

**PROTOCOLO DO PEP DE ENSAIOS nº 04/2025**

Nome do PEP: PEP em Águas (Água reagente fortificada e água residual)

**1. OBJETIVOS**

Este Programa tem o propósito de:

- determinar o desempenho dos participantes para os ensaios propostos;
- monitorar continuamente o desempenho dos participantes;
- propiciar subsídios aos participantes para a identificação e solução de problemas analíticos;
- Identificar diferenças interlaboratoriais;
- agregar valor ao controle da qualidade dos participantes;
- fornecer confiança adicional aos clientes dos participantes; e
- atendimento da NIT-DICLA-026 da Cgcre.
- 

**2. COORDENAÇÃO**

A Coordenação deste Ensaio de Proficiência será conduzida pela Conformità – Avaliação de Conformidade, CNPJ 27524069/0001-70, cujo endereço fiscal é Av. Dr. Nilo Peçanha, nº 3228, 2º andar, sala 14 Bairro Jardim Europa, Porto Alegre.

Nome do colaborador	E-mail/telefone	Empresa
Marília Rodrigues (Gerente de PEP)	pep@conformita-rs.com.br/ Whatsapp: 51 99977-9964	Conformità

A equipe Conformità possui um Grupo Consultivo de Especialistas de provedores externos da área para suporte técnico. Segue:

Nome do colaborador	E-mail/telefone	Empresa ou Instituição
Andréa Vidal dos Anjos	contato@conformita-rs.com.br	Conformità
Djan Porruá Freitas	djanfreitas@qmcsaneamento.com.br	QMC Saneamento
Ana Maria Decker Garbari	coordenador4@freitag.com.br	Laboratório Freitag
Jader David Klug	gestaomatriz@freitag.com.br	Laboratório Freitag
André Ribeiro Prado	inovacao@freitag.com.br	Laboratório Freitag

**3. ACREDITAÇÃO**

A Conformità é acreditada na ABNT NBR ISO/IEC 17043:2024 pela Cgcre sob o número PEP 0031.

O escopo acreditado está disponível no link:

<https://www.gov.br/inmetro/pt-br/assuntos/acreditacao-reconhecimento-bpl/organismos-acreditados/provedores-de-ensaios-de-proficiencia/escopos/PEP0031.pdf>

#### 4. ACORDOS DE CONFIDENCIALIDADE E IMPARCIALIDADE COM O PARTICIPANTE

A Conformità mantém a confidencialidade em relação aos resultados dos participantes através da definição de um código único e exclusivo no Programa de Ensaio de Proficiência, que garantirá a confidencialidade do laboratório no Programa. Somente o laboratório e a Coordenação do PEP da Conformità conhecerão este código. Caso a Conformità seja obrigada por Lei, deverá disponibilizar para as Autoridades Reguladoras ou Ministério Público todas as informações do participante ou cliente.

Os relatórios do PEP não são documentos públicos, estando disponíveis (através do envio ou disponibilizado no sistema) apenas para os participantes do Programa.

Os dados do PEP, assim como as análises estatísticas, poderão ser utilizados pela Conformità para fins acadêmicos, como por exemplo, artigos técnicos e científicos. Nestas situações, a Conformità assegura a total confidencialidade em relação a identificação dos participantes e a correlação dos dados.

A Conformità não identifica (nomeia) os Laboratórios participantes, assegurando também desta forma a confidencialidade em relação à sua identificação. Caso seja realizada Reunião de Discussão Técnica do Programa após o encerramento do Programa e o Laboratório deseje participar, o mesmo renuncia à confidencialidade do seu nome.

Todas as atividades da Conformità são realizadas de forma imparcial e, afim de assegurar a equidade dos participantes, assume como compromissos:

- não aceitar o envio de resultados após o prazo estabelecido neste documento, assim como qualquer alteração dos resultados após o envio;
- não aceitar qualquer tipo de pressão comercial ou financeira indevida;
- divulgar qualquer tipo de resultado relacionado à homogeneidade e estabilidade dos itens para qualquer cliente, participante ou membro do Grupo Consultivo;
- não divulgar resultados individuais de forma preliminar a respeito do programa para qualquer cliente, participante ou membro do Grupo Consultivo.

\*Cabe ressaltar que o Grupo Consultivo receberá o Relatório finalizado do PEP para realizar a análise crítica do conjunto de dados antes da emissão para os participantes.

#### 5. CONLUIO

É de responsabilidade de cada participante do Programa agir de forma imparcial ao longo de todas as atividades relacionadas ao EP.

A Conformità toma todas as medidas possíveis para evitar o conluio entre os participantes, conforme as especificidades de cada PEP.

Caso seja constatada qualquer situação que possa evidenciar uma tentativa de conluio, a Conformità entrará em contato com as partes envolvidas para esclarecimentos.

Nas situações em que se confirmar os atos de má-fé, a Conformità se reserva ao direito de excluir o(s) participante(s) do Programa e desconsiderar os dados informados por eles. Nestas situações, não caberá reembolso dos valores do Programa.

#### 6. CRITÉRIOS PARA PARTICIPAÇÃO NO PEP

O Programa em Águas da Conformità está aberto a todos os laboratórios de ensaios com atuação na área que realizem os ensaios de acordo com os “métodos/técnicas sugeridas e equivalentes” do programa que desejarem participar, mediante preenchimento de uma ficha de inscrição on-line, disponível no site <https://www.conformita-rs.com.br> em Serviços – Ensaio de Proficiência, e pagamento da taxa de participação no prazo limite estipulado neste documento.

O número mínimo de participantes será de 15 participantes e o número máximo de inscritos será de 59 participantes.

## 7. ITENS DE ENSAIO E RODADA:

O PEP em Águas será realizado em 01 rodada e contará com os seguintes parâmetros para serem medidos:

### 7.1 ENSAIOS

Matriz	Parâmetro/Preservação	Unidade de medida
Água reagente fortificada (frasco âmbar 100mL)	<b>*Cianeto total</b> (preservação NaOH e pH >12)	mg/L CN <sup>-</sup>
Água reagente fortificada (frasco âmbar 100mL)	<b>*Sulfeto total</b> (preserv. Acetato de zinco 2N com NaOH e pH > 9)	mg/L S <sup>2-</sup>
Água residual, se necessária fortificada (frasco plástico 125mL)	<b>*DBO</b>	mg/L O <sub>2</sub>
Água residual, se necessária fortificada (frasco plástico 125mL)	<b>*DQO</b> (preservação H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e pH < 2)	mg/L O <sub>2</sub>
Água residual, se necessária fortificada (frasco plástico 125mL)	<b>*Nitrogênio amoniacal</b> (preservação H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e pH < 2)	mg/L NH <sub>3</sub> -N
Água residual (frasco plástico 125mL)	<b>*Fósforo total</b> (preservação H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e pH < 2)	mg/L P
Água residual (frasco plástico 125mL)	<b>*pH a 25°C***</b>	-
Água residual (frasco plástico 125mL)	<b>*Condutividade a 25°C***</b>	µS/cm
Água reagente fortificada (frasco plástico 125mL)	<b>Ferro, Alumínio*, Manganês, Zinco e Níquel) - Metais totais***</b> (preservação HNO <sub>3</sub> )	mg/L Fe, Al, Mn, Zn e Ni

\*Ensaio onde serão feitos os testes de homogeneidade definido pelo Grupo Consultivo, mais todos os ensaios propostos.

\*\* Com relação ao número de casas decimais, o laboratório deverá reportar de acordo com seus procedimentos internos. O provedor realizará os cálculos em Excel sem truncar valores, porém no reporte de resultados poderá informar e truncar valores ao designar os valores e reportar o Z- escore ou Z'-escore com duas casas decimais. A sistemática de arredondamento será adotada conforme o Excel.

\*\*\*parâmetro fora do escopo de acreditação.

As análises propostas deverão ser realizadas em 01 via, devendo constar o registro do resultado na ficha eletrônica de registro dos resultados gerada pelo *Google form* (informações nas instruções da rodada).

### 7.2 FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO

Tabela - Faixas de concentração			
Matriz	Parâmetro	Mínima - Máximo	Unidade de medida
Água reagente fortificada	<b>Cianeto total</b>	0,05 – 2,00	mg/L CN <sup>-</sup>
Água reagente fortificada	<b>Sulfeto total</b>	0,10 – 4,00	mg/L S <sup>2-</sup>
Água residual	<b>DBO</b>	50 - 500	mg/L O <sub>2</sub>
Água residual	<b>DQO</b>	100 - 700	mg/L O <sub>2</sub>

Água residual	<b>Nitrogênio amoniacal</b>	10,0 – 25,0	mg/L NH <sub>3</sub> -N
Água residual	<b>Fósforo total</b>	0,50 – 3,00	mg/L P
Água residual	<b>pH a 25°C***</b>	2 - 12	-
Água residual	<b>Condutividade a 25°C***</b>	5 - 500	μS/cm
Água reagente fortificada	<b>Ferro, Alumínio*, Manganês, Zinco e Níquel) - Metais totais***</b>	0,10 – 1,00	mg/L Fe, Al, Mn, Zn e Ni

## Informação aos participantes:

Caso o valor encontrado no ensaio seja inferior ao LQ, o Laboratório deve informar como resultado o próprio LQ para a via 1 (por exemplo, se o resultado encontrado for 8 u.m.\* e o LQ for 10 u.m., o valor a ser relatado é de 10 u.m.). No campo de observações deve ser relatado que o valor registrado é menor que 10 u.m. (< LQ). Quando isso ocorrer, o provedor não inclui o valor informado pelo participante na determinação dos valores designados, porém o Laboratório terá seu desempenho avaliado.

\*u.m. = unidade de medição

As amostras serão preparadas e embaladas em frascos de 100mL ou 125 mL com, no mínimo, 100 mL de volume, para que sejam recuperadas no laboratório participante em 1L de água deionizada (100 → 1000mL), conforme instruções que serão fornecidas.

