

GUIA PARA A ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS QUÍMICOS

OGC002 • 2005-09-14

ÍNDICE

1. Introdução	2
2. Referências Bibliográficas	2
3. Definições	3
4. Calibração de Equipamentos de Medição Física	4
4.1. Balanças	4
4.2. Material de Vidro	4
4.3. Termómetros e Controladores de Temperatura	5
4.4. Calibração Instrumental	6
5. Calibração Analítica	6
5.1. Tipos	6
5.2. Periodicidade	7
5.3. Limites de Detecção e Quantificação	7
5.4. Processamento informático de dados	8
5.5. Padrões químicos	8
6. Controlo da Qualidade em Análises Químicas	8
6.1. Controlo da Qualidade Externo	9
6.2. Controlo da Qualidade Interno	9
7. Resultados de Análises Químicas	10
7.1. Validação Técnica de Resultados	10
7.2. Apresentação Técnica de Resultados	10
Total de Páginas: 11	

ALTERAÇÕES

Alterações de formatação e adaptações decorrentes da criação do IPAC pelo Decreto-Lei nº 125/2004 de 31 de Maio. Corresponde ao anterior Guia IPQ-ACR LAB/G01.

1. Introdução

O objectivo deste documento é uniformizar os critérios em situações decorrentes da acreditação de laboratórios que efectuem ensaios químicos (laboratórios químicos).

Este documento estabelece linhas de orientação a seguir pelos auditores IPAC e pelos laboratórios químicos acreditados e candidatos à acreditação, segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025.

2. Referências Bibliográficas

As seguintes normas ou documentos normativos são referenciados ou relevantes no âmbito deste Guia:

- ASTM E 145. "Standard specification for gravity-convection and forced-ventilation ovens"
- BCR. "Guidelines for the production and certification of Reference Materials", BCR Doc./12/97
- BIPM & IEC & IFCC & ISO & IUPAC & IUPAP & OIML. "International Vocabulary of basic and general terms in Metrology" - VIM
- BIPM & IEC & IFCC & ISO & IUPAC & IUPAP & OIML. "Guide to the expression of uncertainty in measurement" - GUM
- Directiva 90/384/CEE (20/06/1994). "Directiva do Conselho, relativa à harmonização das legislações dos Estados-membros respeitantes a instrumentos de pesagem de funcionamento não automático", Jornal Oficial das Comunidades Europeias, nº L 189, pág.1
- EURACHEM / CITAC. "Guide to Quality in Analytical Chemistry - An Aid to Accreditation"
- EURACHEM / CITAC. "Traceability in Chemical Measurement - A guide to achieving comparable results in chemical measurement"
- EURACHEM / CITAC. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"
- EURACHEM. "The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics"
- EURACHEM. "Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories"
- OGC001 "Guia para a acreditação de laboratório ISO 17025"
- OGC003 "Guia para a acreditação em metrologia de massas"
- ISO/IEC 17025 "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories"
- ISO/IEC 17000 "Conformity assessment - Vocabulary and general principles"
- ISO 4787 "Laboratory glassware - Volumetric glassware - Methods for use and testing of capacity"
- ISO 7870 "Control charts - General guide and introduction"
- ISO 7873 "Control charts for arithmetic average with warning limits"
- ISO/TR 7871 "Cumulative sum charts - Guidance on quality control and data analysis using CUSUM techniques"
- ISO 7966 "Acceptance control charts"
- ISO 8258 + Corrigendum 1 "Shewhart control charts"
- ISO 8466-1 "Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function"
- ISO 8466-2 "Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions"
- ISO 10012 "Measurement management systems - Requirements for measurement processes and measuring equipment"
- ISO/TR 13530 "Water quality - Guide to analytical quality control for water analysis"
- ISO Guide 30 "Terms and definitions used in connection with reference materials"
- ISO Guide 31 "Reference materials - Contents of certificates and labels"
- ISO Guide 32 "Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials"
- ISO Guide 33 "Uses of certified reference materials"
- ISO Guide 34 + Corrigendum 1 "General requirements for the competence of reference material producers"
- ISO Guide 35 "Certification of reference materials - General and statistical principles"
- ISO/IEC Guide 43-1 "Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes"

