Nesta abordagem, tem-se em conta, duplicados, recuperações, padrões de controlo, cartas de controlo, entre outros. Podem ser usadas outras formas de cálculo desde que demonstrem que são tecnicamente válidas e aplicáveis aos métodos em estudo (IPAC, 2007).

1.3.3.1. Validação das Incertezas

A validação das incertezas pode ser efectuada de três formas: através de duplicados, de MRC e do *erro normalizado* (*En*) (Castro, 2007; RELACRE, 2000). No caso dos duplicados, os resultados deverão estar englobados mutuamente pelas respectivas incertezas. O *erro normalizado* (*En*) é determinado pelo quociente da diferença entre o valor enviado pelo laboratório participante e o valor estabelecido no EI e a raiz quadrada da soma das incertezas expandidas estimadas pelo laboratório participante e pelo EI. O critério de avaliação *En* é “satisfatório” quando o valor obtido se encontra entre -1 e +1 e “insatisfatório” quando o valor é menor do que -1 ou superior a +1 (RELACRE, 1996a).

1.4. Caso de Estudo

Como caso de estudo recorreu-se à análise de um laboratório acreditado existente na Universidade do Algarve, no Instituto Superior de Engenharia o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES).

O LES foi formalmente criado a 6 de Julho de 1999, o Conselho da Área Departamental de Engenharia Civil (actual Departamento de Engenharia Civil) da Escola Superior de Tecnologia (actual Instituto Superior de Engenharia) da Universidade do Algarve (UAlg) deliberou a criação do Laboratório de Engenharia Sanitária (LES) enquadrado num grupo para intervenção ao nível regional na área do ambiente e saúde pública particularmente da engenharia sanitária. A proposta foi aprovada pelo Conselho Científico da Escola Superior de Tecnologia da UAlg.

Desde o primeiro momento, constituiu objectivo da direcção do LES criar um laboratório que se pautasse pelos níveis mais elevados de qualidade na prestação de serviços e na investigação aplicada. Em Julho de 2002, realizou-se a auditoria de concessão da Acreditação, pelo Instituto Português da Qualidade (competência que actualmente pertence ao Instituto Português da Acreditação), tendo então sido atribuído ao LES o estatuto de Laboratório Acreditado (L0306), sendo portanto, o primeiro laboratório acreditado de análises de água no Algarve.

Localizando-se no Edifício dos Serviços Técnicos da Universidade do Algarve (Campus da Penha), o LES é constituído por uma zona laboratorial com quatro salas analíticas e por um Gabinete Administrativo.

O LES está equipado de modo a dar resposta a um conjunto numeroso ensaios físicos, químicos e biológicos nas vertentes ambiental, agronómica e de saúde pública. As primeiras metodologias analíticas a ser implementadas foram para águas naturais, de consumo humano, subterrâneas, superficiais, salgadas, residuais, de piscinas, de acordo com documentos normativos internacionais mais rigorosos, nomeadamente com a Directiva-Quadro da Água. Implementaram-se metodologias analíticas no LES, para que, dentro da UAlg se pudesse assegurar a resposta às necessidades das empresas da região, tendo-se sempre presente os elevados padrões de qualidade implementados. Operando na interface ambiente/saúde pública, o LES tem vindo, por um lado, a apoiar o controlo das actividades industriais e, por outro, a favorecer a preservação ambiental e a saúde pública, contribuindo assim para a melhoria da qualidade de vida das populações.

O LES conta com a colaboração de pessoal docente do Departamento de Engenharia Civil e de pessoal técnico exclusivamente afecto ao seu funcionamento, sob a tutela hierárquica do Director do Instituto Superior de Engenharia da UAlg.

Atendendo à grande variedade de matrizes analisadas, o LES participa em diversos EI: águas naturais (RELACRE); águas salgadas (IELAB é uma empresa espanhola que fornece ensaios interlaboratoriais e resulta da fusão da Calitax com a Labaqua e Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement – AGLAE); microbiologia de águas de consumo humano e piscinas (IELAB e Instituto Nacional Dr. Ricardo Jorge); microbiologia de águas salgadas (IELAB); águas residuais (RELACRE); colheita, preservação e transporte (RELACRE) e amostragem (RELACRE).

1.5. Objectivo

O objectivo deste trabalho foi analisar o impacto que a implementação da Directiva-Quadro da Água, publicada a 23 de Outubro de 2000, teve na evolução temporal do desempenho dos laboratórios de ensaios de águas de consumo humano em Portugal.

Este estudo baseou-se nos resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes em ensaios de aptidão de águas (EAA) realizados no âmbito da RELACRE, designadamente o *Z-score* em função da concentração de analito e a estimativa da incerteza, através do *erro normalizado*. Complementarmente, apresenta-se e analisa-se o caso particular do Laboratório de Engenharia Sanitária no contexto desses EAA.

O objectivo deste trabalho foi analisar o impacto que a implementação da Directiva-Quadro da Água, publicada a 23 de Outubro de 2000, teve na melhoria do desempenho dos laboratórios de ensaios de águas de consumo humano em Portugal.

2. MÉTODOS

2.1. Recolha de Dados dos Ensaio Interlaboratoriais

Procedeu-se à recolha e tratamento dos resultados dos ensaios de aptidão de águas (EAA), fornecidos em formato de relatórios pela Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE), relativos aos programas de comparação interlaboratorial de águas naturais e de consumo humano, entre Maio de 2001 e Novembro de 2009 (RELACRE, 2001-2009).

O programa de EAA da RELACRE consiste na determinação de um conjunto de parâmetros físico-químicos por um grupo de laboratórios participantes e tem como finalidade proporcionar uma ferramenta de controlo de qualidade externo.

No contexto dos EAA, a RELACRE tem como funções a promoção, gestão administrativa e financeira, secretariado, distribuição da amostra, organização segundo o Guia ISO/CEI 43 (RELACRE, 2011) e a gestão da qualidade. Existe um Responsável Técnico, na RELACRE, a quem compete a gestão e supervisão técnica e a avaliação dos resultados, uma Comissão Consultiva que reúne a pedido do responsável técnico ou de qualquer um dos seus membros (no mínimo anualmente), para aconselhar os organizadores em questões técnicas e organizativas, apreciação global do programa e análise de eventuais reclamações ou insatisfações (RELACRE, 2011).

Em cada ensaio, ou distribuição, a RELACRE distribui uma amostra similar pelos diversos laboratórios participantes e a um laboratório preparador (Laboratório Nacional de Energia e Geologia – LNEG anteriormente designado por Instituto Geológico Mineiro – IGM). Este EAA apresenta desafios aos laboratórios participantes, de forma a testarem os métodos implementados em diferentes gamas de concentração, nomeadamente junto aos limites de quantificação legalmente exigidos. Ao laboratório preparador compete efectuar a colheita das amostras, preparar as soluções de reforço, efectuar estudos de repetibilidade, homogeneização e caracterização das amostras, de forma a determinar os valores de referência (V_{Ref}) e do valor alvo (VA) de cada EAA. Designa-se por V_{Ref} aquele que será usado como valor convencionalmente verdadeiro, e a partir do qual serão calculados os erros dos resultados dos laboratórios participantes. Designa-se por Valor Alvo (VA) aquele que se espera obter ao adicionar uma

quantidade conhecida de solução de reforço, tendo em conta eventuais diluições ou reconstituições (RELACRE, 2011).

Quando a amostra de cada EI chega aos laboratórios, deve ser tratada como uma amostra de rotina, no que respeita a analistas, equipamentos e metodologias de ensaio. As análises devem ser efectuadas dentro dos prazos de conservação que cada laboratório participante tem implementado, tendo em conta o prazo estabelecido para o envio dos resultados.

Neste estudo, foram seleccionados os parâmetros físico-químicos definidos no Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto, para o controlo de Rotina 2, designadamente: nitratos; nitritos; amónia; alumínio; ferro; manganês; oxidabilidade; cor; pH; condutividade e turvação.

Alguns analitos são quantificados directamente na matriz, enquanto outros o são, após adição de soluções de reforço à matriz – *spikings*, que podem ter diferentes concentrações dependendo da respectiva distribuição. Os parâmetros cor, pH, condutividade e turvação são analisados directamente na matriz, ao contrário dos nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês e oxidabilidade, que são analisados após reconstituição da amostra com as respectivas soluções de reforço.

Os resultados de cada laboratório participante são enviados através do preenchimento de uma folha de cálculo *Microsoft® Office Excel®*, na qual é registado um único resultado numérico, expresso nas unidades que já se encontram previamente definidas e com um número de algarismos significativos considerado adequado, mas nunca inferior a dois. Os resultados inferiores ao LQ devem ser identificados com “< LQ”, indicando sempre o valor numérico deste LQ. Caso o laboratório pretenda, pode indicar o valor de incerteza associado a esse resultado. A incerteza apresentada deve ser calculada de modo a que seja possível efectuar-se a sua avaliação, através do *erro normalizado (En)*.

A RELACRE efectua a validação dos resultados enviados pelos laboratórios participantes através do *Z-score* e do *En* no caso os laboratórios que reportem a incerteza do seu resultado.

2.2. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes nos Ensaios de Aptidão em Análises de Águas

2.2.1. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes com Base no *Z-score*

Os resultados dos EI podem ser avaliados com base no *Z-score*, uma estatística robusta, definida como:

$$Z - score = \frac{(X_{lab} - X_v)}{s}$$

em que X_{lab} é o valor obtido pelo laboratório participante, X_v é o valor aceite como verdadeiro ou estabelecido no ensaio interlaboratorial e s é a unidade de desvio, neste caso o desvio-padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial (RELACRE, 1996a; Quevauviller, 2002).

De acordo com o programa de execução dos EAA (RELACRE, 2011), o valor aceite como “verdadeiro” pode ser calculado de três modos diferentes:

- Modo A, quando o Laboratório Preparador evidencie (pelo seu Controlo da Qualidade) valores concordantes com o Valor Alvo, ou com os valores dos membros da Comissão Consultiva, o resultado apresentado pelo Laboratório Preparador é aceite como $VRef^a$;
- Modo B, caso não estejam reunidas as condições para aplicar o Modo A, é usada como $VRef^a$ a média robusta (obtida pelo algoritmo de *Winsorização* – ISO 5725-5 (ISO, 1998) dos resultados dos participantes). Caso se considere que o $VRef^a$ se encontra em zona de quantificação difícil, i. e., junto ao $LQ_{mín}$, o $VRef^a$ pode ser calculado considerando também os valores não quantificados (valores inferiores aos $LQ_{mín}$ apresentados pelos laboratórios participantes);
- Modo C, quando, em situações excepcionais (por exemplo parâmetro ausente ou distribuição multimodal) será adoptado o método mais adequado a essa situação, que será descrito e justificado caso-a-caso.

Em consequência, a unidade de desvio admissível, de acordo com o programa de execução referido anteriormente é calculada de acordo através de um dos seguintes modos:

No caso do Modo A, determina-se com:

$$s_{\text{Ref}} = \frac{EMA}{3}$$

em que *EMA* é o erro máximo admissível – critério de exactidão, que corresponde ao erro sistemático e é igual à diferença entre o valor médio de um grande número de medições repetidas e o valor real, descrito no Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto. Para os parâmetros não abrangidos pelo Decreto-Lei n.º 306/2007, serão usados os *EMA* estabelecidos e constantes da ficha de resultados com base no histórico associado a cada parâmetro neste EAA.

Para o Modo B, calcula-se:

$$s = SH$$

em que *SH* é o desvio-padrão dos ensaios de homogeneidade. No momento da recolha de amostras para os laboratórios participantes, são também recolhidas amostras em intervalos regulares, que são posteriormente analisadas pelo laboratório preparador para verificar se existe algum tipo de padrão visível na amostra distribuída.

No caso do Modo C, obtém-se através de:

$$s = SR$$

em que *SR* é o desvio-padrão robusto, método usado para estimar o desvio-padrão na presença de valores aberrantes.

No cálculo do *Z-score* utiliza-se, sempre que possível, o Modo A para a obtenção do V_{Ref} e para a unidade de desvio admissível, excepto se com o modo B se obtiverem valores superiores, ou se através do modo C se determinarem valores inferiores (RELACRE, 2011). Com base no critério para a classificação do desempenho do laboratório participante definido por RELACRE (1996a) e Miller & Miller (2000):

$$|Z\text{-score}| < 2 \quad \text{Satisfatório}$$

$2 < |Z\text{-score}| < 3$ Questionável

$|Z\text{-score}| > 3$ Insatisfatório

$|Z\text{-score}| > 4$ Grave

Consideraram-se, nesta secção do trabalho, os *Z-score* como “satisfatórios”, “insatisfatórios” e “graves”.

As percentagens de laboratórios cujo *Z-score* foi classificado como “insatisfatório” ou “grave” p_j (RELACRE, 2001-2009) foram depois convertidas em número de laboratórios n_{ij} através do número total de participantes por cada ensaio N_i , usando a seguinte equação:

$$n_{ij} = \frac{p_j \cdot N_i}{100}$$

Posteriormente determinaram-se as proporções de laboratórios p , através de:

$$p = \frac{n_i}{N_i}$$

Calcularam-se os erros-padrão (*se*) associados a cada proporção p , através de (Esteves, in press):

$$se = \sqrt{\frac{p \cdot (1 - p)}{p}}$$

2.2.2. Avaliação do *Z-score* em Função da Concentração de Analito

Pretendeu-se, ainda, estudar a influência da concentração dos analitos nas amostras distribuídas em cada EAA, sobre o desempenho dos laboratórios participantes.

Desta forma, os resultados para cada parâmetro estudado foram divididos em dois grupos: um inferior ao Limite de Quantificação mínimo (LQmín); e outro superior ao LQmín. O LQmín é calculado como 30 % do valor paramétrico exigido pela Directiva 98/83/CE. Os valores paramétricos baseiam-se nos conhecimentos científicos e no princípio da acção preventiva, de forma a garantir que a água destinada ao consumo humano possa ser consumida com segurança durante toda a vida do consumidor, e são definidos como o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar (Decreto-Lei n.º 306/2007). Sendo assim, apresentam-se na

Tabela I os LQmín dos parâmetros para águas de consumo humano, abordados neste estudo.