Para os **parâmetros pH à 25°C, Condutividade a 25°C e Sulfeto os frascos de 100 ou 125mL estarão prontos para serem ensaiados, não sendo necessárias diluições (colocar a informação na etiqueta).**

## 7.3 MÉTODOS EQUIVALENTES

Tabela – Métodos equivalentes		
Matriz	Parâmetro	Técnicas/Métodos
Água reagente fortificada	<b>Cianeto total</b>	Espectrofotométrico Fotométrico  Referência: SMWW 24ª edição – 4500-CN <sup>-</sup> -E
Água reagente fortificada	<b>Sulfeto total</b>	Espectrofotométrico Fotométrico Iodométrico Eletrodo íon seletivo  Referências: SMWW 24ª edição – 4500-S <sup>2-</sup> -B, SMWW 4500-S <sup>2-</sup> - F ou SMWW 4500-S <sup>2-</sup> -G
Água residual	<b>DBO</b>	Ensaio 5 dias Respirométrico  Referências: SMWW 24ª edição – 5210 -B ou SMWW 5210 -D
Água residual	<b>DQO</b>	Método refluxo aberto - titulométrico Método refluxo fechado – titulométrico Método refluxo fechado – espectrofotométrico  Referências:

		SMWW 24ª edição – 5220 -B, SMWW 5220 -C ou SMWW 5220 -D
Água residual	<b>Nitrogênio amoniacal</b>	Espectrofotométrico Titulométrico Íon seletivo  Referências: SMWW 24ª edição – 4500-NH3 -F e G, SMWW 24ª edição – 4500-NH3 -C ou SMWW 24ª edição – 4500 -NH3 -D e E
Água residual	<b>Fósforo total</b>	Espectrofotométrico Fotométrico ICP-OES  Referências: SMWW 24ª edição – 4500-P -C, SMWW 24ª edição – 3120 -B ou EPA Method 6010 -D .
Água residual	<b>pH a 25°C***</b>	Eletrométrico  Referência: SMWW 24ª edição – 4500 H <sup>+</sup> -B
Água residual	<b>Condutividade a 25°C***</b>	Medição direta  Referência: SMWW 24ª edição – 2510 -B
Água reagente fortificada	<b>Ferro, Alumínio*, Manganês, Zinco e Níquel) - Metais totais***</b>	ICP-OES Espectrometria Absorção Atômica Espectrofotométrico Fotométrico  Referências: SMWW 24ª edição – 3500, SMWW 24ª edição – 3120 -B, EPA Method 6010 -D ou SMWW 24ª edição – 3111.

**ATENÇÃO:** Se o laboratório utilizar um método ou técnica diferente das sugeridas e equivalentes deste programa, este não será considerado nos resultados do grupo para definição dos valores designados. As metodologias analíticas consideradas equivalentes foram definidas pelo Grupo Consultivo do programa na área de águas, sendo aprovadas pela equipe da Conformità. Todas as medidas necessárias para garantir a similaridade, são tomadas antes da realização do EP e estão definidas no FG 017 do Programa. Após a análise estatística do desempenho dos participantes, poderá ocorrer a separação por técnicas, desde que o n de participantes seja adequado.

## 8. ESCOLHA DO MÉTODO DE ENSAIO

Os participantes do PEP deverão utilizar seus procedimentos de rotina na análise dos itens de ensaio. Os métodos/técnicas analíticos sugeridos e equivalentes para o programa estão relacionados na tabela 1 do item 6.3.

As amostras do Programa devem ser tratadas pelos laboratórios como amostras de rotina.

## 9. PREPARAÇÃO/PRODUÇÃO, ARMAZENAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE ITENS DE ENSAIO

A preparação dos itens de ensaio é de responsabilidade da Conformità, contando, se necessário, com o apoio do Grupo Consultivo de especialistas da área. Os analitos de interesse serão preparados na estrutura do provedor externo

subcontratado (Laboratório QMC - Rua Monsenhor Topp, 99 – Centro - Florianópolis/SC), conforme orientação e supervisão da coordenação da Conformita, e adicionados às amostras de água reagente e água residual, quando aplicável. As bombonas serão homogeneizadas e após os frascos serão envasados em ordem, fechados e etiquetados. Estes serão mantidos em geladeiras para posterior envio, conforme o cronograma de cada rodada.

As amostras serão despachadas em caixas de térmicas, acondicionadas com gelo reciclável. Instruções sobre armazenamento e manuseio das amostras serão enviadas junto com a caixa e/ou por e-mail para cada participante.

As caixas serão despachadas, conforme cronograma, via Sedex ou Sedex 10. Caso seu laboratório tenha problema com a logística dos Correios, a Conformita solicita que seja realizado contato antes da inscrição para que seja verificada a viabilidade de atendimento por outra transportadora. Neste caso, custos adicionais serão por conta do laboratório.

## 10. POTENCIAS FONTES DE ERROS NO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Na execução dos ensaios deste PEP o laboratório pode, eventualmente, obter um resultado questionável ou insatisfatório. Dentro deste contexto, deverá investigar as causas de variação existentes e tomar ações corretivas adequadas. As potenciais fontes de erro podem ser devido ao treinamento do analista, desempenho do equipamento (ajuste, manutenção ou calibração), uso de padrões ou materiais de referência inadequados, condições ambientais da análise, execução do método de ensaio, erro de unidade de medida ou diluição aplicada, entre outros.

Segue lista de principais fontes de erros de acordo com as técnicas/métodos:

**Cianeto total:** Espectrofotométrico ou Fotométrico (Referência: SMWW 24ª edição – 4500-CN—E)

- Interferências na Amostra:
  - Sulfetos: A presença de sulfetos é uma das interferências mais comuns e significativas. Eles podem reagir com os reagentes do ensaio ou com o cianeto, resultando em subestimação ou superestimação do valor real. Métodos de precipitação ou oxidação prévia são geralmente empregados para remover sulfetos antes da análise de cianeto.
  - Tiocianatos: Embora não sejam cianetos livres, os tiocianatos podem ser hidrolisados sob certas condições do ensaio (especialmente em pH baixo e alta temperatura), liberando cianeto e levando a uma superestimação do cianeto total.
  - Outras Substâncias Oxidantes/Redutoras: Diversas substâncias presentes na amostra que possuem forte caráter oxidante ou redutor podem interferir na reação colorimétrica ou na liberação do cianeto durante a digestão, afetando a formação do complexo colorido ou a recuperação do analito.
  - Turbidez e Cor da Amostra: A turbidez ou a cor intrínseca da amostra podem interferir diretamente na leitura fotométrica, absorvendo luz em comprimentos de onda próximos ao do complexo de cianeto, levando a resultados falsamente elevados. A filtração ou a compensação de branco são essenciais nesses casos.
- Erros no Processo de Destilação e Digestão:
  - Perda de HCN Volátil: O cianeto de hidrogênio (HCN) é altamente volátil. Perdas podem ocorrer durante a etapa de acidificação e aquecimento se o sistema de destilação não for hermético ou se o fluxo de gás inerte for inadequado.



- Recuperação Incompleta: Nem todas as formas de cianeto (complexos metálicos estáveis, por exemplo) são facilmente dissociadas e liberadas como HCN durante a digestão. Uma digestão incompleta resultará em subestimação do cianeto total.
- Contaminação: A contaminação do sistema de destilação ou dos reagentes com cianeto de fontes externas (água destilada, reagentes contaminados, vidraria mal lavada) pode levar a resultados falsamente elevados.
- Formação de Tiocianato: Se a amostra contiver sulfeto e for submetida a condições de digestão ácida e aquecimento prolongado, pode ocorrer a formação de tiocianato a partir de cianeto, consumindo o analito e resultando em subestimação.
- Erros na Reação Colorimétrica/Desenvolvimento da Cor:
  - pH Incorreto: A maioria dos métodos fotométricos para cianeto requer um pH específico para a formação ideal do complexo colorido. Variações no pH podem afetar a cinética da reação e a intensidade da cor desenvolvida.
  - Tempo de Reação: O tempo de reação para o desenvolvimento máximo da cor é crítico. Tempos de reação muito curtos ou muito longos podem levar a resultados imprecisos. É fundamental seguir rigorosamente o tempo estabelecido no método.
  - Temperatura: A temperatura durante o desenvolvimento da cor também pode influenciar a cinética da reação e a estabilidade do complexo formado. Variações significativas de temperatura devem ser evitadas.
  - Qualidade dos Reagentes: Reagentes vencidos, degradados ou contaminados podem levar a um desenvolvimento de cor inadequado ou a reações indesejadas, comprometendo a precisão da leitura.
  - Sensibilidade do Método: Alguns métodos colorimétricos podem ter sensibilidade limitada para baixas concentrações de cianeto, tornando a quantificação em níveis de traço mais desafiadora e propensa a erros.
- Erros Instrumentais:
  - Calibração do Espectrofotômetro/Fotômetro: Uma calibração inadequada do equipamento (verificação do comprimento de onda, linearidade, desvio zero) é uma fonte primária de erro.
  - Cubetas Sujas ou Riscadas: Resíduos nas cubetas ou arranhões podem causar dispersão de luz ou absorção errônea, afetando a leitura da absorbância.
  - Flutuações de Energia: Variações na voltagem da fonte de alimentação do instrumento podem afetar a intensidade da lâmpada e, conseqüentemente, as leituras de absorbância.
  - Limpeza e Manutenção: A falta de limpeza e manutenção regular do instrumento pode levar a acúmulo de poeira ou contaminação, afetando seu desempenho.
- Erros na Curva de Calibração:
  - Padrões Imprecisos: Erros na preparação das soluções padrão (pesagem, diluição) ou o uso de padrões de baixa pureza podem levar a uma curva de calibração imprecisa.
  - Linearidade: Assumir linearidade fora da faixa de trabalho do método pode levar a resultados errôneos. É fundamental trabalhar dentro da faixa linear da curva de calibração.
  - Número Insuficiente de Pontos: Uma curva de calibração com poucos pontos pode não representar adequadamente a relação entre a concentração e a absorbância.

**Sulfeto total:** Espectrofotométrico ou Fotométrico ou Iodométrico ou Eletrodo íon seletivo

Técnicas Espectrofotométricas e Fotométricas (Método do Azul de Metileno - SMWW 24ª edição 4500-S<sup>2-</sup>-B):

- Interferências Químicas:

- Agentes Oxidantes (Cloro, Bromo, Permanganato): Podem oxidar o sulfeto a enxofre elementar ou sulfato, resultando em baixas recuperações.
- Íons Metálicos (Cobre, Mercúrio, Prata, Chumbo): Formam sulfetos insolúveis, removendo o sulfeto da solução e causando resultados subestimados.
- Nitrito: Em pH ácido, pode reagir com a N,N-dimetil-p-fenilenodiamina, um reagente chave, levando a resultados falsos positivos.
- Cor e Turbidez da Amostra: Interferem na leitura da absorbância, causando erros na quantificação. A clarificação da amostra por filtração ou outros métodos pode ser necessária, mas deve-se garantir que o sulfeto não seja perdido no processo.
- Compostos Orgânicos Coloridos: Podem absorver luz no mesmo comprimento de onda do azul de metileno, levando a resultados falsos positivos.
- Erros no Desenvolvimento da Cor:
  - pH Inadequado: A formação do azul de metileno é sensível ao pH. Desvios do pH ótimo podem resultar em menor intensidade da cor e, portanto, subestimação do sulfeto.
  - Tempo de Reação Insuficiente ou Excessivo: O tempo de reação deve ser controlado rigorosamente. Tempos insuficientes levam a uma formação incompleta da cor, enquanto tempos excessivos podem causar desvanecimento da cor.
  - Concentração Inadequada de Reagentes: Concentrações incorretas dos reagentes (amina, cloreto férrico) podem afetar a intensidade e a estabilidade da cor.
  - Variações de Temperatura: A temperatura pode influenciar a velocidade da reação de formação da cor.
- Erros no Espectrofotômetro/Fotômetro:
  - Calibração Imprecisa: Uma curva de calibração mal estabelecida levará a erros sistemáticos nas concentrações determinadas.
  - Leitura em Comprimento de Onda Incorreto: A leitura deve ser feita no comprimento de onda máximo de absorção do azul de metileno para garantir a máxima sensibilidade.
  - Presença de Bolhas na Cubeta: Bolhas dispersam a luz, levando a leituras de absorbância errôneas.