- OGC002
2005-09-14
- ISO/IEC Guide 43-2 "Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies"
 - ISO & IUPAC & AOAC. "The International Harmonised Protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories", ISO/REMCO n.263 (The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories", M. Thompson and R. Wood, Pure Appl. Chem. 65, 2123-2144 (1993). (Also published in J. AOAC International 76, 926-940 (1993).)
 - RELACRE (1995). "Guia 1 - Calibração de Material Volumétrico", ISBN 972-96727-0-9
 - RELACRE (1995). "Guia 2 - Auditorias Internas de Laboratórios Químicos", ISBN 972-96727-1-7
 - RELACRE (1996). "Guia 3 - Validação de Resultados em Laboratórios Químicos", ISBN 972-96727-2-5

3. Definições

Para os fins deste documento adoptam-se e/ou referenciam-se as seguintes definições:

Calibração instrumental: calibração efectuada no equipamento de medição e ensaio, relativa a grandezas físicas.

Calibração analítica: calibração efectuada recorrendo a padrões químicos (e/ou materiais de referência), geralmente por intermédio de uma recta (ou curva) de calibração.

Método instrumental de análise (química): método em que o processo de medição se baseia numa calibração com padrões químicos, geralmente por intermédio de uma curva de calibração (exemplos: cromatografia, espectrofotometria, espectrometria de absorção atómica, potenciometria, voltametria, etc.).

Método clássico de análise (química): método em que o processo de medição se baseia na medição de grandezas físicas convencionais (exemplos: volumetria, gravimetria, etc.).

Material volumétrico: material (de vidro, geralmente) que se destina a medições rigorosas de volumes.

Equipamento de análise instrumental: equipamento usado em métodos instrumentais de análise (exemplos: cromatógrafo, polarógrafo, espectrómetro, etc.).

Padrões químicos: padrões usados na calibração analítica de equipamentos (exemplos: soluções-padrão de elementos/compostos, tampões de pH, padrões de condutividade, etc.).

Material de Referência (MR): "Material ou substância com uma ou mais propriedades suficientemente bem estabelecidas para serem usadas na calibração de aparelhos, avaliação de um método de análise, ou atribuição de valores a materiais" (Guia ISO 30). Englobam-se nesta definição quer os padrões (químicos ou físicos) preparados pelo laboratório, quer os reagentes/ padrões produzidos pelas firmas comerciais.

Material de Referência Certificado (MRC): "Material de referência em que os valores de uma ou mais propriedades foram certificados por um processo tecnicamente válido, e que é acompanhado (ou rastreável a) um certificado (ou outro documento) emitido por um organismo de certificação" (Guia ISO 30). Os MRC distinguem-se dos MR por serem geralmente preparados por entidades oficiais, e certificados através de ensaios interlaboratoriais e/ou com várias técnicas analíticas, sendo atribuído a cada parâmetro um valor certificado (que se assume como valor convencionalmente verdadeiro) e respectiva incerteza.

Ensaio Interlaboratorial: "Organização, realização e avaliação de ensaios da mesma (ou similares) amostra ou material por dois ou mais laboratórios diferentes, de acordo com condições pré-definidas" (Guia ISO/IEC 43). Existem vários tipos de ensaios interlaboratoriais, consoante os fins a que se destinam (exemplos: certificação de Materiais de Referência, normalização de métodos, avaliação do desempenho dos laboratórios, etc.).

Ensaio de Aptidão (em inglês, "Proficiency test"): "Método de avaliação do desempenho de um laboratório de ensaios através de ensaios interlaboratoriais" (Guia ISO/IEC 43). Os ensaios de aptidão constituem um caso particular dos ensaios interlaboratoriais, em que o objectivo principal é a avaliação do desempenho dos participantes.

Neste documento são usadas, nomeadamente, as seguintes abreviaturas:

- IPAC - Instituto Português de Acreditação (www.ipac.pt)
- ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation (www.ilac.org)
- EA - European cooperation for Accreditation (www.european-accreditation.org)
- EURACHEM (www.eurachem.org)
- IRMM - Institute for Reference Materials and Measurements (www.irmm.jrc.be)
- IAEA - International Atomic Energy Agency (www.iaea.org)
- NIST - National Institute for Standards and Technology (www.nist.gov)
- ISO - International Standardization Organization (www.iso.ch)

4. Calibração de Equipamentos de Medição Física

Esta secção abrange os equipamentos usados para medições de grandezas físicas.