Tabela I – Valor paramétrico, Limite de quantificação mínimo (LQmín) e exactidão de acordo com o Decreto-Lei n.º 306/2007 para os parâmetros estudados.

Parâmetro	Valor paramétrico	LQmín	Unidade	Exactidão (% do valor paramétrico)
Nitratos	50	15	mg/L NO ₃	10
Nitritos	0,5	0,15	mg/L NO ₂	10
Amónia	0,50	0,15	mg/L NH ₄	10
Alumínio	200	60	µg/L Al	10
Ferro	200	60	µg/L Fe	10
Manganês	50	15	µg/L Mn	10
Oxidabilidade	5	1,7	mg/L O ₂	25
Cor	20	6	mg/L PtCo	-
pH	≥ 6,5 e ≤ 9	Não aplicável	Escala Sörensen	-
Condutividade	2500	750	µS/cm	10
Turvação	4	1	NTU	25

O teste de significância de Qui-quadrado (χ^2), que permite verificar se a frequência com que determinado acontecimento observado numa amostra se desvia significativamente ou não da frequência com que ele é esperado. Assume-se que as observações provêm de uma população com uma distribuição normal. Adicionalmente, têm de se cumprir determinadas condições ou pressupostos, nomeadamente: as observações devem ser frequências ou contagens; os dados têm que ser organizados em classes (i.e. tabelas de contingência) e cada observação pertence a uma só classe. De uma maneira geral, o teste do Qui-quadrado deverá ser apenas usado se o número total de observações for igual ou superior a 50 e se as frequências esperadas forem superiores a 5. Todavia, esta regra não é rígida (Miller & Miller, 2000). Utilizou-se o teste de significância Qui-quadrado (χ^2) para avaliar se a concentração de analito na amostra influencia o desempenho dos laboratórios (i.e. o valor de Z-score). A estatística de teste é dada por:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(n_i - n_{ei})^2}{n_i}$$

em que n_i é a frequência obtida para cada classe e n_{ei} é a frequência esperada para cada classe. As frequências observadas n_i são obtidas directamente dos dados das amostras, enquanto as frequências esperadas n_{ei} são calculadas a partir das observadas.

As tabelas de contingência obtidas neste estudo incluem dois grupos, um inferior ao LQmín e outro superior ao LQmín, e três classes, número de laboratórios com *Z-score* satisfatório, insatisfatório e grave. Desta forma, o valor crítico do Qui-quadrado para 2 graus de liberdade e para 95 % de confiança ($\alpha=0,05$) é 5,99 (Miller & Miller, 2000).

2.3. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios com Base na Estimativa das Incertezas

O uso dos EI para a avaliação da estimativa das incertezas começou a ser disponibilizado no ensaio de aptidão de águas a partir de Fevereiro de 2003. A apresentação da estimativa associada ao resultado enviado é opcional e a sua avaliação é efectuada através do *erro normalizado* (En) (RELACRE, 2011).

2.3.1. Teste de Grubbs para aberrantes

Verificou-se que existiam alguns dados de En que apresentavam um afastamento muito grande dos restantes, i.e. poderiam considerar-se aberrantes (ou *outliers*). Optou-se por usar um teste estatístico para decidir sobre a eventual eliminação. Existem vários testes estatísticos para decidir sobre a eliminação de valores aberrantes: teste de Dixon (ou teste-Q); teste de Cochran; e o teste de Grubbs. Neste trabalho utilizou-se o teste de Grubbs (ISO, 1994a).

Para testar estatisticamente se todos os resultados de uma amostra provêm da mesma população, o teste de Grubbs compara o desvio absoluto do resultado considerado suspeito de ser aberrante relativamente à média e ao desvio-padrão da amostra através da estatística G_p :

$$G_p = \frac{|x_p - \bar{X}|}{s}$$

em que x_p é o valor suspeito, \bar{X} é a média de valores na amostra e s é o desvio-padrão amostral calculado com o valor suspeito. Este teste assume que a população tem uma distribuição normal, e apenas pode ser realizado se existirem mais do que três valores.

O resultado de G_p é posteriormente comparado com o valor crítico de G que se encontra tabelado (ISO, 1994a) para o número de valores/observações (ou tamanho da amostra) e o nível de confiança pretendido (neste trabalho, 99 % de confiança).

2.3.2. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes com Base no seu *Erro Normalizado*

Os resultados tratados neste ponto dizem respeito aos valores de *erro normalizado* (En). Os En , que constam dos relatórios de EAA, permitem aos laboratórios avaliarem as suas estimativas das incertezas, isto é, verificar se existe sobreposição entre os V_{Ref}^a e o valor do laboratório. O En é obtido através de:

$$En = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{(U_{lab}^2 + U_{ref}^a)}}$$

em que X_{lab} é o valor obtido pelo laboratório, X_v é o valor aceite como verdadeiro, quer seja o valor do certificado do MRC, ou o valor estabelecido no ensaio interlaboratorial, U_{vlab}^2 é a incerteza expandida indicada pelo laboratório participante e U_{vRef}^a é a incerteza expandida a ser estimada pelo Responsável Técnico, da RELACRE, tendo em conta os resultados do laboratório preparador e da homogeneidade das amostras, ou do MRC, no caso da determinação do parâmetro não ser realizada pelo laboratório preparador. O critério de avaliação En é “satisfatório” quando o valor obtido se encontra entre -1 e 1 e “insatisfatório” quando o valor é menor do que -1 ou superior a +1 (RELACRE, 1996a).

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Factores Associados ao Desempenho dos Laboratórios participantes

O desempenho que um laboratório apresenta num ensaio interlaboratorial está condicionado por diversos factores externos ao laboratório e internos a cada laboratório.

3.1.1. Factores Externos aos Laboratórios Participantes

Estes factores prendem-se com a organização e os desafios propostos pela entidade fornecedora do EI.

Como já foi referido anteriormente, num EI podem ser enviadas matrizes naturais ou sintéticas, e além disso, a matriz enviada pode ser analisada directamente ou ser primeiro reforçada, antes da quantificação.

No EI estudado, é enviado aos laboratórios participantes uma matriz natural e as respectivas soluções de reforço, sendo a quantificação efectuada consoante o parâmetro, só na matriz ou na matriz previamente reforçada.

3.1.1.a) Matriz

A matriz difere de distribuição para distribuição, mas em teoria é igual, por distribuição para todos os laboratórios participantes. A matriz enviada, neste EI pode corresponder a uma água natural ou uma água tratada para consumo humano.

3.1.1.b) Soluções de Reforço

As soluções de reforço (*Spiking*) permitem às entidades fornecedoras do EI testar a capacidade técnica dos laboratórios participantes, para quantificarem analitos em diferentes concentrações, que não existiam à partida na matriz.

No EAA estudado, são fornecidas 4 soluções de reforço, para a quantificação de:

- fluoretos, fosfatos e amónia, nitratos e nitritos;
- metais em meio nítrico a 0,5 %;
- mercúrio;
- oxidabilidade.

De notar que as concentrações dos diversos parâmetros na solução final (matriz reforçada) dependem da distribuição em causa.

3.1.2. Factores Internos a cada Laboratório Participante

Neste ponto estão incluídos aspectos que são específicos de cada laboratório, e que afectam apenas o seu próprio desempenho.

3.1.2.a) Metodologia Analítica

O método analítico utilizado em cada ensaio deve ter robustez ajustada à amostra distribuída e a gama de concentração tem que estar ajustada. Além disso, cada método deve estar validado com os respectivos mecanismos de controlo de qualidade interno e externo por exemplo, através da utilização de MRC.

Os equipamentos devem ser ajustados às especificações exigidas, para a validação dos métodos, devem ser verificados periodicamente, calibrados de acordo com a NP EN ISO/IEC 17025 (quando aplicável) e serem sujeitos a manutenções periódicas.

3.1.2.b) Intervenção Humana

A formação, treino e motivação do analista que quantifica cada parâmetro, também são determinantes para o desempenho final do laboratório participante. As fases de transcrição dos resultados e respectiva validação são aspectos fundamentais para a obtenção de um bom resultado enviado a enviar à entidade fornecedora do EI. Nestas etapas, a intervenção humana pode fazer toda a diferença, pelo impacte que têm no registo numérico fornecido à entidade distribuidora.

3.2. Laboratórios Participantes nos Ensaio Interlaboratoriais

No programa de comparação interlaboratorial fornecido pela RELACRE participam laboratórios acreditados e não acreditados.

Na Tabela II verificamos o número de laboratórios que participaram no ensaio interlaboratorial, entre 2001 e 2009, por parâmetro.

Tabela II – Número de laboratórios participantes por parâmetro, entre 2001 e 2009.

Parâmetro	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	Média
Nitratos	72	78	75	79	74	77	64	67	66	72
Nitritos	76	84	79	78	73	74	62	66	65	73
Amónia	71	77	69	72	65	68	57	61	58	66
Alumínio	45	43	39	48	48	50	44	41	38	44
Ferro	75	82	74	75	73	75	57	65	63	71
Manganês	50	52	49	54	53	55	54	47	46	51
Oxidabilidade	-	-	-	-	73	71	62	71	50	65
Cor	37	49	47	55	58	62	51	60	60	53
pH	84	89	83	88	79	84	71	75	72	80
Condutividade	80	86	80	85	78	83	71	74	73	79
Turvação	44	59	54	64	63	67	67	65	55	60

Não se consegue verificar nenhum tipo de tendência crescente ou decrescente do número de laboratórios participantes ao longo do tempo (Tabela II). Este facto pode ser explicado por duas razões: a primeira tem a ver com o número de distribuições fornecidas e outra prende-se com o facto de a RELACRE ter disponibilizado uma distribuição com a possibilidade de colheita da amostra.

O número de distribuições alterou-se durante o período do estudo e a participação dos laboratórios não tinha carácter obrigatório de participação. Assim sendo, verificou-se que o número de distribuições variou da seguinte forma: duas distribuições em 2001 e 2002; três distribuições entre 2003 e 2008 e quatro distribuições em 2009.

Na análise do número de laboratórios participantes por ano, constatou-se que nas distribuições do mês de Maio há um aumento do número de laboratórios participantes. Este aumento deveu-se ao facto da RELACRE nas distribuições de Maio permitir a colheita da amostra, desta forma os laboratórios que possuíam a amostragem acreditada eram forçados a participar nesta distribuição de forma a evidenciar o cumprimento de

um dos requisitos da NP EN 17025. Esta distribuição foi disponibilizada entre 2003 e 2008, em 2009 a RELACRE passou a disponibilizar mais dois tipos de EI, onde se avalia a amostragem de uma outra forma: Ensaio de Campo em Amostras de Água para Consumo Humano e Colheita, Preservação e Transporte de Amostra de Água de Consumo Humano.

Os parâmetros que apresentam maior número de laboratórios participantes são o pH (80) e a condutividade (79) e com menor número de participantes, o alumínio (44) e o manganês (51) (Tabela II).

3.3.Evolução Temporal dos Desempenhos Satisfatórios

Numa primeira abordagem à informação recolhida analisou-se a evolução temporal das médias anuais de laboratórios com desempenhos satisfatórios para os diversos parâmetros, como se apresenta na Tabela II. O desempenho dos laboratórios é claramente satisfatório. Uma análise geral mostra que os valores máximos de desempenhos satisfatórios foram observados nos dois últimos anos considerados (2008 e 2009), com a exceção para os parâmetros pH e turvação.

Tabela III – Percentagem (média anual) dos laboratórios com desempenho satisfatório para os seguintes parâmetros: nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês, oxidabilidade, pH cor, pH condutividade e turvação.

Parâmetro	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	Média
Nitratos	80	86	77	82	90	91	92	89	94	87
Nitritos	81	88	83	68	89	83	92	94	90	85
Amónia	72	71	71	73	76	87	86	85	91	79
Alumínio	43	60	49	67	70	54	66	77	81	63
Ferro	81	84	73	87	91	80	88	91	94	86
Manganês	85	73	81	72	68	83	88	82	89	80
Oxidabilidade	-	-	-	-	60	84	88	86	92	82
Cor	60	91	74	93	97	73	90	100	97	86
pH	81	76	83	93	89	94	97	95	93	89
Condutividade	87	85	90	88	90	87	89	90	87	88
Turvação	-	84	54	79	98	30	42	75	60	65

Legenda: assinalam-se a negrito os valores máximos observados no período estudado.

Na Tabela IV apresentam-se os valores extremos das percentagens de laboratórios com desempenhos satisfatórios, indicando a data da distribuição e o valor de referência correspondente. Nesta Tabela pode constatar-se que quando o valor de referência é inferior ao LQmín, a percentagem de satisfatórios é menor do que quando o valor de referência é superior ao LQmín.

Comparando os desempenhos dos laboratórios participantes, pode verificar-se que as concentrações de analitos inferiores aos LQmín estão associadas a um maior número de laboratórios com desempenho insatisfatório. Ao cruzar-se a informação da Tabela IV com a da Tabela I, verifica-se que esta tendência é clara para os seguintes parâmetros: nitratos; amónia; manganês e oxidabilidade. Por outro lado, os parâmetros alumínio, ferro, cor e pH não parecem revelar a mesma tendência. Nos metais (alumínio e ferro), que normalmente são quantificados por espectrofotometria de absorção atómica, já não é clara a relação anterior, uma vez que nesta metodologia os limites de detecção e quantificação são geralmente muito inferiores aos que são usados nas metodologias de absorção molecular. Para a cor, nos valores correspondentes à percentagem mínima de satisfatórios, a principal interferência costuma ser a turvação. Para o pH a agitação da amostra é considerada o principal factor de erro durante a sua quantificação em bancada.

Tabela IV – Valores extremos (mínimo e máximo) da percentagem de laboratórios com desempenho satisfatório, data da distribuição e valor de referência (VRef^a) nas distribuições analisadas, entre Maio de 2001 e Novembro de 2009.