### Técnica Iodométrica (Titulação - SMWW 24ª edição 4500-S<sup>2-</sup>-F):

- Perda de Sulfeto Volátil (H<sub>2</sub>S): O sulfeto de hidrogênio é volátil em pH ácido. A perda de H<sub>2</sub>S durante o manuseio da amostra e a titulação pode levar a resultados baixos. A titulação deve ser realizada rapidamente em um sistema fechado ou com a adição imediata de reagentes fixadores.
- Interferências Redutoras: Outras substâncias redutoras presentes na amostra podem reagir com o iodo, levando a um consumo excessivo de titulante e, portanto, resultados falsos positivos. Exemplos incluem tiosulfato e sulfitos.
- Interferências Oxidantes: Agentes oxidantes podem oxidar o sulfeto antes da titulação, resultando em baixas recuperações.
- Ponto Final da Titulação: A determinação precisa do ponto final da titulação é crucial. Um ponto final mal identificado (por exemplo, devido à falta de experiência do analista ou à interferência da cor da amostra) pode levar a erros aleatórios.
- Estequiometria da Reação: Assumir uma estequiometria incorreta da reação entre o sulfeto e o iodo levará a erros sistemáticos.
- Preparo e Padronização do Titulante (Iodo/Tiosulfato): Erros na preparação e padronização das soluções titulantes introduzem erros sistemáticos nos resultados.

### Técnica do Eletrodo Íon Seletivo (ISE - SMWW 24ª edição 4500-S<sup>2-</sup>-G):



- Interferências de Outros Íons: Embora os eletrodos íon seletivos sejam projetados para serem seletivos, outros íons presentes na amostra em concentrações elevadas podem interferir no potencial medido, levando a resultados imprecisos. Íons como mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e prata ( $\text{Ag}^+$ ) podem reagir com o sensor do eletrodo.
- Força Iônica da Solução: O potencial do eletrodo íon seletivo é sensível à força iônica da solução. Variações significativas na força iônica entre os padrões e as amostras podem causar desvios nos resultados. A adição de uma solução de ajuste da força iônica (ISA) é geralmente recomendada.
- pH da Solução: O pH da amostra pode afetar a forma de sulfeto predominante ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) e, consequentemente, a resposta do eletrodo. É importante trabalhar em um pH onde a espécie de interesse seja predominante ou ajustar o pH das amostras e padrões para o mesmo valor.
- Temperatura: A temperatura afeta a resposta do eletrodo. As amostras e os padrões devem estar na mesma temperatura para leituras precisas, ou a compensação de temperatura deve ser aplicada corretamente.
- Calibração do Eletrodo: Uma calibração inadequada (uso de padrões incorretos, número insuficiente de pontos de calibração, não permitir a estabilização do eletrodo) levará a erros sistemáticos.
- Tempo de Resposta do Eletrodo: O eletrodo pode levar um tempo significativo para atingir um potencial estável, especialmente em baixas concentrações. Leituras tomadas antes da estabilização podem ser imprecisas.
- Manutenção do Eletrodo: A contaminação da membrana do eletrodo ou o mau funcionamento do eletrodo podem levar a leituras erráticas e imprecisas. A manutenção regular e a substituição da membrana quando necessário são importantes.
- Matriz da Amostra: Componentes complexos na matriz da amostra podem interagir com o eletrodo ou alterar a atividade dos íons sulfeto, levando a erros de matriz.

### **DBO:** Ensaios 5 dias ou Respirométrico

#### Ensaio de $\text{DBO}_5$ (5 dias):

#### Diluição Inadequada da Amostra:

- Concentração de DBO muito alta: Leva ao esgotamento completo do oxigênio dissolvido (OD) antes dos 5 dias, resultando em um valor de DBO mínimo e incorreto.
- Concentração de DBO muito baixa: A diferença entre o OD inicial e final pode ser muito pequena, aumentando a incerteza e a significância dos erros de medição do OD.
- Erro na preparação das diluições: Imprecisões na adição da amostra ou da água de diluição afetam diretamente o resultado final.

#### Qualidade da Água de Diluição:

- Presença de substâncias tóxicas ou inibidoras: Podem afetar a atividade microbiana e, consequentemente, a taxa de consumo de oxigênio, levando a uma subestimação da DBO.
- Contaminação com matéria orgânica: A presença de matéria orgânica na água de diluição pode levar a um consumo de oxigênio não relacionado à amostra, resultando em superestimação da DBO.
- Níveis inadequados de nutrientes: A falta de nutrientes essenciais (nitrogênio e fósforo) pode limitar o crescimento microbiano e a biodegradação da matéria orgânica, subestimando a DBO, especialmente em amostras com baixa concentração desses nutrientes.
- Saturação inadequada de oxigênio: A água de diluição deve estar saturada com oxigênio para garantir que não seja um fator limitante durante o ensaio.

Inoculação Inadequada (se necessária):

- Qualidade ou quantidade insuficiente de microrganismos: Pode levar a uma biodegradação incompleta da matéria orgânica e, portanto, a uma subestimação da DBO.
- Presença de microrganismos não aclimatados: Microrganismos não adaptados à amostra podem não degradar eficientemente os compostos presentes.

Controle da Temperatura de Incubação:

- Variações significativas da temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ : A taxa de atividade microbiana é altamente dependente da temperatura. Desvios podem levar a resultados imprecisos.

Medição do Oxigênio Dissolvido (OD):

- Calibração inadequada do medidor de OD: Leva a erros sistemáticos nas leituras de OD inicial e final.
- Presença de bolhas de ar na sonda: Podem causar leituras instáveis ou incorretas.
- Interferências químicas ou físicas na medição: Certas substâncias na amostra podem interferir com o método de medição do OD (eletroquímico ou titulométrico).
- Erro de leitura: Imprecisões na leitura do valor do OD.

Inibição da Nitrificação (se não controlada):

- Em amostras que contêm nitrogênio amoniacal, a nitrificação (oxidação da amônia a nitrato) também consome oxigênio. Se o objetivo é medir apenas a demanda carbonácea (DBO<sub>c</sub>), a nitrificação deve ser inibida (por exemplo, com a adição de 2-cloro-6-(triclorometil)piridina - TCMP). A não inibição pode levar a uma superestimação da DBO.

Qualidade dos Reagentes (para o método titulométrico de Winkler):

- Reagentes deteriorados ou com concentrações incorretas podem levar a erros na titulação e, consequentemente, na determinação do OD.

Contaminação:

- Contaminação das garrafas de DBO ou dos materiais utilizados pode introduzir matéria orgânica ou microrganismos estranhos, afetando os resultados.

Presença de Ar na Garrafa de DBO:

- A introdução de bolhas de ar durante o enchimento da garrafa pode alterar o OD inicial e permitir a troca gasosa com a atmosfera durante a incubação, levando a erros.

## 2. Ensaio de DBO Respirométrico:

Calibração e Manutenção do Respirometro:

- Calibração inadequada dos sensores de pressão ou oxigênio: Leva a erros nas medições do consumo de oxigênio.

- Vazamentos no sistema: Podem permitir a entrada de ar ou a perda de gases, afetando as leituras de pressão ou oxigênio.
- Manutenção inadequada do absorvente de CO<sub>2</sub>: Se o CO<sub>2</sub> produzido pela respiração microbiana não for completamente removido, pode haver interferência nas medições de pressão.

### Preparo da Amostra e Inoculação:

- Semelhante ao DBO<sub>5</sub>, a presença de substâncias tóxicas, a falta de nutrientes ou uma inoculação inadequada podem afetar a atividade microbiana.
- A homogeneização inadequada da amostra pode levar a resultados não representativos.

### Condições de Operação:

- Controle inadequado da temperatura: Desvios da temperatura especificada afetarão a taxa metabólica dos microrganismos.
- Agitação inadequada: A falta de agitação suficiente pode limitar a disponibilidade de oxigênio para os microrganismos, especialmente em amostras com alta demanda.

### Interferências da Amostra:

- Produção de outros gases: A produção de gases diferentes do CO<sub>2</sub> (por exemplo, metano em condições anaeróbias localizadas) pode interferir nas medições de pressão.
- Substâncias voláteis: A volatilização de certos compostos da amostra pode afetar a pressão no sistema fechado.

### Interpretação dos Dados:

- Escolha inadequada do período de análise: O período de monitoramento deve ser suficiente para capturar a fase de biodegradação da matéria orgânica.
- Modelagem inadequada dos dados: A interpretação dos dados respirométricos para obter a DBO total ou a taxa de biodegradação requer modelos matemáticos. A escolha inadequada do modelo pode levar a erros.

### Relação Estequiométrica Assumida:

- A conversão do consumo de oxigênio medido para a DBO geralmente envolve uma relação estequiométrica. Assumir uma relação incorreta pode introduzir erros.

Para ambas as técnicas, a amostragem e a preservação adequadas da amostra são fundamentais para evitar alterações na sua composição antes da análise. Amostras não representativas ou mal preservadas podem levar a resultados incorretos que não refletem a condição real do efluente ou corpo d'água.

**DQO:** Método refluxo aberto - titulométrico ou Método refluxo fechado – titulométrico ou Método refluxo fechado – espectrofotométrico

### Método de Refluxo Aberto - Titulométrico

Este método clássico, embora robusto, está sujeito a algumas fontes de erro:

- Preparo e Padronização do Titulante (Sulfato Ferroso Amoniacal - FAS):
  - A solução de FAS não é primária e sua concentração pode mudar com o tempo devido à oxidação pelo ar. Erros na pesagem do sal ou na diluição podem levar a concentrações imprecisas.
  - A padronização com dicromato de potássio padrão deve ser realizada cuidadosamente. Erros na pesagem do dicromato, no ponto final da titulação ou no cálculo do fator podem introduzir erros significativos.
- Pesagem da Amostra: Erros na pesagem da amostra podem afetar diretamente o resultado da DQO. É crucial utilizar uma balança analítica calibrada e garantir a homogeneidade da amostra.
- Reagentes:
  - Dicromato de Potássio: A qualidade do dicromato é importante. Impurezas podem afetar a oxidação da matéria orgânica.
  - Ácido Sulfúrico Concentrado: A concentração e a pureza do ácido sulfúrico são críticas para fornecer o meio reacional adequado e a temperatura de refluxo. A adição cuidadosa é essencial para evitar perdas de analito por projeção.
  - Catalisador (Sulfato de Prata): A quantidade e a qualidade do catalisador podem influenciar a oxidação de alguns compostos orgânicos.
  - Indicador (Ferroína): A qualidade do indicador e a correta observação da mudança de cor no ponto final da titulação são importantes. Erros na identificação do ponto final podem levar a resultados imprecisos.
- Tempo e Intensidade do Refluxo: O tempo de refluxo inadequado pode resultar em oxidação incompleta da matéria orgânica. A intensidade do aquecimento deve ser suficiente para manter o refluxo vigoroso, mas não excessiva para evitar perdas de vapor.
- Interferências:
  - Cloretos: Em altas concentrações, os cloretos podem ser oxidados pelo dicromato, consumindo mais titulante e levando a resultados falsamente elevados. A adição de sulfato de mercúrio (II) é utilizada para complexar os cloretos, mas um excesso ou insuficiência deste reagente pode causar erros.
  - Nitritos: Podem ser oxidados pelo dicromato, interferindo no resultado.
  - Outras Substâncias Redutoras: Sulfetos e íons ferrosos podem ser oxidados, levando a resultados mais altos.
- Ponto Final da Titulação: A identificação precisa do ponto final da titulação é subjetiva e depende da acuidade visual do analista.
- Branco: A realização de um branco é essencial para corrigir a DQO devido a impurezas nos reagentes. Erros na preparação ou titulação do branco afetam a correção.