A calibração de equipamentos deve ser entendida como um meio (e não como um fim) de confirmar e garantir a sua aptidão para efectuar medições com a qualidade requerida, integrando-se num sistema de confirmação metrológica dos equipamentos de medição (ISO 10012).

Assim, o laboratório deve estabelecer critérios de aceitação dos equipamentos em face dos resultados das calibrações efectuadas, e dos usos dos equipamentos. Deste modo, deve definir para cada equipamento sujeito a calibração ou confirmação os erros máximos aceitáveis (EMA), com base em especificações do fabricante, ou outras recomendações, desde que sejam compatíveis com os requisitos dos métodos de ensaio em que são usados - ou seja, os erros detectados na calibração não devem invalidar ou afectar significativamente o uso dos equipamentos nos ensaios.

Para efectuar-se a aceitação dos erros deve ter-se em conta a incerteza da calibração, ou seja, $|\text{erro}| + |\text{incerteza}| \leq |\text{EMA}|$, devendo-se procurar efectuar a calibração de modo a que a incerteza seja inferior ou igual a 1/3 do EMA.

A calibração pode ser executada externamente ou internamente conforme descrito no OGC001.

A selecção do laboratório de calibração deve ser integrada num programa de avaliação e qualificação de fornecedores, e ter em conta as exigências de qualidade (nomeadamente incertezas) estabelecidas para os resultados da calibração. O pedido de calibração deve explicitar as operações a fazer, nomeadamente pontos de trabalho e parâmetros a controlar.

A periodicidade das calibrações deverá ser estabelecida pelo utilizador (e não pelo laboratório de calibração), de acordo com as características do equipamento, a frequência e tipo de utilização, e baseando-se na experiência de calibrações anteriores, de modo a garantir que o equipamento cumpre os EMA durante o intervalo entre calibrações. Para estabelecer os prazos iniciais de calibração (ou na ausência de historial) pode ser consultada a Recomendação CNQ 4.

4.1. Balanças

As balanças (instrumentos de pesagem) usadas para efectuar medições rigorosas ou com influência nos resultados dos ensaios (exemplos: balanças usadas na preparação de padrões, pesagem de amostras, métodos gravimétricos), devem estar calibradas pelo que devem cumprir com uma das alíneas seguintes:

- balanças cuja calibração é efectuada por Entidade Competente;
- balanças cuja calibração é efectuada internamente pelo laboratório, usando pesos calibrados, e procedimentos adequados, conforme indicado no OGC003.

Recomenda-se o uso de intervalos iniciais de calibração anuais ou semestrais, a serem ajustados consoante o historial obtido.

A calibração deve ser efectuada no local de trabalho habitual. As balanças devem estar instaladas respeitando as instruções dos fabricantes, normalmente em mesas próprias, longe de fontes de calor, luz solar directa e correntes de ar.

Deve ainda efectuar-se um controlo periódico de funcionamento (verificação intermédia) de alguns erros de indicação entre os intervalos de calibração, de modo a controlar e conhecer a deriva da balança entre os intervalos de calibração. A periodicidade deste controlo (exemplos: diário, semanal) deve ser estabelecida com base na experiência e condições de utilização da balança. Este controlo permite avaliar e otimizar os prazos de calibração estabelecidos, bem como detectar atempadamente avarias ou falhas, não sendo necessária a utilização de pesos calibrados para efectuar este controlo.

4.2. Material de Vidro

O laboratório deve adoptar uma política de gestão do material de vidro adequada, que lhe permite identificar as necessidades de calibração, e quando aplicável, efectuar a calibração inicial, e depois periodicamente, de acordo com os fins a que o material se destina, e as condições em que é utilizado.