Parâmetro	Mín. (%)	Data	VRef ^a	Máx. (%)	Data	VRef ^a	LQmín
Nitratos	64	Out-03	10,1	99	Mai-09	26,33	15
Nitritos	32	Fev-04	0,054	98	Fev-08	0,022	0,15
Amónia	51	Fev-03	0,065	94	Set-09	0,64	0,15
Alumínio	31	Out-01	71	89	Nov-09	40	60
Ferro	41	Out-03	103	100	Fev-03	Não houve	60
Manganês	50	Fev-05	14,9	95	Mar-09	47,8	15
Oxidabilidade	60	Nov-05	1,4	98	Nov-09	2,0	1,7
Cor	29	Fev-06	3,3	100	Mai-05 Mai-06	3,0 3,3	6
pH	63	Nov-02	7,19	100	Jun-02 Nov-06	7,05 7,52	Não aplicável
Condutividade	82	Jun-02 Mar-09 -	634 222 -	93	Out-03 Fev-05 Fev-08	193 85,1 998	750
Turvação	20	Mai-09	0,29	100	Set-09	0,34	1

3.4. Evolução Temporal das Proporções de Laboratórios com Desempenhos Insatisfatório e Grave

A variação interanual da proporção de laboratórios com desempenhos considerados insatisfatórios e graves ao longo do tempo é representada nas Figuras 3.1 a 3.7. Claramente, os desempenhos insatisfatórios e graves têm diminuído para as formas azotadas (nitratos, nitritos e amónia), metais (alumínio, ferro e manganês) e pH. Pelo

contrário, os outros parâmetros estudados, oxidabilidade, cor, condutividade e turvação, não evidenciam uma tendência explícita ao longo do tempo.

Em seguida analisam-se, para cada parâmetro, as distribuições com proporções mais elevadas de desempenhos insatisfatórios e graves, tentando-se associá-las às respectivas causas.

Parâmetro a parâmetro, enquadra-se o desempenho do LES no âmbito dos EAA, apresentando-se os *Z-score* ao longo do tempo para os ensaios incluídos no âmbito da sua acreditação.

3.4.1. Formas Azotadas:

Nitratos

No que diz respeito ao parâmetro nitratos (Figura 3.1a), verifica-se que em Maio de 2001 existiu uma proporção alta de insatisfatórios (de 0,23 ou 23%). Isto pode dever-se ao facto do V_{Ref}^a ser de 0,736 mg/L NO_3^- , portanto muito inferior ao limite de quantificação mínimo estabelecido, de 15 mg/L NO_3^- (Tabela I). Nestas circunstâncias, pode ocorrer que o laboratório participante tenha o seu LQ mal validado e que esteja a tentar quantificar analito abaixo do limite mínimo que o seu método permite. Outra hipótese é que o laboratório esteja a testar o seu LQ e envie um valor de analito inferior ao LQ que tem validado.

Em Outubro de 2003 verificou-se um aumento da proporção de graves (0,21). Esta ocorrência parece estar associada à interferência da matriz enviada. Esta correspondia a uma água natural, de um poço superficial. Nas últimas 48 horas antes da respectiva recolha ocorreu uma grande pluviosidade, causando lixiviação dos terrenos vizinhos. Assim a matriz distribuída apresentava-se turva, o poderia estar associada à presença de matéria orgânica. A presença de matéria orgânica e turvação são interferentes que impedem a utilização do método 4500- NO_3^- B absorção molecular ultravioleta do SMEWW (Eaton *et al.*, 2005), método vulgarmente usado para quantificar nitratos em águas de consumo humano (Eaton *et al.*, 2005; RELACRE, 2001-2009).

O desempenho do LES ao longo do tempo foi sempre considerado satisfatório excepto em Novembro de 2005 e Novembro de 2008. A justificar estas situações de

não-conformidade foram identificadas e corrigidas duas causas distintas. Na distribuição de 2005, os nitratos foram quantificados pelo método espectrofotométrico referenciado na NP 4338-1 (IPQ, 1996), eliminando-se a interferência dos cloretos com a adição de sulfato de prata, de acordo com a mesma NP. Este composto terá contribuído para acentuar a cor da solução e, por isso, dado origem à sobre-quantificação de nitratos (cujo *Z-score* foi 4,7). Em 2008 utilizou-se a distribuição de Novembro para testar o LQ validado que era de 3 mg/L NO_3^{2-} , ora o V_{Ref}^a nesta distribuição foi de 2,9 mg/L NO_3^{2-} e enviou-se 2,43 mg/L NO_3^{2-} , portanto o *Z-score* foi de -4,7. Concluiu-se que o valor que o LES tinha validado com LQ estava ajustado aos requisitos legislados e que se o valor enviado fosse <3 mg/L NO_3^{2-} , o *Z-score* obtido seria de -1.

Nitritos

Relativamente aos nitritos (Figura 3.1b), destacam-se duas distribuições com elevadas proporções de insatisfatórios e graves em Fevereiro de 2004 (0,29 e 0,39, respectivamente) e de graves em Fevereiro de 2006 (0,26). Na primeira situação e segundo a RELACRE, a adição accidental de cloro residual durante a preparação das amostras enviadas aos laboratórios terá contribuído para a sub-quantificação de nitritos, por interferência na cor desenvolvida durante a análise. Em Fevereiro de 2006, o aumento dos desempenhos graves terá resultado do facto da concentração de nitritos ser muito baixa, o V_{Ref}^a era 0,012 mg/L NO_2^- que é bastante inferior ao $\text{LQ}_{\text{mín}}$, de 0,15 mg/L NO_2^- .

Verificou-se que, no período estudado, ocorreram duas distribuições com desempenhos desfavoráveis do LES. Em Fevereiro de 2004, a justificação é a mesma apontada para muitos outros laboratórios, associada à preparação da amostra enviada nesta distribuição, portanto não estará directamente associada a uma falha técnica do LES. Em Outubro de 2004, utilizou-se esta distribuição para testar o LQ que então estava definido, concluindo-se que este teria que ser aumentado, porque não havia necessidade legal para ter um valor tão baixo (0,02 mg/L NO_2^-), dado que o $\text{LQ}_{\text{mín}}$ imposto pela legislação é de 0,15 mg/L NO_2^- . Desde então, o LES tem validado o valor de 0,10 mg/L NO_2^- como LQ para nitritos.

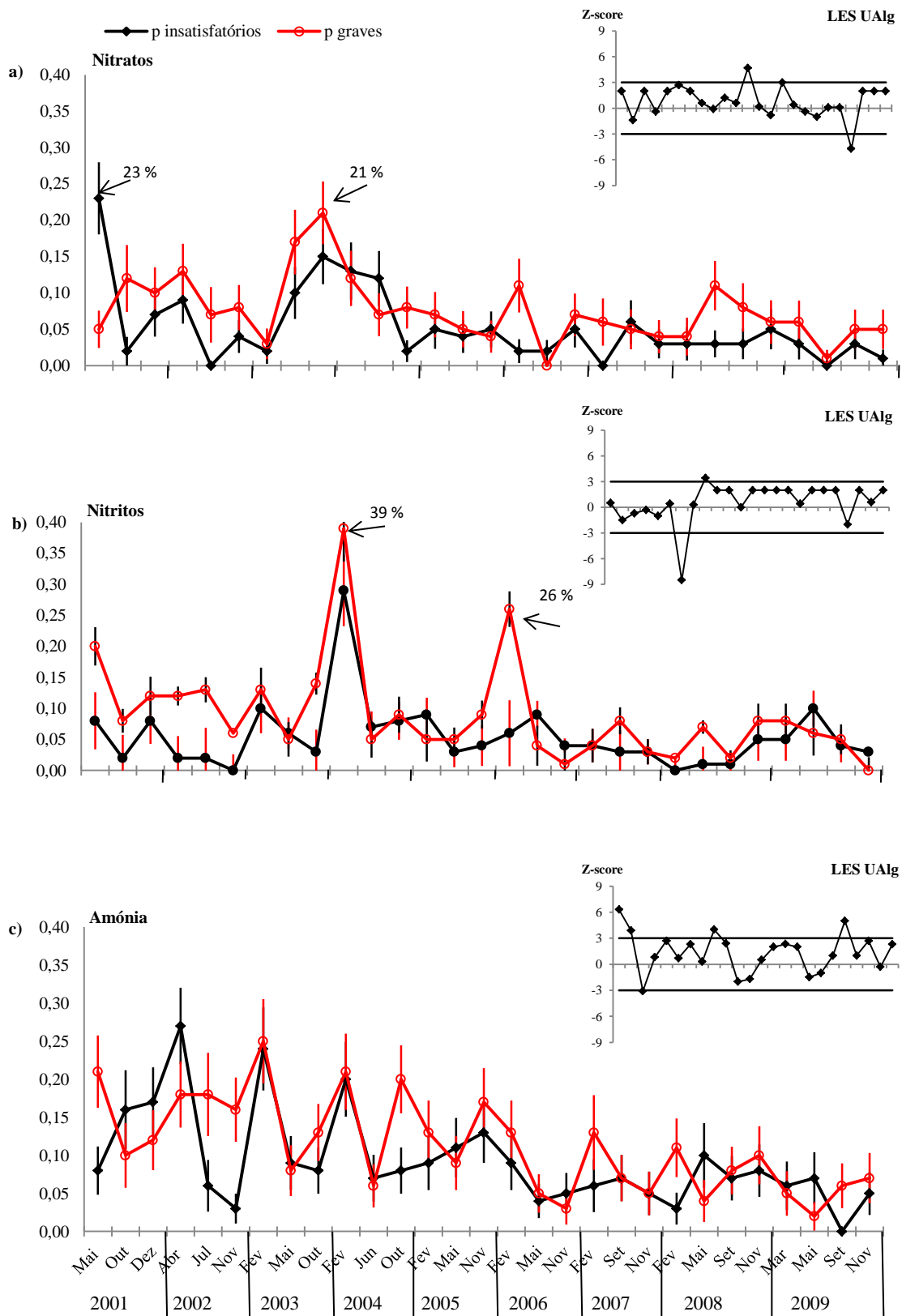


Figura 3.1 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de Z-score, para as formas azotadas. Em pormenor, incluem-se os resultados de Z-score para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAIG).

Amónia

A amónia é o parâmetro analítico cuja determinação é mais crítica por comparação com as outras formas azotadas. As proporções de desempenhos insatisfatórios e graves são, por isso, relativamente mais elevadas (Figura 3.1c).

A quantificação da amónia está sujeita, ao longo das várias etapas de análise, a interferências de natureza diversa. O método mais usado pelos laboratórios participantes nestes EI é a espectrometria de absorção molecular, nomeadamente o método espectrofotométrico do fenato (SMEWW ref^a 4500-NH₃ F) (Eaton *et al*, 2005). De acordo com esta metodologia, a quantificação da amónia deve ser efectuada com a maior brevidade possível, de preferência após 24 horas a colheita e com a amostra refrigerada. Nos EI não acontece e, portanto, as amostras são acidificadas, daí a ocorrência de interferências. Atendendo ao risco da contaminação em laboratório, todo o material usado para a quantificação deste analito deve ser tratado com uma solução de ácido clorídrico a 5 % e posteriormente lavado com água desionizada. Quando se trata de uma água clorada, o cloro residual também interfere nas determinações, promovendo sobrequantificações de amónia. Nesta situação, imediatamente após a colheita devia ser adicionado um agente descolorante (por exemplo, tiosulfato de sódio) à amostra (Eaton *et al*, 2005). Para além destes aspectos, existe um conjunto de substâncias que ocorrem em águas naturais, que também podem interferir na quantificação da amónia, nomeadamente, ferro, matéria orgânica e cloretos (Eaton *et al*, 2005). Quando existem estes interferentes, a quantificação deve ser precedida por destilação ou filtração da amostra, devidamente controladas, de forma a não introduzirem amónia na amostra (Eaton *et al*, 2005).

A amónia em águas de consumo humano deve ocorrer, à partida, em concentrações baixas e, portanto, muitas vezes próximas dos LQ validados nos diferentes laboratórios participantes nestes EAA (Tabela I). Este facto dificulta o desempenho dos laboratórios participantes. Provavelmente terá sido esta a justificação para as proporções mais elevadas de desempenhos insatisfatórios e graves neste parâmetro nomeadamente em Abril de 2002 (VRef^a 0,177 mg/L NH₄⁺), Fevereiro de 2003 (VRef^a 0,065 mg/L NH₄⁺) e Fevereiro de 2004 (VRef^a 0,104 mg/L NH₄⁺).

Relativamente à determinação de amónia é evidente a melhoria ao longo do tempo no desempenho dos laboratórios participantes (Tabela II), sendo que é mais acentuada de 2005 para 2006 (as médias anuais passam de 76 para 87 %). Esta melhoria está muito

provavelmente relacionada com a otimização das metodologias analíticas, e respectivos mecanismos de controlo de qualidade, impostos pela legislação que pouco tempo depois entrou em vigor e que os laboratórios já sabiam que teriam que dar cumprimento (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto).

Quanto à evolução do desempenho do LES na determinação da amónia, parece verificar-se que o controlo de qualidade associado à acreditação deste ensaio foi um grande contributo para a melhoria da qualidade do seu desempenho. A partir de Julho de 2002, aquando da concessão da acreditação, nas 22 distribuições em que o LES participou apenas duas tiveram desempenhos que não foram satisfatórios. Em Outubro de 2004, o $Z\text{-score} > 3$ esteve associado a uma correcção do LQ que passou de 0,04 para 0,12 mg/L NH_4^+ . Em Maio de 2008, terá existido uma contaminação do material de vidro utilizado. Esta ocorrência levou à implementação de um novo procedimento de descontaminação do material.

3.4.2. Metais:

Relativamente aos metais estudados neste trabalho, parece verificar-se uma melhoria do desempenho ao longo do tempo nas quantificações de alumínio e ferro enquanto, para o manganês, os laboratórios têm tido desempenhos satisfatórios sem uma tendência clara na evolução temporal (Tabela II).

Alumínio

O alumínio parece ser o metal ao qual estão associados maiores proporções de desempenhos insatisfatórios e graves (Figura 3.2a).