### Método de Refluxo Fechado – Titulométrico:

Muitas das fontes de erro do método de refluxo aberto também se aplicam ao método de refluxo fechado, especialmente aquelas relacionadas ao preparo de reagentes, padronização do titulante e interferências. No entanto, algumas diferenças podem influenciar as fontes de erro:

- Vazamentos nos Tubos de Digestão: Se os tubos de digestão não estiverem bem vedados, pode ocorrer perda de compostos voláteis durante o aquecimento, levando a resultados subestimados.
- Homogeneização da Amostra no Tubo: É importante garantir que a amostra esteja bem misturada com os reagentes no tubo de digestão para uma oxidação eficiente.
- Resfriamento dos Tubos: O resfriamento inadequado dos tubos após a digestão pode afetar a titulação.

### Método de Refluxo Fechado – Espectrofotométrico:

Este método apresenta algumas fontes de erro distintas:

- Preparo dos Reagentes: A precisão na preparação da solução de dicromato e do catalisador é fundamental.
- Vazamentos nos Tubos de Digestão: Similar ao método titulométrico de refluxo fechado, vazamentos podem levar à perda de analitos voláteis.
- Homogeneização da Amostra no Tubo: A mistura adequada da amostra com os reagentes é crucial.
- Digestão Incompleta: Tempo ou temperatura de digestão insuficientes podem resultar em oxidação incompleta.
- Calibração do Espectrofotômetro: Erros na calibração do espectrofotômetro, como o uso de padrões incorretos ou uma curva de calibração inadequada, afetarão diretamente a leitura da absorbância.
- Interferências:
  - Cor e Turbidez da Amostra: Amostras coloridas ou turvas podem interferir na leitura da absorbância. A necessidade de correção de cor ou filtração pode introduzir erros.
  - Presença de Partículas: Partículas suspensas podem dispersar a luz e afetar a leitura.
  - Bolhas nos Tubos de Leitura: Bolhas de ar aderidas às paredes do tubo de leitura podem causar leituras errôneas.
- Qualidade dos Tubos de Leitura: Arranhões ou sujeira nos tubos de leitura podem afetar a transmitância da luz.
- Estabilidade da Cor Desenvolvida: A cor desenvolvida após a digestão pode não ser estável por um longo período, exigindo leituras em um tempo específico.
- Comprimento de Onda: A leitura da absorbância deve ser realizada no comprimento de onda correto para o complexo formado.

Em resumo, as principais fontes de erro em qualquer método de DQO incluem:

- Erros no preparo e padronização de reagentes.
- Erros na pesagem e homogeneização da amostra.
- Interferências de outras substâncias presentes na amostra.
- Condições de reação inadequadas (tempo e temperatura).
- Erros na detecção do ponto final (titulação) ou na leitura da absorbância (espectrofotometria).
- Problemas com equipamentos (balanças, buretas, espectrofotômetros).

### pH: Eletrométrico

- Calibração Incorreta do Eletrodo:
  - Soluções Padrão Imprecisas: A precisão das soluções padrão de pH é crucial. Soluções contaminadas, com prazo de validade vencido ou armazenadas inadequadamente podem levar a calibrações errôneas.
  - Número Insuficiente de Pontos de Calibração: Para uma ampla faixa de pH, a calibração em pelo menos dois ou três pontos (por exemplo, pH 4, 7 e 10) é recomendada para garantir a linearidade da resposta do eletrodo. Calibrar em apenas um ponto pode introduzir erros significativos, especialmente se o pH da amostra estiver distante desse ponto.
  - Temperatura das Soluções Padrão e da Amostra Diferentes: O pH das soluções padrão varia com a temperatura. O eletrodo deve ser calibrado na temperatura em que as medições serão realizadas ou o pHmetro deve ter compensação automática de temperatura (ATC) e estar corretamente configurado.
  - Procedimento de Calibração Incorreto: Seguir rigorosamente as instruções do fabricante do pHmetro é essencial. Tempos de estabilização insuficientes ou etapas puladas podem levar a uma calibração inadequada.
- Condição do Eletrodo:

- Eletrodo Sujo ou Contaminado: Depósitos na membrana sensível ou na junção de referência podem prejudicar a resposta do eletrodo e levar a leituras imprecisas e lentas.
- Eletrodo Seco: A membrana de vidro do eletrodo de pH deve ser mantida hidratada. O ressecamento pode danificar a membrana e tornar o eletrodo lento ou não funcional.
- Junção de Referência Bloqueada: A junção de referência permite o fluxo iônico entre o eletrodo e a solução. Se estiver bloqueada por partículas ou precipitado, a leitura do pH pode ser instável ou incorreta.
- Eletrodo Envelhecido ou Danificado: Com o tempo, o eletrodo sofre degradação natural. Rachaduras na membrana, vazamentos ou respostas lentas e instáveis indicam que o eletrodo pode precisar ser substituído.
- Armazenamento Inadequado: Armazenar o eletrodo em água destilada ou deionizada pode lixiviar íons da membrana de vidro e danificá-lo. A solução de armazenamento específica recomendada pelo fabricante deve ser utilizada.
- Efeitos da Amostra:
  - Temperatura da Amostra: O pH de uma solução varia com a temperatura. É importante relatar a temperatura da amostra juntamente com o valor do pH ou utilizar a compensação automática de temperatura do pHmetro.
  - Força Iônica: Amostras com alta força iônica podem afetar o potencial da junção de referência, levando a pequenos erros na leitura do pH.
  - Presença de Íons Interferentes: Em algumas amostras complexas, certos íons podem interferir na resposta do eletrodo.
  - Amostras Não Homogêneas: Para amostras heterogêneas, a leitura do pH pode variar dependendo do ponto de medição. É importante garantir uma amostra bem homogeneizada.
- Instrumentação (pHmetro):
  - Mau Funcionamento do pHmetro: Problemas eletrônicos no pHmetro podem levar a leituras incorretas. É importante verificar o funcionamento do aparelho com soluções padrão após a calibração.
  - Configurações Inadequadas: Certificar-se de que o pHmetro está configurado corretamente para o tipo de eletrodo utilizado e para a compensação de temperatura (se aplicável).
- Procedimento de Medição:
  - Tempo de Estabilização Insuficiente: É crucial aguardar a estabilização da leitura do pH antes de registrar o valor. Leituras apressadas podem ser imprecisas.
  - Agitação Inadequada: A agitação suave da amostra durante a medição pode ajudar a garantir uma leitura mais rápida e estável, especialmente em amostras com alta viscosidade ou em suspensão.
  - Contaminação da Amostra: Introduzir contaminantes na amostra durante a medição pode alterar o pH.

### Condutividade a 25°C – medição direta

- Calibração Incorreta da Célula de Condutividade:
  - Soluções Padrão Imprecisas: A exatidão da condutividade medida depende diretamente da precisão das soluções padrão utilizadas para calibração. Soluções contaminadas, preparadas incorretamente ou com prazo de validade vencido podem levar a erros significativos.
  - Calibração em Temperatura Diferente de 25°C: Se a calibração for realizada em uma temperatura diferente de 25°C e o condutímetro não corrigir automaticamente para essa temperatura durante a calibração, haverá um erro na constante da célula determinada.
  - Número Insuficiente de Pontos de Calibração: Para uma ampla faixa de condutividade esperada nas amostras, a calibração em múltiplos pontos (utilizando padrões com condutividades que abranjam a faixa de interesse) é recomendada para garantir a linearidade da resposta da célula.



- Procedimento de Calibração Incorreto: Seguir rigorosamente as instruções do fabricante do condutivímetro é essencial. Tempos de estabilização insuficientes ou etapas ignoradas podem levar a uma calibração inadequada da constante da célula.
- **Condição da Célula de Condutividade:**
  - Célula Suja ou Contaminada: Depósitos de partículas, óleos, graxas ou crescimento biológico nas placas ou eletrodos da célula podem alterar a área efetiva de condução e a distância entre os eletrodos, afetando a constante da célula e, conseqüentemente, a leitura da condutividade.
  - Danos Físicos à Célula: Rachaduras, deformações ou quebra da célula podem alterar sua geometria e, portanto, sua constante.
  - Bolhas de Ar Presas na Célula: Bolhas de ar aderidas às superfícies dos eletrodos podem obstruir o fluxo de corrente e levar a leituras subestimadas. É importante remover as bolhas agitando suavemente a célula ou inclinando-a.
  - Armazenamento Inadequado: O armazenamento incorreto da célula pode levar à corrosão dos eletrodos ou danos à estrutura da célula. Geralmente, a célula deve ser armazenada em água deionizada ou na solução de armazenamento recomendada pelo fabricante.
- **Efeitos da Amostra:**
  - Temperatura da Amostra Diferente de 25°C: A condutividade de uma solução é altamente dependente da temperatura (geralmente aumenta com a temperatura). Se a medição for realizada em uma temperatura significativamente diferente de 25°C e o condutivímetro não tiver compensação automática de temperatura (ou estiver configurado incorretamente), o valor medido não será a condutividade a 25°C.
  - Compensação de Temperatura Inadequada: Mesmo com ATC, a compensação assume um coeficiente de temperatura linear, que pode não ser preciso para todas as amostras, especialmente aquelas com composições iônicas complexas ou em altas concentrações.
  - Presença de Partículas Sólidas em Suspensão: Partículas não dissolvidas podem interferir no fluxo de corrente entre os eletrodos, levando a leituras errôneas. Amostras turvas ou com sólidos suspensos devem ser idealmente filtradas ou deixadas sedimentar antes da medição (se isso não alterar a composição iônica da fase líquida).
  - Reações Químicas na Célula: Em alguns casos raros, componentes da amostra podem reagir com os materiais da célula, alterando a condutividade da solução próxima aos eletrodos.
  - Efeitos de Polarização: Em altas concentrações ou com certas geometrias de célula e frequências de medição, pode ocorrer polarização nos eletrodos, afetando a precisão da leitura. Condutivímetros modernos geralmente minimizam esse efeito usando corrente alternada em diferentes frequências.
- **Instrumentação (Condutivímetro):**
  - Mau Funcionamento do Condutivímetro: Problemas eletrônicos no aparelho podem levar a leituras incorretas. É importante verificar o funcionamento do equipamento com soluções padrão após a calibração da célula.
  - Configurações Inadequadas: Certificar-se de que o condutivímetro está configurado corretamente para o tipo de célula utilizada (constante da célula inserida corretamente, se necessário) e para a compensação de temperatura (se ativada e com o coeficiente correto, se ajustável).
- **Procedimento de Medição:**
  - Tempo de Estabilização Insuficiente: É crucial aguardar a estabilização da leitura da condutividade antes de registrar o valor. Leituras apressadas podem ser imprecisas, especialmente em amostras com cinética de dissolução lenta ou efeitos de temperatura significativos.
  - Imersão Inadequada da Célula: A célula deve ser imersa na amostra até a profundidade recomendada pelo fabricante para garantir que o campo elétrico entre os eletrodos esteja completamente dentro da solução.
  - Contaminação Cruzada: Não enxaguar adequadamente a célula entre as medições de diferentes amostras ou soluções padrão pode levar à contaminação cruzada e resultados incorretos.

