

# Validação do método de Mohr para determinação do teor de *Cloreto* em águas de consumo humano

Autores: Andrea Afonso<sup>1</sup>, António Nogueira<sup>1</sup>, Helena Miranda<sup>1</sup>, Bruno Pires<sup>1</sup>, Rita Barreto<sup>2</sup>, Manuela Cardoso<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Saúde Pública de Bragança, Bragança, <sup>2</sup> SInASE, Departamento de Consultoria e Sistemas, Lisboa, <sup>3</sup> Departamento de Saúde Pública da Administração Regional de Saúde do Norte, Porto

## Introdução

O ião *Cloreto* encontra-se normalmente associado aos catiões sódio, cálcio, magnésio e potássio. Uma concentração excessiva de *cloreto* na água acelera a corrosão dos metais das redes de distribuição, em função da alcalinidade da água (1). O Dec. Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto, que regulamenta a qualidade da água destinada ao consumo humano, estabelece um valor paramétrico para o ião *Cloreto* de 250 mg/L (2).

A qualidade de um resultado de uma determinação analítica pressupõe que este seja o mais preciso e exacto possível. É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objectivos para demonstrarem, através da validação do método de ensaio analítico, que estes conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida (3). O teor de *Cloreto* na água pode ser determinado pelo método de Mohr, que consiste numa volumetria de precipitação, em que o ião é doseado por titulação com uma solução de nitrato de prata na presença do indicador cromato de potássio. A validação deste método determina que, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida (4,5).

## Objectivo

Validação do método de Mohr (SMEWW 21th Edition 2005), utilizado no Laboratório de Saúde Pública de Bragança para determinação do teor de *Cloreto* em águas de consumo humano, com base no documento normativo NP EN ISO/IEC 17025:2005, com o objectivo final da *Acreditação* deste ensaio.

## Métodos

### 1. Ensaio em Branco

Foram efectuados 30 ensaios em branco avaliando-se a média e respectivo desvio padrão.

### 2. Estudo dos limiares analíticos

Os Limiares Analíticos - limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD) - foram calculados da seguinte forma:

$$LQ = X_b + 10\sigma_b \quad LD = X_b + 3,3\sigma_b$$

Após o cálculo do Limite de Quantificação, este foi testado experimentalmente, a fim de se proceder ao cálculo do Coeficiente de Variação (C.V.): (Desvio padrão / Média)\*100.

### 3. Repetibilidade

Para determinar a repetibilidade do método, efectuaram-se 10 medições sobre três amostras com concentrações diferentes, em condições de repetibilidade. Foi efectuada uma representação gráfica polinomial do C.V. da repetibilidade em função da média das concentrações das amostras ensaiadas, recorrendo aos valores de C.V. mais elevados.

### 4. Especificidade/Selectividade

Para avaliar as interferências realizou-se um teste de recuperação a uma série de amostras, com a mesma matriz, em que apenas se fez variar a concentração em proporções conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho. A percentagem de recuperação (Rec.) foi determinada da seguinte forma:

$$\% \text{ Rec.} = \frac{C_{\text{obst}} - C_{\text{matriz}}}{C_{\text{fortificação}}} * 100$$

### 5. Precisão e Exactidão

A exactidão e a precisão devem ter valores até 10% do Valor Paramétrico do *Cloreto* (2), e são calculadas a partir de um mínimo de 10 medições de Material de Referência (MR).

O erro relativo permite avaliar a exactidão e é obtido da seguinte forma:

((Média Resultados Obtidos - Média Branco) - Valor MR) / Valor MR \* 100.

A precisão é obtida através do coeficiente de variação ((Desvio padrão / Média)\*100).

### 6. Cálculo de Incertezas

A incerteza associada à precisão é calculada com base na precisão intermédia estimada a partir de amplitudes de replicados (A) de diversas amostras. A incerteza associada à exactidão é calculada através da análise de amostras fortificadas, calculando a percentagem de recuperação.

$$u_{\text{precisão}} = \frac{\bar{A}}{1,128} \quad u_{\text{exactidão}} = \left( \frac{s_{\text{rec}}}{\text{Média} \cdot \text{Re} \cdot c} \right) \quad u_{\text{combinada}} = \sqrt{u_{\text{precisão}}^2 + u_{\text{exactidão}}^2}$$

## Resultados

Tabela 1 - Ensaio em Branco

	Volume AgNO3 (mL)
Média Branco	0,10
Desvio padrão	0,0048
Média +/- 3 Desvios Padrão	0,12 / 0,09

Tabela 2 - Estudo dos limiares analíticos (LQ e LD)

	LQ	LD
Média	5,11	3,83
Desvio Padrão	0,235	0,279
C.V.	4,6	7,3

Tabela 3 - Estudo da repetibilidade

	Concentração baixa (5 mg/L)	Concentração média (25 mg/L)	Concentração alta (50 mg/L)
Média	5,0	24,8	49,9
Desvio Padrão	0,3301	0,4296	0,3592
C.V.	6,7	1,7	0,7

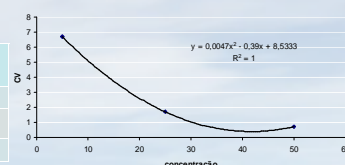


Gráfico 1 - Representação gráfica do C.V. da repetibilidade

Tabela 4 - Especificidade/Selectividade - Estudo de Recuperação

	Concentração baixa (5 mg/L)	Concentração média (25 mg/L)	Concentração alta (50 mg/L)
Média	98	100	101
Desvio Padrão	12,288	2,833	2,816

Tabela 5 - Características da metodologia (Precisão e Exactidão)

	5 mg/L	50 mg/L
Média	5,11	50,34
Material de Referência	5	50
Precisão (C.V.)	4,6	0,66
Exactidão (Erro Relativo)	2,14	0,69
N	10	119

Tabela 6 - Cálculo de Incertezas

	Resultado
u precisão	0,021
u exactidão	0,019
u combinada	0,03
u expandida = 2 * u combinada	0,06

## Conclusão

Através do estudo de validação efectuado foi possível a *Acreditação* do método de Mohr (SMEWW, 21th Edition, 2005) para determinação do teor de *Cloreto* em águas de consumo humano. O reconhecimento da competência técnica para a execução do método referido foi conferido pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC) mediante a emissão de um certificado de acreditação n.º L0432.

## Bibliografia

- Eaton, AD, Clesceri LS, Greenberg AE. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 21th Edition 2005.
- Decreto-Lei nº. 306/2007 de 27 de Agosto.
- Norma Portuguesa ISO/IEC 17025:2005. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
- Guia RELACRE 13, Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal 2000.
- OGC002, Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos, 2005.