4.2.1 Gestão de Material de Vidro

O laboratório deve implementar um sistema de gestão do material de vidro que lhe permita garantir que:

- sejam correctamente identificadas as necessidades de calibração, a fim que todo o material para uso volumétrico seja calibrado inicialmente, e posteriormente segundo uma periodicidade definida e adequada ao seu uso;
- periodicamente (pelo menos anualmente) seja feita uma inspecção visual cuidada ao material em uso para verificar se apresenta sinais de deterioração ou ataque; o material deteriorado ou atacado deve ser rejeitado (se puser em causa a segurança do pessoal), ou separado e utilizado em tarefas compatíveis com o seu estado;

OGC002
2005-09-14

- todo o material sujeito a ataques ou usos mais agressivos e intensos, ou que apresente sinais de deterioração, seja identificado ou segregado para uma inspeção e/ou calibração mais frequente - consideram-se como ataques ou usos mais agressivos o emprego de ácidos ou bases fortes, ácido fluorídrico ou outras substâncias corrosivas, bem como choques térmicos ou mecânicos;
- o material usado seja lavado, descontaminado e passivado adequadamente em função do seu uso, antes da sua reutilização; no caso de material para fins volumétricos, o laboratório deve garantir que os agentes ou processos empregues na lavagem e descontaminação não alteram as conclusões sobre o estado de calibração;
- a lavagem e a secagem do material para fins volumétricos sejam feitas a uma temperatura inferior a 60°C; caso não seja possível, o laboratório deve demonstrar que a calibração não foi afectada, ou proceder a uma calibração mais frequente - quanto mais elevada for a temperatura usada, mais importante se torna que tanto o aquecimento como o arrefecimento sejam graduais e não bruscos, e que se encurtem os intervalos de calibração; acima de 150°C podem ocorrer alterações significativas da capacidade volumétrica do material;
- uma vez pronto a ser (re)utilizado, o material deve ser circulado e armazenado (ou segregado), de forma a evitar contaminações ou deteriorações que afectem o posterior uso.

4.2.2 Utilização de Material Volumétrico Automatizado

A utilização para fins volumétricos de pipetas e micropipetas automáticas, quer sejam manuais ou integradas em equipamentos, deve ser sujeita a verificações de funcionamento periódicas (em princípio anual), devendo o laboratório fazer um uso ponderado e racional, não recorrendo a factores de diluição exagerados (exemplo: 1/1000).

Os doseadores (vulgo "dispensers") que se acoplam a frascos de reagentes devem ser usados para fins de transferência de líquidos e não como instrumentos de medição, a não ser que possuam características metrológicas adequadas e sejam sujeitos a calibração periódica (em princípio anual).

As buretas e tituladores automáticos (vulgo "dosimats" e "titroprocessors") quando usados para medições rigorosas devem ser sujeitos a calibração periódica (em princípio anual para incrementos de volume inferiores a 50µL, e trienal nos restantes casos), que deve ser adaptada à agressividade dos reagentes contidos, seu uso e historial.

A necessidade de calibração de seringas deve ser ponderada face ao uso (ou não) do método do padrão interno, 'loop' fixo, e qualificação de operadores.

4.2.3 Calibração de Material Volumétrico

Deve estar calibrado o material volumétrico quando tal seja requerido pela norma de ensaio em que é usado, ou quando tenha influência directa ou significativa no resultado do ensaio (exemplos: material usado na preparação de padrões, titulações, realização de tomas da amostra).

O material utilizado para fins volumétricos, deve cumprir com uma das alíneas seguintes:

- material adquirido (válido apenas como calibração inicial) com verificação da conformidade metrológica feita com reconhecimento legal (exemplo: marcação H alemã), ou em Entidade Competente;
- material calibrado externamente por Entidade Competente;
- material calibrado internamente, segundo procedimentos adequados (método gravimétrico), recomendando-se como documento de referência o Guia RELACRE "Calibração de Material Volumétrico".

Caso a quantidade de material em uso o justifique, e possam ser definidos lotes homogéneos, o laboratório poderá recorrer a uma calibração por amostragem estatística, conforme indicado no Guia RELACRE.

As peças calibradas devem estar identificadas (ou ser identificáveis) de modo a garantir que estão dentro do intervalo de calibração, e quando necessário permitir a segregação e distinção do material por áreas ou tarefas compatíveis.