## Nitrogênio amoniacal – Espectrofotométrico ou Titulométrico ou Íon seletivo

### 1. Técnica Espectrofotométrica (Método de Nessler ou Método do Indofenol)

- **Preparo e Estabilidade dos Reagentes:**
  - Reagente de Nessler: É instável e sensível à contaminação. A formação de precipitados ou mudanças na cor indicam deterioração. A preparação incorreta da solução (pH inadequado, proporções erradas) pode levar a erros.
  - Reagentes do Indofenol (Fenol, Hipoclorito, Catalisador): A pureza e a concentração desses reagentes são críticas. O hipoclorito é instável e sua concentração deve ser verificada regularmente. A ordem e o pH da adição dos reagentes são importantes para a formação correta do corante.
  - Amônia Nessler e indofenol: nesses dois métodos são recomendados a destilação, o analista deve ficar atento a solução receptora da destilação, que pode variar o ácido a ser utilizado (ácido bórico ou ácido sulfúrico).
- **Calibração do Espectrofotômetro:**
  - Curva de Calibração Inadequada: O uso de poucos padrões, padrões com concentrações fora da faixa da amostra ou erros na preparação dos padrões podem levar a uma curva de calibração imprecisa.
  - Desvio da Lei de Beer-Lambert: Em altas concentrações de amônia ou do corante formado, a linearidade da relação entre absorbância e concentração pode ser perdida, levando a erros se a curva de calibração não cobrir essa não linearidade.
  - Leitura da Absorbância em Comprimento de Onda Incorreto: A leitura deve ser realizada no comprimento de onda máximo de absorção do complexo colorido formado. Desvios podem reduzir a sensibilidade e a precisão.
  - Branco Inadequado: Um branco mal preparado (com reagentes, mas sem amostra) não corrigirá adequadamente a absorbância devido à cor dos próprios reagentes ou impurezas.
- **Interferências:**
  - Cor e Turbidez da Amostra: Amostras coloridas ou turvas podem interferir na leitura da absorbância. A necessidade de descoloração ou filtração pode introduzir perdas de amônia ou outros erros.
  - Presença de Íons Interferentes: Alguns íons podem reagir com os reagentes, formando cor ou turbidez, ou podem inibir a reação com a amônia. Metais pesados, sulfetos e matéria orgânica complexa são exemplos.
  - pH da Amostra: O pH da amostra deve ser ajustado adequadamente para garantir a formação completa do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ou da amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), dependendo da etapa da análise. Variações no pH podem afetar a reação com os reagentes.
- **Tempo de Reação e Estabilidade da Cor:**
  - Tempo de Desenvolvimento da Cor Insuficiente ou Excessivo: O tempo de reação deve ser controlado para garantir a formação completa e estável do corante.
  - Instabilidade da Cor Formada: Alguns corantes podem desbotar com o tempo, exigindo leituras em um período específico após a adição dos reagentes.
- **Contaminação:**
  - Contaminação do Laboratório: A amônia é um contaminante comum no ar e em materiais de laboratório. Cuidados devem ser tomados para evitar a contaminação das amostras e dos reagentes.
  - Contaminação Cruzada: O uso de vidraria não adequadamente lavada pode introduzir amônia de amostras anteriores.

### 2. Técnica Titulométrica (Após Destilação)

- **Eficiência da Destilação:**

- Perdas de Amônia Durante a Destilação: Aquecimento excessivo, ebulição vigorosa ou um sistema de destilação com vazamentos podem levar à perda de amônia gasosa.
- Arrasto de Alcalinidade: Se a amostra não for adequadamente alcalinizada antes da destilação, outros compostos voláteis alcalinos podem ser destilados junto com a amônia, levando a resultados falsamente elevados.
- Captura Ineficiente da Amônia: A solução ácida receptora deve ser de volume e concentração adequados para garantir a captura completa da amônia destilada. A ponta do condensador deve estar submersa na solução receptora.
- Titulação:
  - Preparo e Padronização do Titulante (Ácido Forte Padrão): Erros na preparação ou na padronização da solução ácida (por exemplo, HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) afetarão diretamente a precisão da titulação.
  - Ponto Final da Titulação: A identificação precisa do ponto final da titulação (usando um indicador de pH adequado ou um pHmetro) é crucial. Erros na observação da mudança de cor do indicador ou na leitura do pH podem levar a resultados imprecisos.
  - Branco da Destilação: A realização de um branco de destilação (destilando água deionizada com os mesmos reagentes) é essencial para corrigir a titulação devido à presença de amônia ou substâncias alcalinas nos reagentes. Erros na preparação ou titulação do branco afetam a correção.
- Interferências:
  - Substâncias Voláteis Alcalinas: Se a destilação não for seletiva o suficiente, outras substâncias voláteis alcalinas presentes na amostra podem ser destiladas e tituladas como amônia.

### 3. Técnica do Íon Seletivo (ISE) para Amônio

- Calibração do Eletrodo:
  - Soluções Padrão Imprecisas: A precisão das soluções padrão de amônio é fundamental para uma calibração correta.
  - Faixa de Calibração Inadequada: A faixa de concentração dos padrões de calibração deve abranger a faixa esperada das amostras.
  - Força Iônica dos Padrões e Amostras: A força iônica das soluções padrão deve ser semelhante à das amostras (geralmente ajustada com uma solução de força iônica total - TISAB) para minimizar erros devido a variações na atividade iônica.
  - Tempo de Estabilização: É necessário tempo suficiente para que o eletrodo atinja um potencial estável em cada padrão e amostra.
- Condição do Eletrodo:
  - Membrana Danificada ou Envelhecida: A membrana sensível ao íon amônio pode se deteriorar com o tempo ou ser danificada por certas substâncias, levando a respostas lentas, instáveis ou imprecisas.
  - Contaminação da Membrana: Depósitos na membrana podem afetar a resposta do eletrodo.
  - Armazenamento Inadequado: O eletrodo deve ser armazenado de acordo com as recomendações do fabricante para manter sua vida útil e desempenho.
- Interferências:
  - Outros Íons: Alguns íons podem interferir na resposta do eletrodo, embora os eletrodos seletivos modernos sejam projetados para minimizar essas interferências. Íons de potássio (K<sup>+</sup>) podem ser uma interferência em alguns eletrodos de amônio.
  - pH da Amostra: O pH da amostra deve ser adequado para garantir que a amônia esteja predominantemente na forma de íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), que é a espécie detectada pelo eletrodo.
- Força Iônica da Amostra: Variações significativas na força iônica entre as amostras e os padrões de calibração podem levar a erros, mesmo com o uso de TISAB se não for adequadamente aplicado.
- Temperatura: A temperatura afeta a resposta do eletrodo. As amostras e os padrões devem estar na mesma temperatura, ou o pHmetro/ISEmeter deve ter compensação de temperatura.

- **Agitação:** Uma agitação suave e constante da amostra durante a medição ajuda a garantir uma resposta estável e rápida do eletrodo.

### **Fósforo total** – Espectrofotométrico ou Fotométrico ou ICP-OES

Referências: SMWW 24ª edição – 4500-P -C, SMWW 24ª edição – 3120 -B ou EPA Method 6010 –D

#### Erros Relacionados à Amostragem e Preservação:

- **Amostragem Não Representativa:** Um dos erros mais comuns e críticos. Se a amostra coletada não representar adequadamente a matriz original (por exemplo, sedimento em amostra de água, variação na concentração ao longo do tempo ou localização), o resultado será incorreto independentemente da precisão da análise laboratorial.
- **Contaminação da Amostra:** O fósforo é um elemento ubíquo. Contaminação pode ocorrer por:
- **Materiais de Vidraria e Plástico:** Fósforo pode ser lixiviado de vidrarias mal lavadas, detergentes residuais ou plásticos de baixa qualidade.
- **Reagentes:** Reagentes contaminados com fósforo (mesmo em baixas concentrações) podem afetar os resultados, especialmente em amostras com baixas concentrações de fósforo.
- **Poeira e Partículas:** Contaminação atmosférica ou de partículas presentes no laboratório pode ser uma fonte de erro.

#### Perda de Fósforo:

- **Adsorção em Paredes do Recipiente:** O fósforo, especialmente em baixas concentrações, pode adsorver-se nas paredes dos frascos de amostragem durante o transporte ou armazenamento.
- **Precipitação:** Em certas condições, o fósforo pode precipitar (por exemplo, como fosfatos de cálcio ou magnésio), tornando-o indisponível para análise se a amostra não for adequadamente digerida.
- **Preservação Inadequada:** A não observância das recomendações de preservação (refrigeração, acidificação) pode levar à transformação de espécies de fósforo, perda por volatilização (embora menos comum para fósforo) ou degradação microbiana de compostos orgânicos contendo fósforo.

#### Erros Relacionados à Digestão da Amostra:

A digestão é uma etapa crucial para converter todas as formas de fósforo (orgânico e inorgânico) em ortofosfato, que é a forma analisável pelas técnicas espectrofotométricas e ICP-OES.

- **Digestão Incompleta:** Se a digestão não for completa, nem todo o fósforo presente será convertido em ortofosfato, levando a resultados subestimados. Isso pode ser devido a:
  - **Temperatura Insuficiente:** Temperatura de digestão abaixo do ideal.
  - **Tempo de Digestão Curto:** Tempo insuficiente para a reação completa.
  - **Volume de Reagente Incorreto:** Insuficiência de ácido ou agente oxidante (por exemplo, persulfato de potássio ou ácido nítrico/sulfúrico).
  - **Matriz Complexa:** Amostras com alta carga orgânica ou sólidos suspensos podem ser mais difíceis de digerir.