Os métodos mais usados para a quantificação de alumínio são por espectrometria de absorção molecular, o Eriocromo Cianina R (SMEWW ref^a 3500-Al B) (Eaton *et al*, 2005), por espectrofotometria de absorção atómica com atomização em forno de grafite e por emissão óptica em plasma (ICP). Ao longo do tempo, a metodologia de espectrometria de absorção molecular tem vindo a ser substituída pelas outras acima mencionadas por apresentar limitações associadas a vários tipos de interferências analíticas. Em espectrofotometria de absorção molecular (EAM), a intensidade da cor, que se mede quando se quantifica o teor em alumínio é influenciada não só pela sua concentração mas também pelo tempo de reacção, temperatura, pH, cor, turvação e presença de outros iões, como o ferro e o manganês (Eaton *et al*, 2005). O pH da amostra deve ser aproximadamente 6,0, o que frequentemente não acontece uma vez que o pH da solução de reforço utilizada neste EI é

inferior a 2,0 (em meio nítrico 0,5 %). A influência da cor e da turvação neste método é “compensada” pela preparação de um branco, utilizando a amostra complexada com EDTA, e que é utilizado durante a leitura.

A partir de Novembro de 2006, tal como para a amónia e muito provavelmente devido às imposições legais que seriam impostas pela legislação que pouco tempo depois entrou em vigor e que os laboratórios já sabiam que tinham que dar cumprimento (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto), observou-se uma melhoria evidente no desempenho dos laboratórios participantes relativamente ao alumínio.

Ferro

As metodologias mais usadas para a quantificação de ferro são: espectrofotometria absorção molecular; espectrofotometria de absorção atómica com atomização em chama; ou atomização em forno de grafite e emissão óptica em plasma (ICP).

O ferro é um dos parâmetros quantificados por espectrometria de absorção atómica, e no período estudado, os laboratórios participantes apresentaram percentagens elevadas de desempenhos satisfatórios, sempre acima de 73 % (Tabela II).

A distribuição em que se verifica maior proporção de desempenhos graves foi a de Outubro de 2003 (Figura 3.2b), já associada anteriormente a uma amostragem em que tinha havido um período de grande pluviosidade, que levou à lixiviação dos terrenos vizinhos ao local da colheita. Assim, a matriz distribuída apresentava-se turva, provavelmente associado à presença de matéria orgânica, e portanto, de metais adsorvidos, recomendando-se que a amostra antes de ser analisada tivesse que ser digerida de forma a reportar o ferro total.

Manganês

As metodologias utilizadas na quantificação deste metal são aquelas que se utilizam para o ferro.

De um modo geral, as proporções de laboratórios com desempenhos insatisfatórios e graves foram baixas durante o período estudado (Figura 3.2c). No entanto, em Fevereiro de 2004 e Fevereiro de 2005 estas proporções foram mais elevadas provavelmente associadas ao facto dos valores de referência se encontrarem abaixo dos LQ estipulados para este parâmetro (Tabela II). Em Fevereiro de 2004 o VRef^a era de 8,3 µg/L Mn e em Fevereiro de 2005 de 14,9 µg/L Mn.

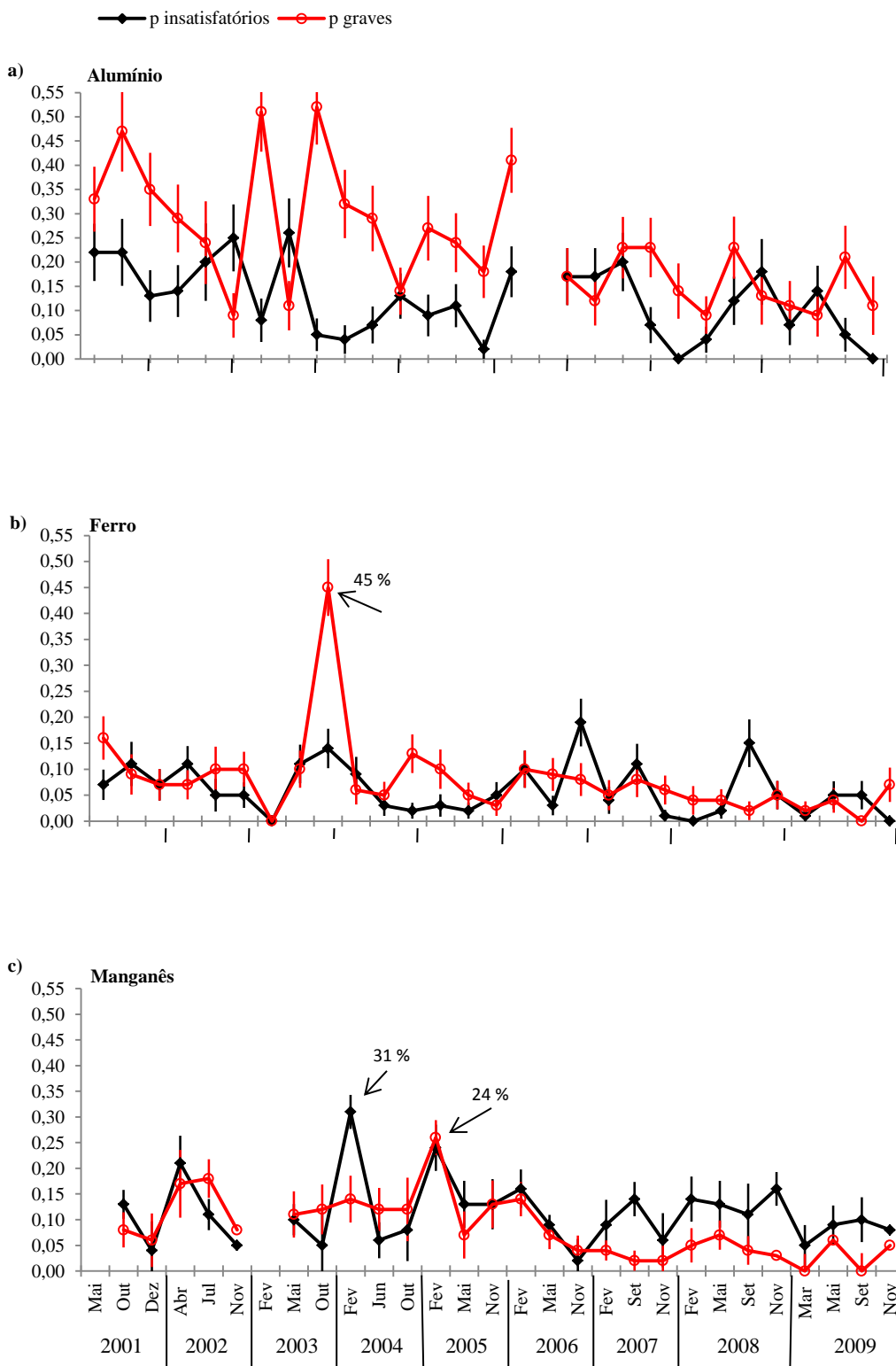


Figura 3.2 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de *Z-score*, para os metais (Alumínio, Ferro e Manganês).

3.4.3. Oxidabilidade

A oxidabilidade é um parâmetro para o qual se dispõe de dados apenas a partir de 2005, isto é, correspondentes a nove distribuições, mas que ao longo do tempo tem evidenciado uma melhoria no desempenho dos laboratórios participantes (Tabela II).

O índice de permanganato é a concentração em massa do oxigénio, relacionada com a quantidade de iões de permanganato, consumida por uma amostra em condições definidas. Exprime-se em mg/L O₂ e constitui uma forma de avaliar a contaminação de uma amostra de água, com quantidades pequenas de matéria orgânica (Rodier *et al*, 2009).

A primeira distribuição (em Novembro de 2005) foi a que apresentou maior proporção de desempenhos insatisfatórios (0,18) e a distribuição de Maio de 2008 a que apresentou maior proporção de desempenhos graves (0,14), de acordo com a Figura 3.3.

Um dos factores que influencia directamente o resultado é a lavagem deficiente do material de vidro usado, como tal é recomendada a passagem prévia do material por uma solução ácida de permanganato de potássio no material de vidro usado pela primeira vez, e por outro lado recomenda-se que se deixe ficar as soluções tituladas no material de vidro até à análise seguinte. (Rodier *et al*, 2009; ISO, 1993).

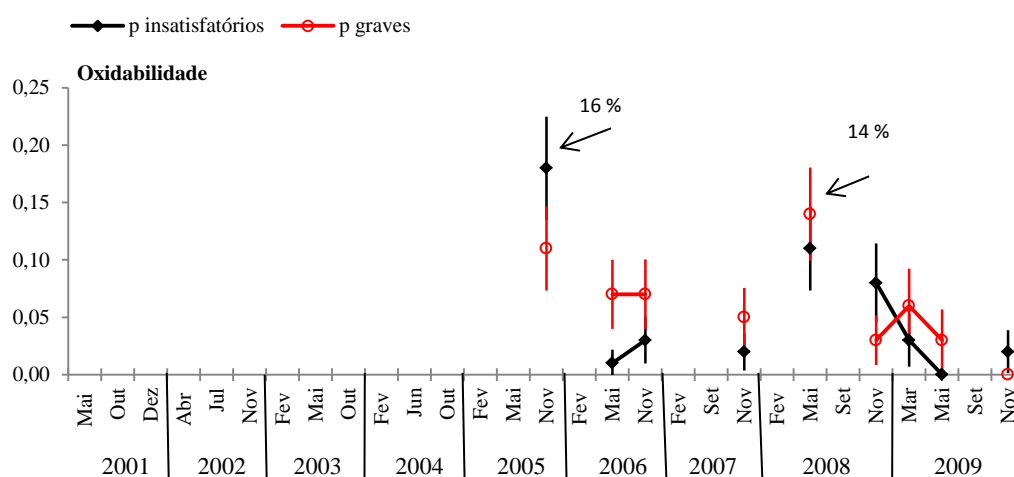


Figura 3.3 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de Z-score, para a Oxidabilidade.

3.4.4. Cor

Quando nos referimos à cor de uma amostra de água, deve distinguir-se cor verdadeira de cor aparente. A turvação da amostra provoca alteração da sua cor, pelo que quando uma amostra apresenta turvação, se esta não for removida, o resultado obtido deve ser referenciado como cor aparente. A turvação pode ser removida por filtração ou centrifugação (Eaton *et al*, 2005; IPQ, 1972; ISO, 1994c).

O pH condiciona a cor da amostra, assim quando se apresenta o resultado da cor, deve referir-se o pH a que a quantificação se realizou. Para os EI deve determinar-se a cor da amostra numa gama larga de valores de pH (Eaton *et al*, 2005; ISO, 1994c).

Na Figura 3.4 observam-se três picos de distribuições com desempenhos insatisfatórios e graves para os laboratórios participantes. Na distribuição de Dezembro de 2001, o VRef^a era de 1,8 mg/L PtCo muito abaixo do LQ_{mín} exigido aos laboratórios (Tabela I). Em Outubro de 2003, que corresponde ao episódio de pluviosidade já descrito anteriormente, o pH da matriz era anormalmente elevado (8,97) bem como o VRef^a para a cor (15 mg/L PtCo), tratava-se de uma amostra com turvação e portanto houve um aumento da proporção de desempenhos insatisfatórios (0,43). Na distribuição de Fevereiro de 2006, a proporção de insatisfatórios foi a mais elevada daquelas registadas (0,52) e pode ter sido devida ao facto uns laboratórios terem medido cor na amostra intacta e outros o terem feito após remoção da turvação. Estão, portanto, incluídos sem distinção os resultados de cor verdadeira e aparente.

Relativamente ao desempenho do LES no parâmetro cor, ocorreram duas distribuições com desempenhos graves, Fevereiro de 2006 e Maio de 2007. Ambas foram associadas ao facto da cor ter sido validada como cor verdadeira (após a remoção da turvação). No entanto os VRef^a assumidos pela RELACRE diziam respeito à medição da amostra intacta (cor aparente), condicionado assim a avaliação do resultado em termos de *Z-score*.

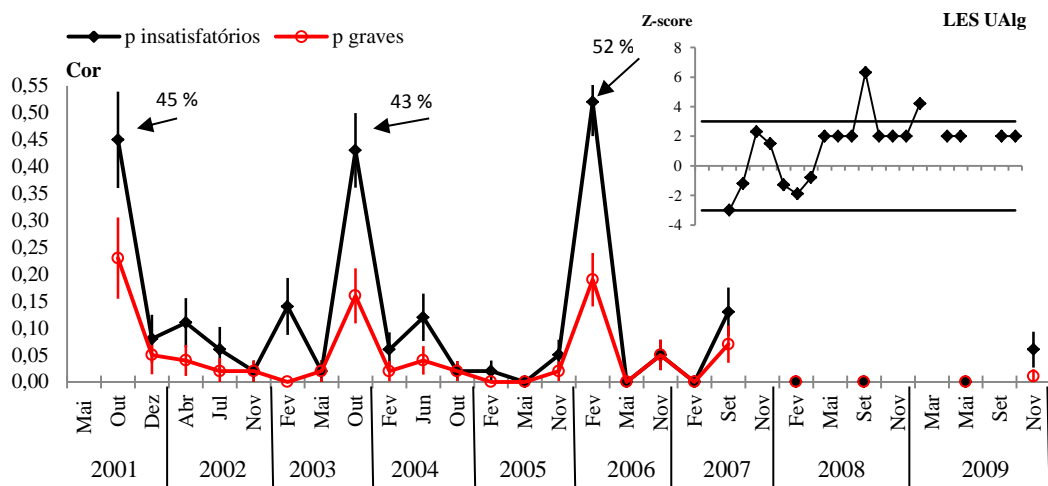


Figura 3.4 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de Z-score, para a Cor. Em pormenor, incluem-se os resultados de Z-score para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UA1g).

3.4.5. pH

O pH é o parâmetro que revela melhor evolução temporal, como se pode verificar na Tabela III e observar na Figura 3.5. Na determinação de pH o eléctrodo utilizado é de vidro e não sofre interferência provocada por cor, turvação, matéria coloidal, substâncias redutoras e salinidade (Eaton *et al*, 2005).