- Contaminação Durante a Digestão: Reagentes de digestão (ácidos, oxidantes) podem ser uma fonte de fósforo. A utilização de reagentes de grau analítico de alta pureza e brancos de reagentes é essencial.
- Perda de Amostra: Perdas por fervura excessiva, projeção ou manuseio inadequado durante a digestão.

Erros Relacionados à Análise Espectrofotométrica/Fotométrico (Método do Molibdênio Azul - 4500-P C):

- Interferências de Matriz:
  - Cor da Amostra: Amostras coloridas podem absorver luz no mesmo comprimento de onda usado para a medição do molibdênio azul, levando a superestimação. A correção por branco de amostra pode ser necessária.
  - Turbidez: Partículas em suspensão podem espalhar a luz, causando resultados falsamente elevados. A filtração ou centrifugação da amostra digerida pode ser necessária, mas deve-se ter cuidado para evitar a perda de fósforo.
  - Silicato: Altas concentrações de silicato podem reagir com o molibdato, formando um complexo similar ao molibdênio azul e superestimando o fósforo. O método 4500-P C geralmente inclui etapas para minimizar essa interferência.
  - Arsênio: O arsênio pode reagir de forma similar ao fósforo, especialmente em concentrações elevadas.
  - Cromato e Nitrito: Podem interferir se presentes em concentrações significativas.
- Curva de Calibração Incorreta:
  - Padrões Impuros ou Degradados: A calibração com padrões que não possuem a concentração exata de fósforo levará a erros sistemáticos.
  - Preparação Incorreta dos Padrões: Erros de pesagem, diluição ou manuseio dos padrões.
  - Não Linearidade: A curva de calibração pode não ser linear em toda a faixa de concentração. A medição de amostras fora da faixa linear validada resultará em erros.
- Erro de Reagentes e Tempo de Reação:
  - Qualidade dos Reagentes: Reagentes vencidos ou de baixa pureza.
  - Proporção e Ordem de Adição dos Reagentes: A mistura incorreta dos reagentes (ácido ascórbico, molibdato de amônio, tartarato de antimônio e potássio) pode afetar a formação do complexo.
  - Tempo de Reação: Não aguardar o tempo adequado para a formação completa do complexo de molibdênio azul antes da leitura da absorbância pode levar a resultados subestimados. Da mesma forma, leituras após o tempo de estabilidade máxima podem levar à degradação do complexo e resultados imprecisos.
- Equipamento (Espectrofotômetro) Descalibrado:
  - Desvio do Comprimento de Onda: O comprimento de onda selecionado pode não ser o ideal, ou o equipamento pode ter um desvio.
  - Lâmpada Fraca: Uma lâmpada do espectrofotômetro com baixa intensidade pode afetar a precisão da leitura.
  - Células (Cubetas) Sujas ou Riscadas: Acúmulo de sujeira ou arranhões nas cubetas podem interferir na passagem da luz.

### Erros Relacionados à Análise por ICP-OES (3120-B e EPA 6010-D):

Embora o ICP-OES seja menos propenso a algumas interferências específicas da matriz do que os métodos colorimétricos, ele ainda possui suas próprias fontes de erro.

- **Interferências Espectrais:**
  - Superposição de Linhas: A linha de emissão do fósforo (geralmente 213.618 nm ou 178.287 nm para fósforo em ICP-OES) pode se sobrepor a linhas de outros elementos presentes na amostra (por exemplo, ferro, cobre, níquel). Isso pode levar a resultados falsamente elevados. A correção por software, a escolha de linhas alternativas ou a remoção da interferência podem ser necessárias.
  - Interferências de Matriz: Altas concentrações de sais ou outros elementos na amostra podem afetar a formação do plasma, a atomização e a excitação, levando a erros na emissão.
- **Interferências Não Espectrais (de Matriz):**
  - Efeito Viscosidade/Superfície: Amostras com alta viscosidade ou tensão superficial diferente dos padrões podem afetar a nebulização e o transporte da amostra para o plasma, levando a resultados imprecisos.
  - Entupimento do Nebulizador/Tocha: Matrizes complexas ou amostras com partículas podem entupir o nebulizador ou a tocha, reduzindo a eficiência da introdução da amostra.
  - Deterioração do Plasma: A presença de elementos facilmente ionizáveis (por exemplo, metais alcalinos) em altas concentrações pode alterar as características do plasma, afetando a emissão de outros elementos.
- **Calibração e Padrões:**
  - Padrões de Calibração Incorretos: Assim como na espectrofotometria, padrões impuros, degradados ou mal preparados são uma fonte significativa de erro.
  - Deriva do Instrumento: A sensibilidade do ICP-OES pode derivar ao longo do tempo. A utilização de padrões de controle (CCV - Continuing Calibration Verification) e padrões de controle de desempenho (PDS - Performance Detection Solution) é crucial para monitorar e corrigir essa deriva.
  - Uso de Padrões Internos (Internal Standards): A adição de um padrão interno (elemento não presente na amostra, mas com características espectrais e de ionização similares ao analito) pode compensar flutuações no plasma, na nebulização e na deriva do instrumento.
- **Manutenção do Equipamento:**
  - Condição da Tocha e do Nebulizador: Acúmulo de depósitos, danos ou desalinhamento podem afetar a introdução da amostra e a estabilidade do plasma.
  - Condição da Bomba Peristáltica e Tubulação: Desgaste dos tubos da bomba pode levar a variações no fluxo da amostra.
  - Sistema Óptico: Necessidade de limpeza e calibração periódica do sistema óptico do ICP-OES.

### Práticas Gerais para Minimizar Erros:

Para garantir a confiabilidade dos resultados, é essencial implementar um rigoroso controle de qualidade, incluindo:

- Utilização de Padrões de Referência Certificados (CRMs): Para validação do método e verificação da exatidão.
- Análise de Brancos: Brancos de reagentes, brancos de campo e brancos de digestão para monitorar a contaminação.
- Amostras Duplicadas e Triplicadas: Para avaliar a precisão e reprodutibilidade.



- Spikes/Amostras Adicionadas: Para verificar a recuperação do analito na matriz da amostra.
- Controles de Qualidade Internos e Externos: Participação em programas de proficiência interlaboratoriais.
- Manutenção e Calibração Regular do Equipamento.
- Treinamento Adequado da Equipe Analítica.
- Procedimentos Operacionais Padrão (POPs) Detalhados e Seguidos Rigorosamente.

### **Metais (Alumínio) - ICP-OES ou Espectrometria Absorção Atômica ou Espectrofotométrico ou Fotométrico**

#### **1. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

- Preparo da Amostra:
  - Dissolução Incompleta da Matriz: Se o método de digestão ácida não for otimizado para dissolver completamente a matriz da amostra, o alumínio pode não ser totalmente liberado, levando a resultados subestimados.
  - Perdas de Analito Durante a Digestão: A volatilização de compostos de alumínio (embora menos comum) ou a adsorção do analito nas paredes do recipiente durante a digestão podem ocorrer.
  - Contaminação da Amostra: A introdução de alumínio a partir de reagentes impuros, vidraria contaminada ou poeira do ambiente pode levar a resultados falsamente elevados.
- Calibração do Espectrômetro:
  - Padrões de Calibração Imprecisos: Erros na preparação dos padrões de alumínio (pesagem incorreta do sal, diluições imprecisas) afetarão diretamente a exatidão da curva de calibração.
  - Efeitos de Matriz: Se a matriz das amostras for significativamente diferente da matriz dos padrões de calibração (em termos de composição iônica, viscosidade, etc.), podem ocorrer efeitos de matriz que alteram a intensidade da emissão do alumínio. A técnica de casamento de matriz (matrix matching) ou o uso de padrões de adição podem ser necessários para minimizar esse erro.
  - Deriva Instrumental: A intensidade do sinal do ICP-OES pode variar ao longo do tempo devido a flutuações no plasma ou no sistema de detecção. A recalibração periódica e o uso de padrões de controle de qualidade são importantes.
  - Escolha das Linhas de Emissão: A seleção de uma linha de emissão inadequada (com baixa sensibilidade ou sujeita a interferências espectrais) pode levar a erros.
- Interferências:
  - Interferências Espectrais: A emissão de outros elementos presentes na amostra pode ocorrer no mesmo comprimento de onda do alumínio, levando a resultados falsamente elevados. A correção de fundo e a escolha de linhas de emissão alternativas podem ser necessárias.
  - Interferências Químicas: A presença de certos elementos na matriz pode afetar a atomização ou excitação do alumínio no plasma.
  - Efeitos de Ionização: Em altas concentrações de certos elementos facilmente ionizáveis (EIEs) na amostra, a população de elétrons no plasma pode aumentar, afetando a intensidade da emissão do alumínio.
- Operação do Instrumento:
  - Fluxo de Gás Incorreto: Os fluxos de gás argônio (plasma, auxiliar e nebulizador) devem ser otimizados para garantir a estabilidade e a eficiência do plasma.
  - Potência do RF Inadequada: A potência do plasma deve ser ajustada para fornecer energia suficiente para a excitação dos átomos de alumínio.

- Sistema de Introdução de Amostra: Problemas com o nebulizador (entupimento, fluxo inadequado) ou com a bomba peristáltica (fluxo inconsistente) podem afetar a quantidade de amostra introduzida no plasma e, portanto, a intensidade do sinal.

### 2. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

- Preparo da Amostra: Semelhante ao ICP-OES, a dissolução completa da matriz e a prevenção de contaminação e perdas são cruciais.
- Calibração do Espectrômetro:
  - Padrões de Calibração Imprecisos: Erros na preparação dos padrões de alumínio afetam a curva de calibração.
  - Efeitos de Matriz: A matriz da amostra pode afetar a atomização do alumínio na chama ou no forno de grafite, levando a erros. A técnica de padrões de adição é frequentemente utilizada para minimizar esses efeitos.
  - Largura de Fenda do Monocromador: Uma largura de fenda inadequada pode levar à passagem de radiação não absorvida, diminuindo a sensibilidade e a linearidade da curva de calibração.
- Fonte de Radiação (Lâmpada de Catodo Oco):
  - Alinhamento Incorreto da Lâmpada: O feixe de luz da lâmpada deve passar corretamente através da chama ou do forno de grafite e pelo monocromador.
  - Intensidade da Lâmpada: A intensidade da lâmpada deve ser otimizada para obter a melhor sensibilidade sem causar autoabsorção.
  - Vida Útil da Lâmpada: Lâmpadas de catodo oco têm uma vida útil limitada e podem apresentar desempenho degradado com o tempo.
- Sistema de Atomização:
  - Chama (EAA-Chama):
    - Composição da Mistura Gasosa: A proporção correta de gás combustível (acetileno) e oxidante (ar ou óxido nítrico) é essencial para uma atomização eficiente do alumínio.
    - Altura do Queimador: A altura do queimador em relação ao feixe de luz afeta a sensibilidade da medição.
    - Presença de Interferentes Químicos: Alguns íons na matriz podem formar compostos refratários com o alumínio na chama, dificultando a atomização (por exemplo, fosfato). Agentes liberadores podem ser utilizados para minimizar essas interferências.
  - Forno de Grafite (EAA-FG):
    - Programa de Temperatura Inadequado: As etapas de secagem, calcinação e atomização devem ser cuidadosamente otimizadas para remover a matriz sem perdas de analito e garantir a atomização eficiente do alumínio.
    - Efeitos de Matriz: A matriz pode afetar a taxa de aquecimento e a atomização do alumínio na superfície do tubo de grafite. Modificadores de matriz são frequentemente utilizados para estabilizar o analito e volatilizar os interferentes em temperaturas diferentes.
    - Qualidade dos Tubos de Grafite: Tubos porosos, desgastados ou contaminados podem levar a erros.
- Interferências Espectrais (Menos Comuns na EAA): A absorção de outros elementos no mesmo comprimento de onda do alumínio é menos comum na EAA devido à largura de banda estreita da fonte de radiação. No entanto, a absorção molecular da matriz pode ocorrer, especialmente no EAA-FG, e requer correção de fundo.

### 3. Técnicas Espectrofotométrica ou Fotométrica (Métodos Colorimétricos)

- Preparo da Amostra: A dissolução completa da matriz é essencial.

- Reagentes Colorimétricos:
  - Pureza e Estabilidade dos Reagentes: A qualidade dos reagentes que formam o complexo colorido com o alumínio é crucial. Reagentes impuros ou deteriorados podem levar a resultados incorretos.
  - pH da Reação: O pH da solução deve ser rigorosamente controlado para garantir a formação completa e estável do complexo colorido com o alumínio.
  - Ordem e Tempo de Adição dos Reagentes: A sequência e o tempo decorrido entre a adição dos reagentes podem afetar a intensidade e a estabilidade da cor.
- Calibração do Espectrofotômetro/Fotômetro:
  - Padrões de Calibração Imprecisos: Erros na preparação dos padrões de alumínio afetarão a curva de calibração.
  - Desvio da Lei de Beer-Lambert: Em altas concentrações do complexo colorido, a linearidade da relação entre absorbância e concentração pode ser perdida.
  - Leitura da Absorbância em Comprimento de Onda Incorreto: A leitura deve ser realizada no comprimento de onda máximo de absorção do complexo colorido.
  - Branco Inadequado: Um branco mal preparado não corrigirá adequadamente a absorbância devido à cor dos próprios reagentes ou impurezas.
- Interferências:
  - Cor e Turbidez da Amostra: Amostras coloridas ou turvas podem interferir na leitura da absorbância.
  - Presença de Íons Interferentes: Outros metais presentes na amostra podem reagir com o mesmo reagente colorimétrico, formando complexos coloridos que absorvem na mesma faixa de comprimento de onda do complexo de alumínio, levando a resultados falsamente elevados. A seletividade do reagente é crucial.
  - Formação Incompleta do Complexo: Condições de reação inadequadas (pH, tempo, temperatura) podem levar à formação incompleta do complexo colorido.
  - Instabilidade da Cor Formada: Alguns complexos coloridos podem ser instáveis e desbotar com o tempo.

### ERROS adicionais:

- erro no reporte das unidades de medida pelo laboratório participante;
- erro no cálculo da diluição para reporte dos resultados;
- diluição das amostras;
- uso de equipamentos não calibrados;
- ensaio realizado por técnico não treinado;
- método não verificado/validado;
- controles de garantia da validade dos resultados não implementados ou monitorados;
- manuseio dos itens de ensaio inapropriados;
- atraso com o transporte;
- para o ensaio de DBO, a possibilidade de a incubadora não manter a temperatura estável durante os 5 dias;
- não realização de checagem de equipamentos envolvidos nos ensaios;
- ensaios com erros sistemáticos não percebidos pelo laboratório;
- resultados de DBO e DQO discrepantes entre si, sem que o laboratório perceba no reporte de resultados;
- possibilidade de erro pela não utilização de ácido na limpeza da vidraria utilizada nos ensaios dos metais e do fósforo;

- não realização de checagem prévia na amostra para definição da célula e da concentração do MRC, adequados à faixa de trabalho da amostra do PEP;
- não realização da agitação suave da amostra para o ensaio de sulfeto, visto que uma agitação vigorosa da amostra pode provocar o desprendimento do sulfeto da amostra com a introdução de oxigênio;
- possibilidade de erro pela não utilização de ácido na limpeza da vidraria utilizada nos ensaios dos metais, AMÔNIA e do fósforo.

### 11. ENVIO DOS ITENS DE ENSAIO

As amostras para os ensaios da Tabela 1, do item 6.1, serão preparadas em laboratório provedor externo com supervisão da Conformità e enviada aos laboratórios participantes, conforme o cronograma.

### 12. ATRASOS, PERDAS OU DANOS DOS ITENS DE ENSAIO

Quando, antes do envio, houver qualquer tipo de atraso na distribuição dos itens de ensaio, os participantes serão comunicados.

Ocasionalmente, problemas em itens de ensaios podem ser identificados somente após a sua distribuição. Nestas circunstâncias, isto é levado em conta na avaliação dos resultados dos participantes. As ações a serem tomadas nesta situação podem variar, como, por exemplo, orientações sobre o manuseio dos itens de ensaio, envio de novos itens de ensaio, avaliação de desempenho apenas para fins informativos, ou outras medidas adequadas para a situação. Nestes casos, todos os detalhes serão fornecidos aos participantes.

Os itens de ensaios são enviados em embalagens e condições ambientais adequadas afim de garantir a integridade dos mesmos durante o transporte.

Cada participante receberá, de forma individualizada, o código de rastreio da transportadora. É de responsabilidade do participante indicar o endereço completo e correto para recebimento dos itens de ensaios.

No momento do recebimento dos itens de ensaio, os participantes deverão registrar no link específico, indicado no FG 012 – Orientações para participação PEP, as condições de recebimento do item. Nas condições fora do especificado, o envio de evidências fotográficas pode auxiliar na investigação das causas do problema e ações a serem tomadas pelo provedor.

Após o recebimento dos itens, é de responsabilidade do participante a manutenção e armazenamento adequado dos mesmos, conforme estabelecido na metodologia de ensaio.

Caso o Laboratório não receba os itens de ensaio, deverá entrar em contato com o provedor através do e-mail [pep@conformita-rs.com.br](mailto:pep@conformita-rs.com.br) informando o ocorrido.

### 13. REGISTRO E ENVIO DOS RESULTADOS

Os resultados ao provedor serão enviados pelos laboratórios participantes através de link que será disponibilizado pela Conformità conforme será indicado nas instruções/orientações do PEP. O laboratório será identificado com o código que será enviado para cada participante.

### 14. TESTES DE HOMOGENEIDADE E/OU ESTABILIDADE (PROVEDOR EXTERNO COMPETENTE)

A Conformità realiza análise estatística em relação à homogeneidade e/ou estabilidade. A homogeneidade verifica se há variabilidade significativa entre as amostras para os parâmetros relacionados na Tabela 1, do item 6.3, e assinalados com \*. Os ensaios para evidenciar a homogeneidade serão realizados na data a ser agendada pelo laboratório designado como provedor externo subcontratado Laboratório Freitag acreditado – CRL 0687 (RUA

HERMANN BERNDT, 505 – Timbó/SC). Já a estabilidade verifica se as amostras possuem degradação ao longo da rodada e são analisadas na data final do envio dos resultados.

**Norma estatística utilizada:** A norma utilizada para avaliação de desempenho e testes de homogeneidade é a ISO 13528 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*, sendo esta norma recomendada pela norma ISO/IEC 17043.

Critério de aceitação da homogeneidade:  $s_s \leq 0,3 \times \sigma_{PT}$

Critério de aceitação da estabilidade:  $|\bar{x}_{...} - \bar{y}_{...}| \leq 0,3 \times \sigma_{PT}$

Caso os critérios de homogeneidade e/ou estabilidade não sejam satisfeitos, a Conformita pode não reportar os resultados de um determinado ensaio. Cabe análise crítica e de risco, quando aplicável, do provedor para inclusão da variação da não homogeneidade e/ou não estabilidade no desvio designado  $\sigma_{pt}$ , avaliando-se o desempenho através do Z'-escore.

## 15. DEFINIÇÃO DE VALORES DESIGNADOS DO EP ( $X_{pt}$ ) e ( $\sigma_{pt}$ ).

Para designar os valores do PEP a Conformita baseia-se nas informações da norma ISO 13258 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. Sendo assim, seguem as opções e formas de designar o valor de referência ( $X_{pt}$ ) e o desvio padrão ( $\sigma_{pt}$ ).

### 15.1 VALOR DESIGNADO ( $X_{pt}$ )

O método estatístico utilizado será o da estatística robusta para determinar o valor de referência ( $X_{pt}$ ). A estatística robusta sofre pouca influência de valores dispersos (*outliers*), mesmo assim o provedor analisa os dados reportados pelos participantes e quando apropriado estes resultados aberrantes/discrepantes não são considerados para designar valores.

O valor de referência ( $X_{pt}$ ) será avaliado para cada ensaio com um  $N > 6$  participantes de acordo com os métodos/técnicas sugeridas e equivalentes e após a retirada de valores considerados aberrantes/discrepantes (ver nota). Para qualquer parâmetro com um  $N < 6$  participantes o provedor não determina o valor de referência ( $X_{pt}$ ), assim como o desvio padrão ( $\sigma_{pt}$ ).

Nota: Valores aberrantes/discrepantes (*Outliers*): Embora estimadores robustos sejam usados para minimizar a influência de resultados atípicos, extremos ou resultados identificáveis inválidos não devem ser incluídos na análise estatística dos dados. Por exemplo, podem ser resultados causados por erros de cálculo ou pelo uso de unidades. No entanto, tais resultados podem ser difíceis de identificar pelo provedor do EP. Por este motivo, a Conformita avalia a distribuição dos dados através do histograma. A média robusta e desvio padrão serão calculados como no Algoritmo A, mas o resultado que está fora da faixa do "(valor atribuído  $\pm$  (5 x Desvio atribuído))" será removido para estimativa de valores designados - média robusta e desvio padrão serão, então, recalculados. Esses valores recalculados serão usados como valores designados. Todos os participantes, incluindo aqueles com os resultados removidos, receberão avaliações de desempenho. Ainda se o provedor considerar conveniente pode realizar uma análise de GRUBBS para validação da remoção de *outliers*.

### 15.2 INCERTEZA DO VALOR DESIGNADO

Através dos dados dos participantes pode-se estimar a incerteza do valor designado. Este é o cálculo de

incerteza do valor designado, conforme colocado a seguir.

$$u(x_{PT}) = 1,25 \times \sigma_{PT} / \sqrt{p}$$

Onde,

$\sigma_{PT}$  = desvio robusto

p = número de participantes que forneceram resultados e foram considerados no cálculo.