No período estudado, existem algumas distribuições que atingem proporções de insatisfatórios entre 0,16 (Abril de 2002) e 0,20 (Novembro 2002) (Figura 3.5). Uma das explicações possíveis para desempenhos insatisfatórios na quantificação do pH, pode ser o período de tempo entre a colheita da amostra e a sua medição em bancada. De acordo com ISO 5667-3 (ISO, 2003) o período de tempo máximo entre a colheita e a quantificação deve ser de 6 horas e recomenda-se que o recipiente deve ser cheio completamente excluindo todo o ar. Outra explicação está associada à agitação da amostra durante a colheita, transporte e na bancada, uma vez que promovendo a dissolução de CO₂ atmosférico esta promove a diminuição do pH.

Relativamente ao LES, também para o pH parece verificar-se que o controlo de qualidade associado à acreditação terá sido um importante contributo para a melhoria da qualidade do seu desempenho. A partir de Julho de 2002 aquando da concessão da acreditação, nas 22 distribuições em que o LES participou apenas 2 tiveram desempenhos que foram não satisfatórios. No período inicial da acreditação, o LES

disponha de um potenciómetro com algumas limitações metrológicas. A aquisição dum novo equipamento no início de 2003 passou a garantir melhor fiabilidade das medições. Contudo, em Novembro de 2002 o desempenho grave deveria estar associado a limitações do equipamento. Em Outubro de 2003, aquando da ocorrência de um novo desempenho não-satisfatório, não terá sido efectuado um controlo adequado da temperatura da amostra que devia estar acondicionada a 20 ± 2 °C e estava em 25 ± 2 °C. Outro aspecto que o LES passou a implementar desde Novembro de 2002, foi o de nunca agitar uma amostra de água natural durante a quantificação do pH. Desde então o desempenho do LES tem sido sempre satisfatório.

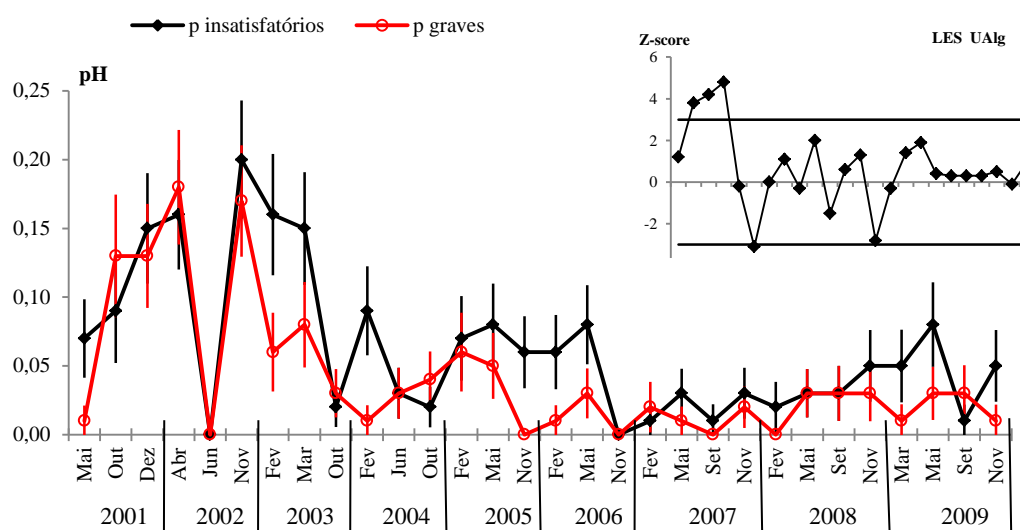


Figura 3.5 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de Z-score, para pH. Em pormenor, incluem-se os resultados de Z-score para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAIG).

3.4.6. Condutividade

A condutividade é um parâmetro com desempenhos laboratoriais satisfatórios regularmente elevados (geralmente acima de 85 %) (Tabela II). A condutividade consiste na capacidade que uma solução tem para conduzir corrente eléctrica e, normalmente, em amostras homogéneas a estabilização da sua leitura não é difícil. Não existem desempenhos insatisfatórios e graves relevantes no período estudado (Figura 3.6). O LES não foi excepção, sendo que o seu desempenho foi sempre satisfatório.

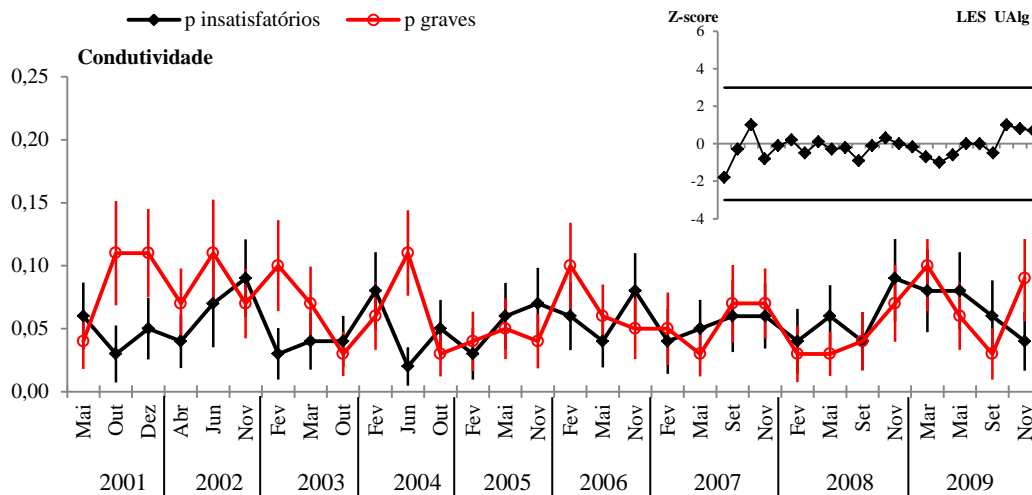


Figura 3.6 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de *Z-score*, para Condutividade. Em pormenor, incluem-se os resultados de *Z-score* para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAlg).

3.4.7. Turvação

A turvação é definida como a redução da transparência de um líquido, causada pela presença de matéria não dissolvida. Quando uma água contém substâncias não dissolvidas estas atenuam a radiação incidente e além disso as partículas insolúveis difundem a radiação em todas as direcções de uma forma desigual (ISO, 1999).

Relativamente à turvação e durante o período estudado, nas dezasseis distribuições consideradas a de Maio de 2003 é a que revela maior percentagem de desempenhos graves (0,48), seguindo-se a de Maio de 2009 com proporção de desempenhos insatisfatórios 0,30 e 0,25 de desempenhos graves. Em ambas as distribuições os V_{Ref}^a eram muito abaixo de $LQ_{mín}$ (1 NTU) exigido aos laboratórios, sendo respectivamente de 0,16 e 0,29 NTU. Nas distribuições de Outubro de 2003 e Outubro de 2004 a proporção de laboratórios com desempenho que se considerou insatisfatório e grave também atingiu valores relevantes. Outro factor a ter em conta é que a medição da turvação pode ser afectada por substâncias dissolvidas que absorvam luz (isto é que atribuam cor) (ISO, 1999). Este efeito é minimizado se as medições forem efectuadas a comprimentos de onda superiores a 800 nm (ISO, 1999). As bolhas de ar que se formam nas amostras também afectam a medição da turvação, esta interferência pode ser minimizada manuseando a amostra com muito cuidado.

Quanto ao desempenho do LES, ao longo do período estudado o Z-score para a turvação foi sempre satisfatório.

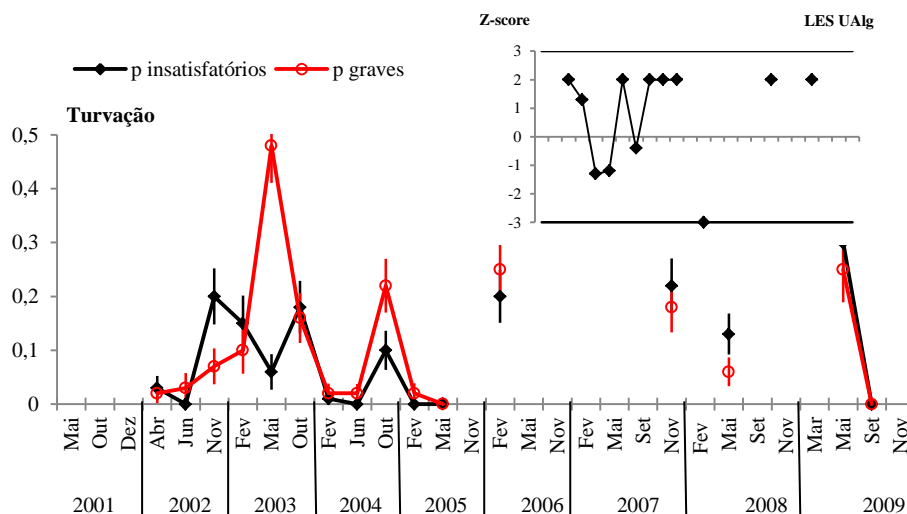


Figura 3.7 – Evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de Z-score, para a Turvação. Em pormenor, incluem-se os resultados de Z-score para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES UAig).

3.4.8. Conclusões da evolução Temporal das Proporções de Laboratórios com Desempenhos Insatisfatórios e Grave

No período estudado, a grande maioria dos laboratórios participantes neste EI, apresentaram melhorias no seu desempenho nos parâmetros que foram avaliados (Tabela III).

Para ter uma percepção mais realista desta melhoria, os resultados insatisfatórios e graves dos laboratórios foram tratados de forma a verificar, se existiria alguma relação linear e se desta forma poderia evidenciar melhor a sua evolução ao longo do tempo.

Nos nitratos houve uma ligeira diminuição das proporções dos resultados insatisfatórios e graves (Figura 3.8). No que diz respeito aos nitritos, os resultados não são conclusivos, tendo em conta que no período de tempo estudado apenas existiram duas distribuições com valores acima do LQmín, não permitindo desta forma avaliar o desempenho dos laboratórios na presença de nitritos. Quanto à amónia pode-se verificar que houve uma diminuição, tanto dos resultados insatisfatórios, como dos graves.

Relativamente aos metais estudados, o que revelou uma melhoria evidente foi o manganês, onde se verificou uma diminuição dos resultados graves. Dado que não houve praticamente nenhuma alteração nos insatisfatórios, pode-se concluir que houve um aumento dos resultados satisfatórios a partir de Maio de 2005. No que diz respeito ao ferro, apesar de não ser tão evidente como no manganês, este metal também evidencia uma melhoria no desempenho dos laboratórios, verificando-se uma diminuição dos desempenhos graves. O alumínio verifica-se que também há diminuição das proporções dos insatisfatórios e graves, sendo que a proporção dos graves tende a aproximar-se nos insatisfatórios (Figura 3.8).

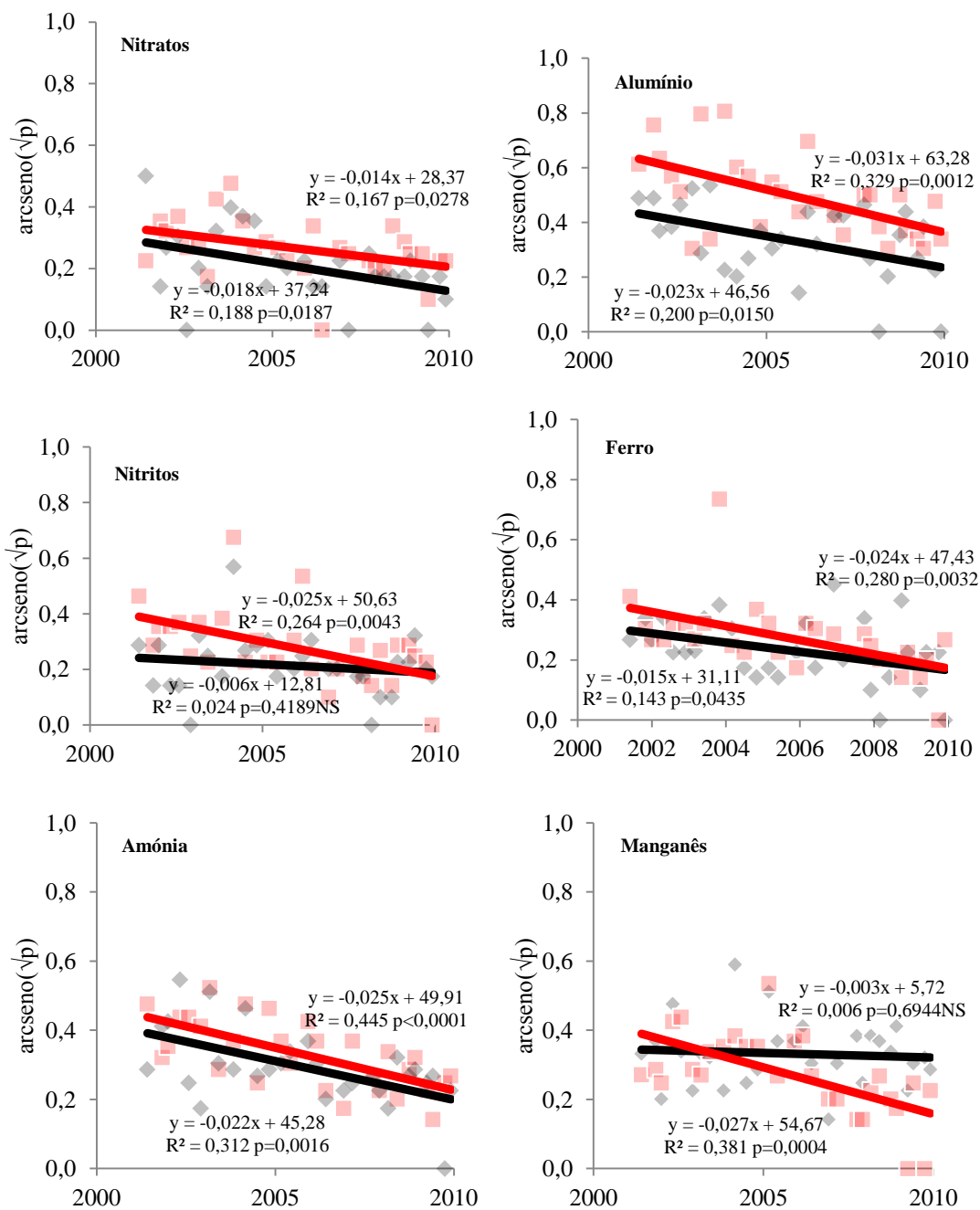


Figura 3.8 –Regressões lineares da evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de *Z-score*, para as formas azotadas e para os metais.

A oxidabilidade inicialmente apresentava uma percentagem de satisfatórios de 60 % e na última distribuição os laboratórios apresentaram 92 % de resultados satisfatórios (Tabela III e Figura 3.9).

Analisando a Figura 3.9 e no que diz respeito à cor consegue-se ver uma ligeira melhoria dos desempenhos dos laboratórios. Relativamente ao pH, verifica-se uma ligeira diminuição dos desempenhos graves e insatisfatórios ao longo do tempo.

No que diz respeito à condutividade pode-se verificar que não existe grande oscilação dos desempenhos satisfatórios ao longo do tempo (Tabela III, Figura 3.9).

A turvação não apresenta melhorias significativas dos resultados (Figura 3.9).

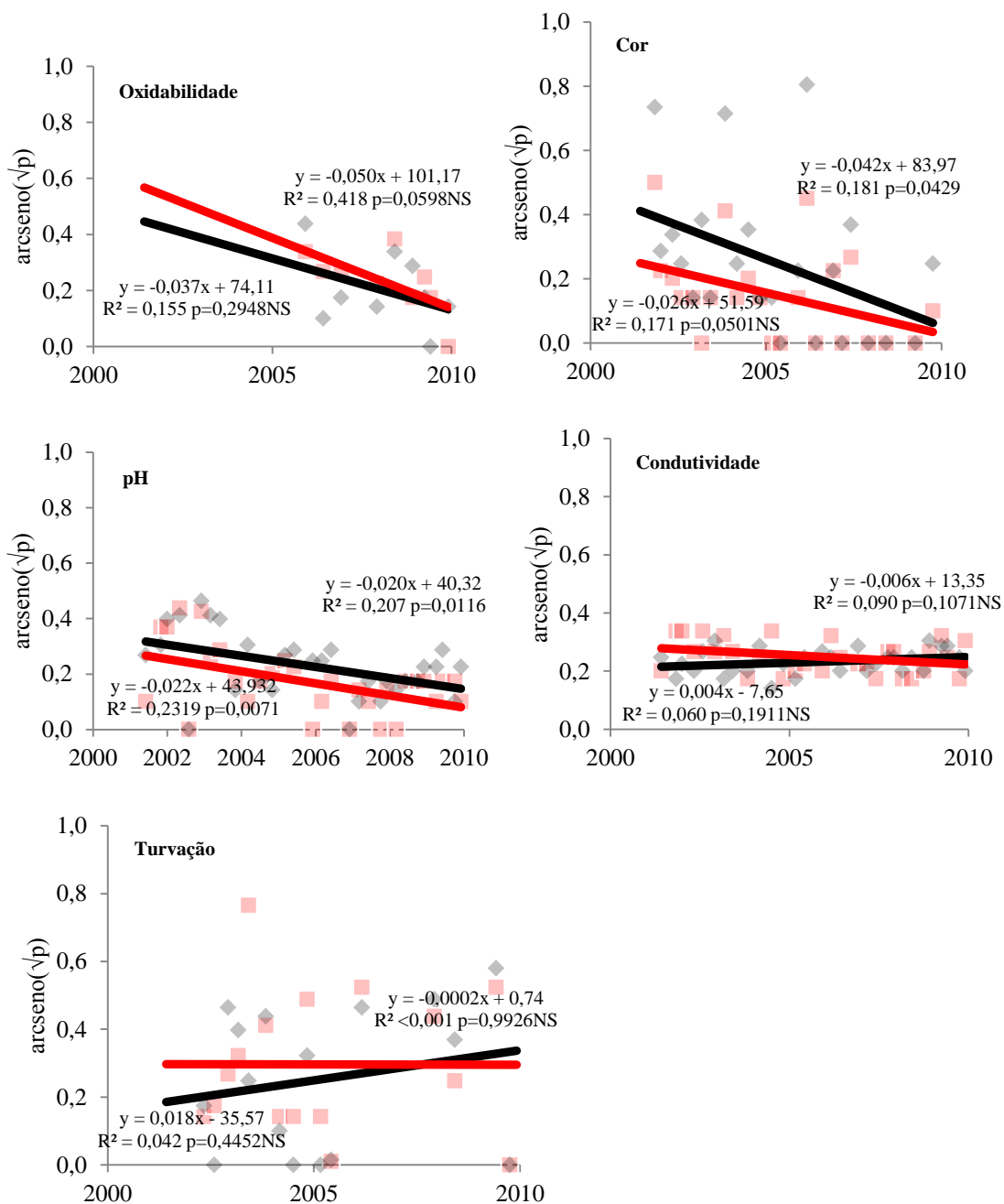


Figura 3.9 – Regressões lineares da evolução temporal da proporção de laboratórios com classificação de insatisfatório e grave, com base nos valores de *Z-score*, para a oxidabilidade, cor, pH, condutividade e turvação.

3.5. Avaliação do *Z-score* em Função da Concentração de Analito

Nesta fase do estudo pretendeu-se verificar se as concentrações dos analitos, nas diversas distribuições, influenciam o desempenho dos laboratórios. Desta forma organizaram-se os resultados em dois grupos: inferiores e iguais ou superiores aos LQ_{mín} dos diversos ensaios (Tabela I).

Na Tabela IV encontram-se sumariados os resultados do teste do Qui-quadrado. Consta-se que para alguns parâmetros, designadamente nitratos, amónia, ferro, manganês, oxidabilidade, turvação e cor, o valor de significância *P-value* é inferior a 0,05 pelo que com 95 % de confiança a concentração na amostra distribuída influencia o desempenho dos laboratórios. Quando a concentração dos parâmetros estudados é superior ao LQ_{mín}, existe maior número de laboratórios com desempenhos satisfatórios.

Tabela V – Tabela de contingência do n.º de laboratórios por classe de desempenho em termos de *Z-score* (satisfatório, insatisfatório, grave) e relativamente ao limite de quantificação (LQ).

Parâmetro (unidade)	LQ	N.º lab. Satisfatórios	N.º lab. Insatisfatórios	N.º lab. Graves	χ^2	<i>P-value</i>																																																																																					
Nitratos (mg/L NO ₃ ²⁻)	<15	1232	91	119	6,51	0,039																																																																																					
	≥15	471	20	34			Nitritos (mg/L NO ₂ ⁻)	<0,15	1610	106	168	2,96	0,227	≥0,15	131	5	18	Amónia (mg/L NH ₄ ⁺)	<0,15	240	39	45	7,43	0,024	≥0,15	1302	138	172	Alumínio (µg/L Al)	<60	281	49	99	0,48	0,787	≥60	470	91	180	Ferro (µg/L Fe)	<60	349	29	17	11,22	0,004	≥60	1367	94	150	Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001	≥15	365	35	13	Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001	≥1,7	375	12	20	Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6
Nitritos (mg/L NO ₂ ⁻)	<0,15	1610	106	168	2,96	0,227																																																																																					
	≥0,15	131	5	18			Amónia (mg/L NH ₄ ⁺)	<0,15	240	39	45	7,43	0,024	≥0,15	1302	138	172	Alumínio (µg/L Al)	<60	281	49	99	0,48	0,787	≥60	470	91	180	Ferro (µg/L Fe)	<60	349	29	17	11,22	0,004	≥60	1367	94	150	Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001	≥15	365	35	13	Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001	≥1,7	375	12	20	Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16								
Amónia (mg/L NH ₄ ⁺)	<0,15	240	39	45	7,43	0,024																																																																																					
	≥0,15	1302	138	172			Alumínio (µg/L Al)	<60	281	49	99	0,48	0,787	≥60	470	91	180	Ferro (µg/L Fe)	<60	349	29	17	11,22	0,004	≥60	1367	94	150	Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001	≥15	365	35	13	Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001	≥1,7	375	12	20	Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16																			
Alumínio (µg/L Al)	<60	281	49	99	0,48	0,787																																																																																					
	≥60	470	91	180			Ferro (µg/L Fe)	<60	349	29	17	11,22	0,004	≥60	1367	94	150	Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001	≥15	365	35	13	Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001	≥1,7	375	12	20	Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16																														
Ferro (µg/L Fe)	<60	349	29	17	11,22	0,004																																																																																					
	≥60	1367	94	150			Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001	≥15	365	35	13	Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001	≥1,7	375	12	20	Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16																																									
Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001																																																																																					
	≥15	365	35	13			Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001	≥1,7	375	12	20	Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16																																																				
Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001																																																																																					
	≥1,7	375	12	20			Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001	≥1	51	51	27	Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16																																																															
Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001																																																																																					
	≥1	51	51	27			Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001	>6	62	39	16																																																																										
Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001																																																																																					
	>6	62	39	16																																																																																							

Para os nitritos e alumínio, o desempenho dos laboratórios para estes dois parâmetros é independente da concentração (teste de qui-quadrado, *P-value*>0,05). No caso do alumínio, a não-influência da concentração pode dever-se ao facto de se tratar de um parâmetro com muitas exigências analíticas, tanto na preparação do material como na execução técnica dos diferentes métodos. Quanto aos nitritos, no tempo em decorreu o estudo, apenas houve duas distribuições que apresentaram uma concentração

superior ao LQ_{mín}. Estas distribuições apresentaram algumas dificuldades acrescidas, já descritas anteriormente a propósito do *Z-score*, que poderão ter eliminado eventuais diferenças no desempenho dos laboratórios para diferentes concentrações.

3.6. Avaliação da incerteza através do *erro normalizado*

Uma vez que a estimativa da incerteza para um resultado analítico se baseia nos resultados dos EI, bem como nos dados de controlo de qualidade, na grande maioria das situações, sempre que o *Z-score* é insatisfatório, i.e. $|Z\text{-score}| > 3$, o *En* também é insatisfatório ($|En| < 1$) (Tabela VI).

As grandes diferenças que se verificam entre o número de laboratórios participantes e o número de laboratórios, que reportam a incerteza estimada poderá ser explicada pelo facto de que em grande parte das distribuições, os VRef^a para alguns dos parâmetros serem inferiores ao LQ_{mín}. Quando isto acontece o laboratório participante não reporta qualquer tipo de incerteza, a não ser que o LQ do laboratório seja inferior ao LQ_{mín} legalmente exigido. Outra explicação para esta diferença, pode ser o facto de não ser obrigatório reportar a incerteza estimada para o valor reportado.

Tabela VI – Somatório dos resultados do nº de laboratórios participantes por parâmetro, que enviaram a incerteza estimada e correspondência do *erro normalizado* não satisfatório com os valores de *Z-score* insatisfatórios, entre Fevereiro de 2003 e Novembro de 2009.

Parâmetro	Nº Lab. participantes	Nº Lab. que enviaram as incertezas	Nº $En > 1 $ (%)	Nº $En > 1 $ e $Z\text{-score} > 3 $ (%)	Nº En considerados outliers*
Nitratos	1636	431	37	30	9
Nitritos	1619	352	38	25	6
Amónia	1467	374	40	23	2
Alumínio	913	280	79	58	8
Ferro	1573	410	45	21	3
Manganês	1166	314	33	18	9
Oxidabilidade	489	166	30	13	0
Cor	1127	30	12	5	0
pH	1800	529	28	18	7
Condutividade	1698	511	37	28	4
Turvação	854	41	13	12	0

Legenda: * De acordo com os resultados do teste de Grubbs.

Analisando a Figura 3.9 verifica-se que, tal como na Figura 3.1, que para as formas azotadas a amónia é o parâmetro que apresenta maior número de En fora dos intervalos de aceitação ± 1 . Este facto poderá estar relacionado com o elevado número de interferências associadas às diferentes etapas da metodologia de análise deste parâmetro.