Critério da avaliação da Incerteza do Valor Designado:

$$u(x_{PT}) < 0,3 \times \sigma_{PT}$$

Onde,

$u(x)_{PT}$  = incerteza padronizada do valor designado

$\sigma_{PT}$  = desvio robusto

Caso o critério não seja atendido o provedor poderá analisar o Z' escore com a inclusão da variabilidade da incerteza do valor designado e demonstrado que a variação CV do grupo amplia, aumentando a dispersão dos dados.

### 15.3 DESVIO DESIGNADO ( $\sigma_{pt}$ )

A Conformita pode optar entre as possibilidades abaixo para determinar do desvio designado, opções embasadas tecnicamente com o grupo consultivo do PEP. Abaixo estão relacionadas as possibilidades que serão avaliadas pelo provedor. A decisão do melhor desvio designado depende do número de participantes de cada parâmetro e da variação (CV do grupo) ser intermediária ou menor entre as opções possíveis de determinar o desvio designado. Por exemplo, se for possível, determinar o desvio designado de acordo com as 03 opções listadas, o provedor utilizará aquele com a variação (CV do grupo) intermediária. Seguem opções:

#### **Opção A:** Desvio designado Robusto ( $\sigma_{pt}$ )

Essa opção segue o cálculo do Algoritmo A previsto pela norma ISO 13528. Somente pode ser calculado para um N > 12 participantes com métodos sugeridos/equivalentes e após remoção de valores aberrantes/discrepantes. Após essa determinação verifica-se o critério da IM do valor designado e se avalia o Z escore ou Z' escore.

#### **Opção B:** Desvio designado por Horwitz ( $\sigma_{pt}$ )

O valor do desvio padrão da rodada do EP ( $\sigma_{PT}$ ) será determinado usando as equações de Horwitz, descritas abaixo. O valor a ser utilizado como referência no nível de concentração (massa/massa) a ser utilizado na equação de Horwitz será obtido através do procedimento de estimativa do valor de consenso.

A seguir as equações que devem ser usadas conforme o nível de concentração do analito, sendo representado por sua fração mássica (c).

Quando  $c < (1,2 \times 10^{-7})$ , utilizar:



$$\sigma_{PT} = 0,22 \times c$$

Quando  $(1,2 \times 10^{-7}) < c < (0,138)$ , utilizar (esta faixa é a mais usual):

$$\sigma_{PT} = 0,02 \times c^{0,8495}$$

Quando  $c > (0,138)$ , utilizar:

$$\sigma_{PT} = 0,1 \times c^{0,5}$$

Verifica-se o critério da IM do valor designado e se avalia o Z score ou Z' score.

### Opção C: Desvio designado de forma teórica ( $\sigma_{pt}$ )

Essa opção para designar o desvio padrão do EP é determinada com a avaliação do grupo consultivo, onde através das legislações dos ensaios e expertise do grupo são definidas as possibilidades de desvios aceitáveis para os parâmetros. Segue tabela abaixo com possíveis variações aceitas nos parâmetros.

Parâmetro/Ensaio	% de variação aceito (Coeficiente de variação fixo) ou $\sigma_{pt}$ teórico	Justificativa
Cianeto total	CV = 11%	SMWW
Sulfeto total	CV = 15%	Provedor externo internacional
DBO	CV = 12%	SMWW
DQO	CV = 11%	SMWW
Nitrogênio amoniacal	CV = 20%	SMWW
Fósforo total	CV = 20%	SMWW
pH à 25°C	$\sigma_{pt}$ teórico = 0,1	SMWW
Condutividade à 25°C	CV = 2%	SMWW)
Ferro	CV = 7,5%	Provedor externo internacional
Alumínio	CV = 7,5%	
Manganês	CV = 7,5%	
Zinco	CV = 7,5%	
Níquel	CV = 7,5%	

Verifica-se o critério da IM do valor designado e se avalia o Z-score ou Z'-score.

## 16 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

### 16.1 ANÁLISE QUANTITATIVA

Após definição de valores designados o provedor avalia o desempenho de cada participante nos ensaios propostos. Seguindo o critério de desempenho pelo Z-score para avaliação da exatidão é utilizada a fórmula abaixo:

$$Z = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}} \text{ ou } Z' = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}'}$$

Onde:

$x_i$  é o valor medido ou média aritmética dos resultados obtidos pelo participante;

$x_{pt}$  é o valor da média robusta dos participantes;

$\sigma_{pt}$  é o desvio designado definido pelo provedor

$\sigma_{pt}'$  é o desvio designado sendo  $\sigma_{pt}' = \text{raiz quadrada} ((\sigma_{pt})^2 + (u(x_{pt}))^2)$

O Z-escore é reportado e os desempenhos dos participantes serão classificados como **SATISFATÓRIO**, **QUESTIONÁVEL** ou **INSATISFATÓRIO**, para cada um dos parâmetros em análise.

Se  $|Z| \leq 2$  = **Resultado Satisfatório**

Se  $2 < |Z| < 3$  = **Resultado Questionável**

Se  $|Z| \geq 3$  = **Resultado Insatisfatório**

## 17. AVALIAÇÃO DA VARIABILIDADE DO GRUPO (CV)

Com as análises dos valores designados realizadas, o provedor consegue verificar o coeficiente de variação do grupo ( $CV_{\text{grupo}}$ ) que representa a dispersão entre os resultados dos laboratórios participantes. O  $CV_{\text{grupo}}$  é o quociente entre o desvio padrão designado e a estimativa do valor designado como referência (alvo), multiplicado por 100, sendo expresso como uma porcentagem.

$$CV_{\text{Grupo}}(\%) = \frac{\sigma_{PT}}{X_{PT}} \times 100\%$$

Onde:  $\sigma_{PT}$  é o desvio padrão designado estabelecido;

$X_{PT}$  Valor designado como referência (alvo)

### OBSERVAÇÃO:

A análise estatística de desempenho por consenso será realizada apenas para os parâmetros que tiverem **no mínimo 06 participantes com métodos equivalentes**. Caso esse número não seja atendido, a avaliação de desempenho não será realizada.

O provedor, após análise crítica e de riscos dos resultados, poderá não reportar avaliação de desempenho caso o parâmetro tenha problemas significativos de homogeneidade e/ou estabilidade ou eventuais problemas técnicos. A justificativa estará descrita nas considerações finais.

Responsável pelos cálculos: Marília Rodrigues (Gerente de PEP).

## 18. RELATÓRIOS DO PROGRAMA

Será elaborado pela Conformità Avaliação da Conformidade um Relatório rodado do PEP, contendo informações como:

- identificação clara dos itens de ensaio, incluindo detalhes de preparação das amostras;
- procedimentos utilizados para a análise estatística dos dados;
- dados estatísticos incluindo as estimativas dos valores designados e os desempenhos dos participantes;
- comentários gerais sobre o desempenho dos participantes.

Este Relatório será enviado por e-mail ou sistema para todos os participantes do Programa.

#### 19. INFORMAÇÕES SOBRE RECLAMAÇÃO E/OU APELAÇÕES

Caso o participante deseje formalizar uma reclamação ou apelação sobre o PEP deverá registrar sua insatisfação pelo e-mail [pep@conformita-rs.com.br](mailto:pep@conformita-rs.com.br) ou através de formulário disponível no site da Conformità em até 7 dias após o envio do relatório preliminar.

#### 20. INSCRIÇÕES E VALORES

Os laboratórios que desejarem participar deste Ensaio de Proficiência deverão preencher a ficha de inscrição, disponível no site da Conformità, e efetuar o pagamento da taxa, conforme o caso abaixo:

Opções	Valores
Cianeto total	R\$ 774,00
Sulfeto total	R\$ 730,00
DBO	R\$ 870,00
DQO	R\$ 780,00
Nitrogênio amoniacal	R\$ 750,00
Fósforo total	R\$ 750,00
pH a 25°C	A inscrição do laboratório em no mínimo 02 parâmetros dão direito a ele escolher entre as opções não acreditadas ao lado <b>SEM CUSTO adicional</b> . Selecionar quais frascos deseja na inscrição.
Condutividade a 25°C	
Ferro, Alumínio, Manganês, Zinco e Níquel - Metais totais	

A taxa de inscrição já inclui as despesas de transporte (sedex).

Forma de pagamento:

A nota fiscal e o boleto bancário serão enviados por e-mail ao participante, após a confirmação da rodada.

CNAE utilizado pela Conformità para emissão de NFe:

8.02 / Instrução, treinamento, orientação pedagógica e educacional, **avaliação de conhecimentos de qualquer natureza.**

Prazo de Pagamento: 30 (trinta) dias a contar da data de emissão da nota fiscal.

Condições Especiais de Pagamento (parcelamento): devem ser negociados por e-mail:

**pep@conformita-rs.com.br.**

### 21. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

- Prazo Limite para Inscrição no Programa: 17 de outubro de 2025.
- Pagamento em 30 dias após confirmação do PEP por e-mail aos inscritos.
- Envio das senhas: 07 de novembro de 2025.
- Envio dos itens de ensaio: 17 de novembro de 2025.
- Início dos ensaios pelos participantes (amostras em condição de caixa): 19 de novembro de 2025.
- Envio dos resultados (dados), via formulário eletrônico: 03 de dezembro de 2025.
- Divulgação do relatório aos participantes: até 05 de janeiro de 2026.
- Reunião online de encerramento do PEP (sem custo adicional): prevista para 17 de janeiro de 2026.

Qualquer dúvida sobre o programa ou sobre o processo de inscrição, pede-se a gentileza de contatar a gerente de PEP da Conformità. Além da participação do PEP, o laboratório terá direito a se inscrever (01 inscrição) para realizar o treinamento online “Avaliação de dados de Ensaios de Proficiência” em alguma das datas previstas no site da Conformità, **sem custo adicional**.

### 22. REFERÊNCIAS NORMATIVAS:

ABNT NBR ISO/IEC 17025 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

ABNT NBR ISO/IEC 17043 – Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para a competência de provedores de ensaio de proficiência.

ISO 5725 – 5 – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.*

ISO 5725 – 6 – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values.*

ISO 13528 – *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.*

MONTGOMERY, D.C. (2004), Introdução ao controle estatístico da qualidade. LTC: Rio de Janeiro.

*Statistical Manual | Chemical Proficiency Testing – NMI North – CRV – Australia Reviewed Date: 26 February 2021*

*IUPAC - Protocolo Internacional Harmonizado para ensaios de proficiência de laboratórios analíticos (químicos)*

PG 03 - Modelos estatísticos

\_\_\_\_\_  
Porto Alegre, 03 de outubro de 2025.

08/06/2025	Emissões para PEP acreditado. Revisão 00
25/06/2025	Ajustes das faixas dos ensaios, de acordo com o planejamento, foram algumas informações equivocadas. Revisão 01
15/07/2025	Revisão de cronograma. Revisão 02
03/10/2025	Revisão de cronograma (fim das inscrições). Revisão 03