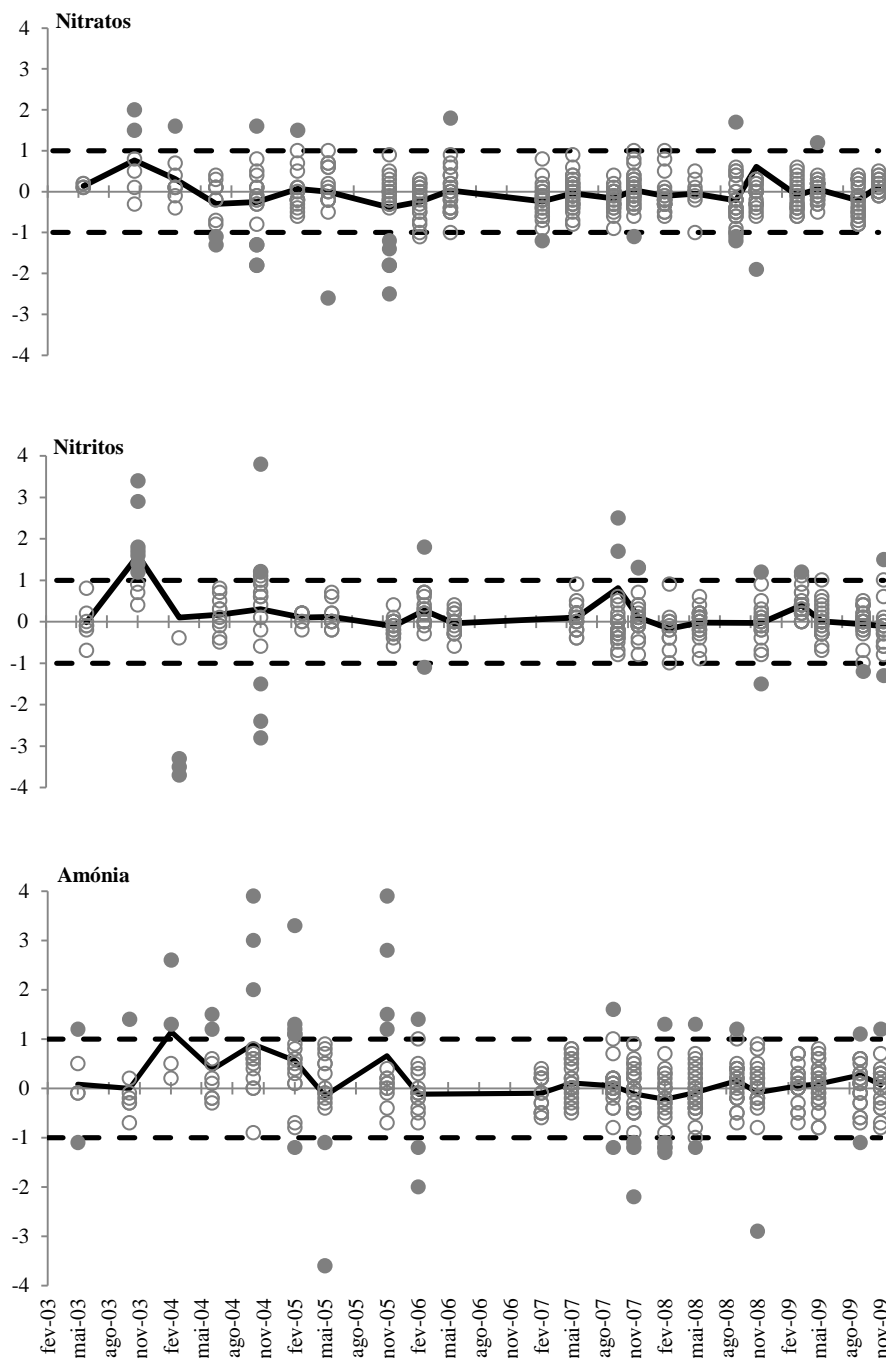


Figura 3.9 – Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a \circ e resultados insatisfatórios a \bullet), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para as formas azotadas.

Comparando os resultados apresentados na Tabela VI com aqueles representados na Figura 3.10 observa-se que, dos metais estudados, o alumínio é o parâmetro que apresenta um menor número de laboratórios participantes a reportarem valor ($n=913$) e, no que respeita ao En , é parâmetro que apresenta maior número de pontos fora do intervalo de aceitação.

Efectuando uma análise mais pormenorizada da Figura 3.10a, observam-se duas distribuições onde houve um aumento da média dos resultados dos En , em Fevereiro de 2004 e Fevereiro de 2006. Nestas duas distribuições o número de laboratórios que reportou as incertezas foi pequeno, cinco em Fevereiro de 2004 e 15 em Fevereiro de 2006. Na primeira distribuição houve um laboratório com $Z\text{-score} > |3|$ e no segundo caso houve doze com $Z\text{-score} > |3|$, que contribuíram para o aumento da média do En .

Relativamente ao ferro (Figura 3.10b) na distribuição de Outubro de 2003 verifica-se um aumento da média dos resultados dos En , que eventualmente se explicará pelo número de laboratórios que reportou a incerteza ser baixo; nove laboratórios – dos quais apenas cinco apresentaram um $Z\text{-score} > |3|$.

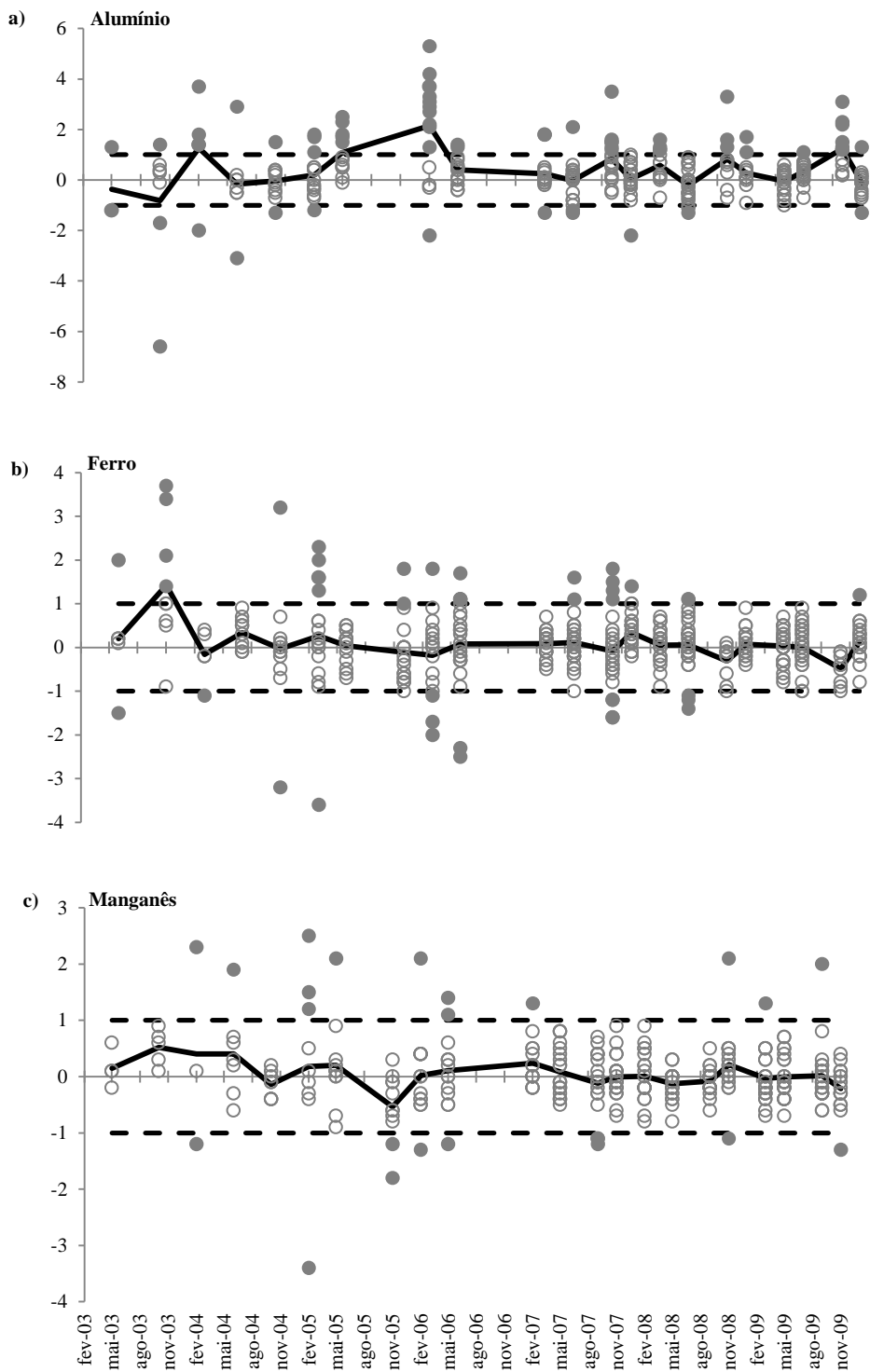


Figura 3.10 - Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para os metais (Alumínio, Ferro e Manganês).

Na determinação da oxidabilidade, praticamente metade dos *En* que estão fora dos limites de aceitação correspondem a desempenhos insatisfatórios dos laboratórios participantes (Tabela VI), o que indica que os laboratórios ainda apresentam algumas dificuldades analíticas.

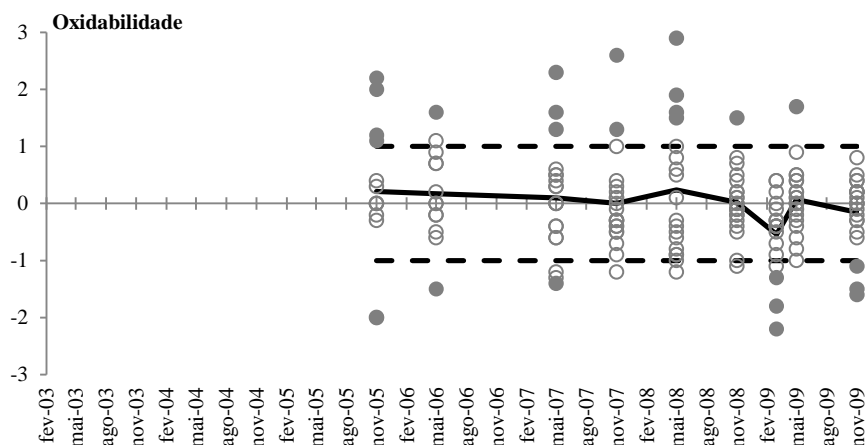


Figura 3.11 - Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Oxidabilidade.

Para a cor, tal como para a turvação, durante o período estudado (Maio de 2001 a Novembro de 2009), ocorreram poucas distribuições com valores superiores ao LQmín, das quais três distribuições com V_{Ref}^a superior ao LQmín (Outubro de 2003, Fevereiro de 2006 e Maio 2007) e duas para a turvação (Outubro de 2003 e Fevereiro de 2006). Na prática, os laboratórios tiveram poucos momentos para avaliar as suas estimativas de incertezas.

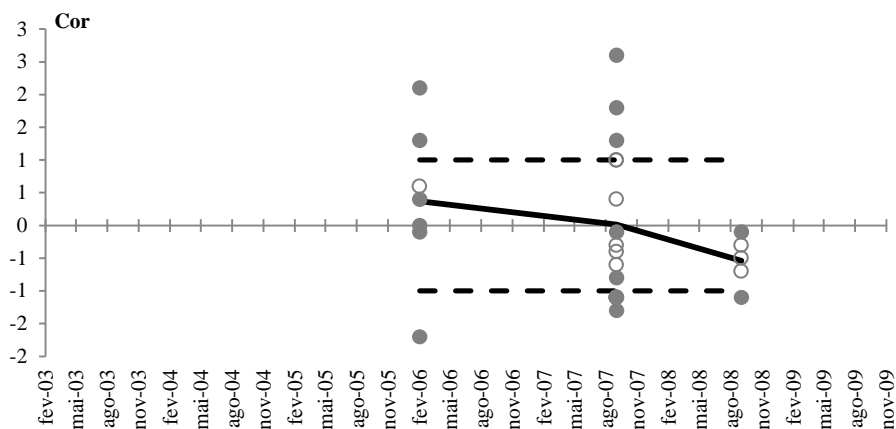


Figura 3.12 - Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Cor.

O pH e a condutividade são os parâmetros onde existe o maior número de laboratórios participantes e um maior número de incertezas reportadas conjuntamente com o resultado (Tabela VI). Tanto para o pH e como para a condutividade verifica-se que a média dos resultados dos *En* encontra-se muito próxima do zero, o que indica que a grande maioria dos laboratórios participantes têm as suas incertezas bem estimadas (Figuras 3.13 e 3.14).

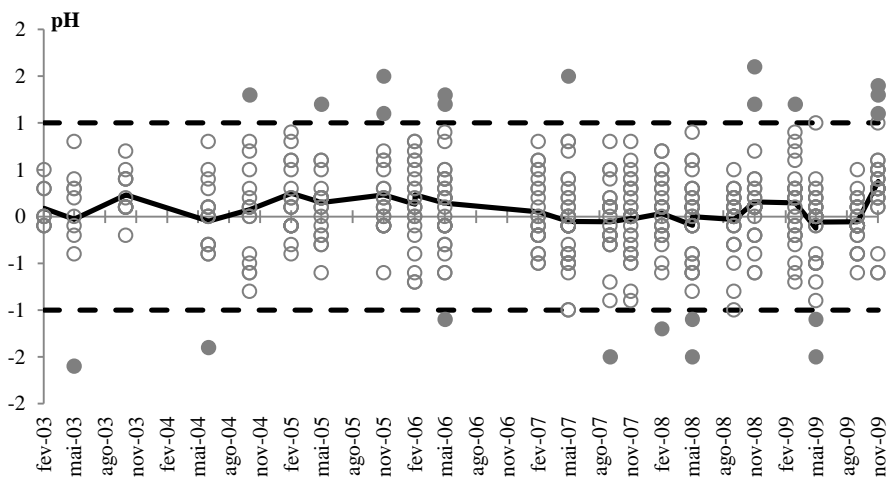


Figura 3.13 - Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a ○ e resultados insatisfatórios a ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para pH.

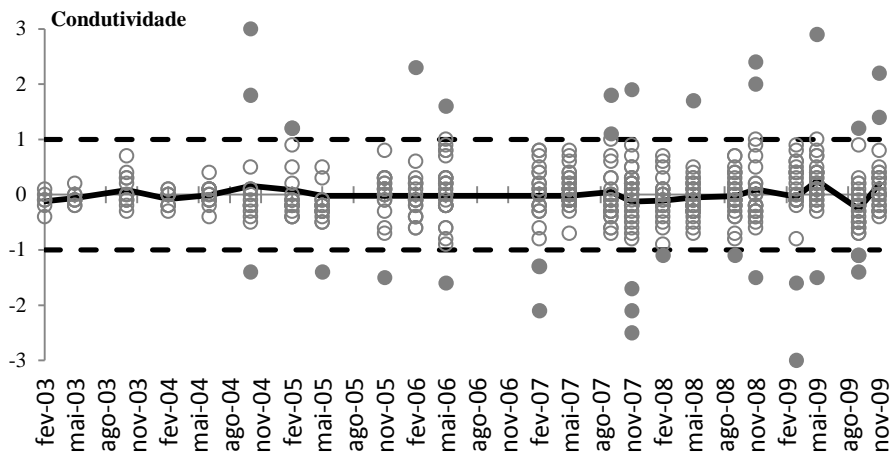


Figura 3.14 - Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a \circ e resultados insatisfatórios a \bullet), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para Condutividade.

Analisando a média dos *En* para a turvação (Figura 3.15), verifica-se que nas distribuições de Fevereiro de 2005 e Fevereiro de 2006 houve um aumento relativamente às restantes distribuições. Em Fevereiro de 2005, este poderá ser explicado pelo facto do $VRef^a$ ser 0,28 NTU que é inferior ao $LQmín$, apesar de 96 % dos laboratórios participantes terem desempenho satisfatório. Os que reportaram as incertezas foram apenas seis, sendo que um dos laboratórios teve um *Z-score* de 8,7. Quanto à distribuição de Fevereiro de 2006, o $VRef^a$ era de 1,3 NTU, pouco acima do $LQmín$ (1 NTU), o que resultou numa percentagem baixa de laboratórios com desempenho satisfatório (30 %), os laboratórios que reportaram a incerteza foram apenas oito, dos quais cinco apresentaram *Z-score* e *En* insatisfatórios.

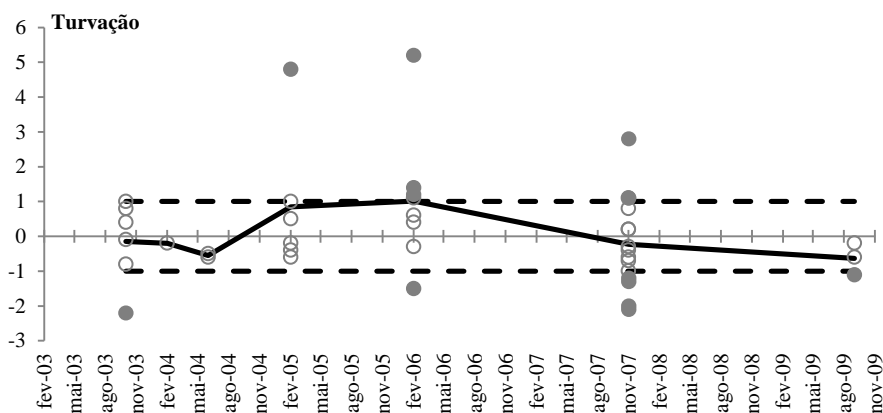


Figura 3.15 - Evolução temporal do *Erro Normalizado* por laboratório participante (resultados satisfatórios a \circ e resultados insatisfatórios a \bullet), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para a Turvação.

Da análise global dos erros normalizados para os parâmetros estudados pode-se concluir que os laboratórios têm a estimativa das suas incertezas dentro dos critérios de aceitação.

Nas formas azotadas, o parâmetro amónia é o que apresenta maiores dificuldades com maior oscilação dos En obtidos.

No que diz respeito aos metais, o parâmetro que apresenta maiores dificuldades é o alumínio, onde existe maior variabilidade do En obtidos, este facto está directamente relacionado com a dificuldade analítica.

Verificou-se que a estimativa das incertezas está directamente relacionada com os desempenhos dos laboratórios, porque dos 30 $En > 1$, 13 estavam com $Z\text{-score} > 3$, ié, insatisfatórios (Tabela VI e Figura 3.11).

Para o parâmetro cor não se os resultados não são conclusivos em relação à estimativa das incertezas, porque de um total de 1127 participantes, apenas 30 enviaram a sua estimativa das incertezas (Tabela VI). Isto deve-se ao facto de serem poucas as distribuições com valores acima do LQmín. A mesma análise pode ser extrapolada à turvação.

O pH e a condutividade são os parâmetros onde se obtêm melhores resultados, em que a média dos En se encontra bastante junto à linha central, ié, do zero.

4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objectivo da Directiva-Quadro da Água, é alcançar o “bom estado” de todas as águas europeias até 2015 e assegurar-se a utilização sustentável da água em toda a Europa. Desta forma, o controlo analítico das águas está directamente relacionado com o objectivo da Directiva-Quadro.

Este trabalho permitiu evidenciar, através da análise dos dados do EI fornecido pela RELACRE entre Maio de 2001 e Novembro de 2009 para os parâmetros físico-químicos correspondentes a um controlo de rotina 2 (com a excepção do cloro residual livre), que a implementação da Directiva-Quadro da Água influenciou positivamente o desempenho dos laboratórios de análises de água participantes. De facto, a maior percentagem de desempenhos satisfatórios, tanto em termos de *Z-score* como de erro normalizado (*En*), verificou-se principalmente nos dois últimos anos.

As proporções de laboratórios com desempenhos considerados insatisfatórios e graves têm vindo a diminuir, de forma mais evidente para as formas azotadas (nitratos, nitritos e amónia), metais (alumínio, ferro e manganês) e pH, e menos explicitamente para a oxidabilidade, cor e turvação.

Durante o período estudado, e no contexto da implementação da Directiva-Quadro da Água, foram propostos muitos desafios aos laboratórios participantes, os quais, por vezes, resultaram em desempenhos menos favoráveis. A título de exemplo, destaca-se a distribuição de Outubro de 2003 cuja amostra possuía concentrações mais elevadas de magnésio, de cloretos, de sulfatos, de nitratos, de ferro, de alumínio, de zinco, de selénio e de arsénio do que o normal, condição que influenciou a determinação de vários outros parâmetros estudados, nomeadamente nitratos, alumínio, ferro e cor.

O LES UALG, tal como os restantes laboratórios participantes no EAA, também apresentou melhorias nos desempenhos para parâmetros estudados.

No que diz respeito à influência da concentração de analito sobre o desempenho dos laboratórios, verificou-se que valores superiores aos LQ_{mín} contribuem significativamente para um menor número de resultados insatisfatórios e graves designadamente no caso dos nitratos, da amónia, do ferro, do manganês, da

oxidabilidade, da turvação e da cor. Quanto aos nitritos e o alumínio, e tendo em conta as distribuições estudadas, não se conseguiu concluir se as concentrações daqueles parâmetros influenciavam o desempenho dos laboratórios.

Neste trabalho foi também estudado a estimativa das incertezas através do *erro normalizado*. Da análise dos resultados verificou-se que também nesta avaliação, os laboratórios participantes melhoraram a estimativa das incertezas.

Dentro do período de tempo estudado podem-se evidenciar dois conjuntos de datas: 2001 a 2005 e 2006 a 2009, sendo no segundo conjunto onde se verificou uma maior melhoria dos resultados. Isto pode ter sido condicionado pela actuação da ERSAR junto dos laboratórios de análises de água, o que levou a uma melhoria dos desempenhos.

Futuramente, poder-se-á estender este tipo de estudo aos restantes parâmetros do controlo de rotina 2 estipulados no Decreto-Lei n.º 306/2007, nomeadamente ao cloro residual livre e aos parâmetros microbiológicos (Bactérias coliformes, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens* incluindo esporos, *Pseudomonas aeruginosa*, e número de colónias a 22 e 37 °C).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, M.C.; Vieira, P. e Ribeiro, R. (2006). Uso Eficiente da Água no Sector Urbano. Guia Técnico do Instituto Regulador de Águas e Resíduos. 8. Lisboa, Edição Associação Portuguesa de Recursos Hídricos.

Bau, J. (2007). Por uma nova cultura da água. pp. 70-71. In: Cunha, L.V., Serra, A., Costa, J.V., Ribeiro, L. e Oliveira, R. P. (Coordenação). Reflexos da água. Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.

Barwick, V.J.; Ellison, S.L.R. (2000). Valid Analytical Measurement Project 3.2.1. Development and Harmonization of Measurement Uncertainty Principles. Part(d) Protocol for Uncertainty Evaluation from Validation Data. Version 5.1. LGC. Teddington.

Castro, A. (2007). Incertezas em Laboratórios de Análise Química. (Comunicação Oral-Curso de formação) RELACRE. Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. Lisboa. 21,22 e 23 de Novembro de 2007.

Correia, J.C. (2007). A água nos caminhos da cooperação. pp. 24-25. In: Cunha, L.V., Serra, A., Costa, J.V., Ribeiro, L. e Oliveira, R. P. (Coordenação). Reflexos da água. Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.

Crosby, P.B. (1979). Quality Is Free. New York, McGraw-Hill.

Crosby, N.T.; Day, J.A.; Hardcastle, W.A.; Holcombe, D.G.; Treble, R.D. (1997). Quality in the Analytical Chemistry Laboratory. Chichester, Wiley & Sons.

Cunha, L.V. (2007). Água: como viver e conviver com a mudança. pp. 46-47. In: Cunha, L.V., Serra, A., Costa, J.V., Ribeiro, L. e Oliveira, R. P. (Coordenação). Reflexos da água. Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.

Decreto-Lei n.º 236/1998 Diário da República, 1.ª série-A — N.º 176 — 1 de Agosto de 1998.

Decreto-Lei n.º 243/2001 Diário da República, 1.ª série-A — N.º 206 — 5 de Setembro de 2001.

Decreto-Lei n.º 306/2007 Diário da República, 1.ª série — N.º 164 — 27 de Agosto de 2007.

Directiva 98/83/CE do Conselho de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade de água destinada ao consumo humano. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. 5.12.98 (disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:PDF>)

Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. 22.12.2000 (disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:PT:PDF>)

Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W; Grennberg, A.E. (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st/Centennial Edition. Washington. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation.

EPTIS (2009) *European Proficiency Testing Information System Database*. (Disponível em http://www.eptis.bam.de/php/eptis/index.php?task=show__search_pt_scheme Acesso em 27/02/2011)

Esteves, E. (in press). Statistical analysis in food science. In: Cruz R.M. (Ed.) Practical food and research. N.Y., Nova Science Publishers.

EURACHEM/CITAC (2000). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (EURACHEM/CITAC Guide CG4). Second Edition. Ellison, S.L.R.; Rosslein, M.; Williams, A. (Editors). UK, EURACHEM/CITAC. (Disponível em <http://www.eurachem.org/guides/pdf/QUAM2000-1.pdf> Acesso em 2/03/2011)

Eurolab (2002). Measurement Uncertainty in Testing. A short introduction on how to characterize accuracy and reliability of results including a list of useful references. Eurolab Technical report No. 1/2002, Germany. (Disponível em http://eurolab.online.be/docs/el_11-01_02_7871.pdf Acesso em 2/03/2011)

Ferreira, M.T. (2007). Qualidade ecológica: epicentro da gestão dos recursos hídricos. pp. 54-55. In: Cunha, L.V., Serra, A., Costa, J.V., Ribeiro, L. e Oliveira, R. P.

(Coordenação). Reflexos da água. Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.

Garvin, D.A. (1984). What Does Product Quality Really Mean? *Sloan Management Review*, 26(1), pp 25-43.

Gonçalves, M.L.S.S. (1996). Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa. 3ª Edição. Lisboa, Fundação Calouste Glubenkian.

IPAC (2005). Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos (OGC002). Lisboa, Instituto Português de Acreditação (Disponível em: <http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC002.pdf>; Acesso em 18-01-2011)

IPAC (2007). Guia para a quantificação de Incerteza em Ensaios Químicos (OGC007). Lisboa, Instituto Português de Acreditação (Disponível em: <http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC007.pdf>. Acesso em 18-01-2011)

IPQ (1972). NP-627. Água – Determinação da cor verdadeira. Lisboa, Instituto Português da Qualidade.

IPQ (1996). NP-4338. Qualidade da Água – Determinação da Nitratos. Parte 1: Método Espectrofotométrico do 2,6-Dimetilfenol. Lisboa, Instituto Português da Qualidade.

IPQ (2005). NP EN ISO/IEC 17025. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração. 2ª Edição. Lisboa, Instituto Português da Qualidade.

ISO. (1990). ISO 8466. Water Quality, Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (1993). ISO 8467. Water quality - Determination of permanganate index. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (1994a). ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (1994b). ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Use in practice of accuracy values. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (1994c). ISO 7887. Water quality - Examination and determination of colour. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (1998). ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 5: Alternative methods for determination of precision of a standard measurement method. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (1999). ISO 7027. Water quality – Determination of Turbidity. Switzerland, International Organization for Standardization.

ISO. (2003). ISO 5667. Water Quality – Sampling. Part 3: Guidance on the Preservation and Handling of Water Samples. Switzerland, International Organization for Standardization.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. Last update: 2010-12-22; version: 2.2.

Juran, J.M. (1974). Quality control handbook. 3rd Edition. New York, McGraw-Hill.

Magnusson, B.; Näykki, T.; Huvind, H.; Krysell, M. (2003). Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. 2nd Edition. Finland, Nordest.

Marques, L. (2002). Falta de Capacidades Afecta a Qualidade. *Qualidade*, Revista da Associação Portuguesa para a Qualidade, XXXI (1): 6-13.

Miller, J.N. & Miller, J.C. (2000). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 4th edition. England, Pearson-Prentice Hall.

Mitra, A. (1993). Fundamentals of Quality Control and Improvement. United States of America, Macmillan Publishing Company.

Moreira da Silva, M. (2005). Laboratório de Engenharia Sanitária. *Tecnovisão*, Revista de Divulgação Tecnológica da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Algarve, 17: 55-56.

Moreira da Silva, M. (2009). Acreditação de Laboratórios. (Comunicação Oral) Palestras em Novembro. Qualidade Alimentar. ISE/UAAlg. 11 de Novembro de 2009.

NIST (2010). Standard and Reference Materials. National Institute for Standards and Technology. (Disponível em <http://www.nist.gov/srm/definitions.cfm>. Acesso em 09/02/2011).

Quevauviller, P. (2002). Quality Assurance for Water Analysis. England, John Wiley & Sons, Ltd.

RELACRE (1996a). Validação de Resultados em Laboratórios Químicos. Guia RELACRE 3. Edição Janeiro de 1996. Lisboa, RELACRE Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. Lisboa.

RELACRE (1996b). Ensaios Interlaboratoriais em Química. Guia RELACRE 7. Edição Outubro de 1996. RELACRE Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. Lisboa.

RELACRE (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. Guia RELACRE 13. Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. Lisboa.

RELACRE (2001-2009) - Relatórios Finais dos Ensaios de Aptidão em Análises de Águas. Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal.

RELACRE (2011). EAA. Ensaios de Aptidão de Águas. Programa de execução 2011. Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. (Disponível em <http://relacre.formare.pt/portal/Portals/0/eci/Prog%20Execução%20EAA-2011.pdf> Acesso em 18/01/2011).

Rodier, J.; Legube, B.; Merlet, N. *et al.* (2009). L'Analyse de l'eau. 9^e Édition. Paris, Dunod.