A periodicidade de calibração do material volumétrico depende das suas características, do tipo e frequência do seu uso, e da experiência de calibrações anteriores. Para material de classe A ou AS, em vidro borossilicatado, sujeito a inspeção visual anual, separado e usado para medição de soluções não agressivas, lavado e seco a temperaturas baixas, sem choques térmicos nem químicos, recomenda-se que o prazo de calibração inicial não ultrapasse 5 anos.

4.3. Termómetros e Controladores de Temperatura

Esta secção incide sobre os seguintes equipamentos:

- instrumentos de medição de temperatura (termómetros) usados individualmente ou colocados em aparelhos, que devem estar sujeitos a calibração periódica sempre que exigido na norma de ensaio, ou quando a medição tenha influência directa ou significativa nos resultados;

OGC002
2005-09-14

- equipamentos que tenham integrados sistemas controladores de temperatura (ex: estufas, muflas, banhos, etc.), que devem ser sujeitos a controlos periódicos de funcionamento, que garantam que esse equipamento funciona dentro das especificações que lhe são exigidas nas normas de ensaio.

Recomenda-se o uso de intervalos iniciais de calibração anuais, a serem ajustados consoante o historial obtido.

4.3.1 Calibração de Termómetros

São aceites como calibrados os termómetros nas seguintes situações:

- calibrados externamente, por Entidade Competente;
- calibrados internamente, usando padrões de referência calibrados e meios de transferência adequados, e actuando de acordo com procedimentos correctos.

Independentemente do tipo de termómetro a calibrar, recomenda-se que:

- sejam determinados os erros de indicação nos pontos da escala usados;
- seja controlada a estabilidade e homogeneidade dos meios termorregulados usados na calibração.

Para efectuar a calibração de termómetros de vidro de dilatação de líquido (exemplos: termómetros de mercúrio ou de álcool), deve ter-se em conta (nomeadamente) que o termómetro deve ser calibrado na situação de imersão (parcial, total ou completa) usada nos ensaios.

No caso dos termómetros de resistência (exemplo: TRP 100) e termopares (exemplo: tipo R ou S), deve ter-se em atenção (nomeadamente) que devem ser calibrados simultaneamente o conjunto transdutor (sonda e extensões) e o indicador de temperatura.

4.3.2 Verificação Funcional de Equipamentos Térmicos

As verificações funcionais de equipamentos com controladores de temperatura (exemplos: estufas, muflas, fornos, banhos, etc.) consistem em estudos do seu comportamento térmico, e devem ser feitos com instrumento(s) calibrado(s), apropriados à exactidão requerida. Devem ser avaliados pelo menos os seguintes aspectos:

- estabilidade térmica no tempo, com o registo da temperatura máxima e mínima obtida durante um intervalo de tempo que abranja os ciclos liga-desliga do termóstato, ou o indicado na norma de ensaio;
- homogeneidade da temperatura no interior do equipamento (existência de gradientes entre o centro e os vértices), tendo em conta a capacidade (volume) da estufa, e as tolerâncias definidas nas normas de ensaio.

Os controlos térmicos devem ser feitos nas condições usuais de trabalho (temperaturas e cargas).

No caso de estufas, pode ser usada como referência a norma ASTM E 145.

Recomenda-se o uso de intervalos iniciais de calibração anuais, a serem ajustados consoante o historial obtido.

4.4. Calibração Instrumental

A calibração instrumental deve ser efectuada sempre que a norma de ensaio o exija, ou quando tenha uma influência directa ou significativa no resultado. Assim, pode ser necessário calibrar, por exemplo:

- o comprimento de onda ou a absorvância medida por um espectrofotómetro (para medições absolutas expressas nestas grandezas);
- a temperatura medida por um sensor integrado num potenciómetro ou condutímetro.

Recomenda-se o uso de intervalos iniciais de calibração anuais, a serem ajustados consoante o historial obtido.

5. Calibração Analítica

5.1. Tipos

O tipo de calibração analítica deve ser adoptado ao tipo de análises e amostras ensaiadas.

No caso de métodos instrumentais, podem ser empregues vários métodos:

- recta / curva de calibração;
- adição de padrão;
- enquadramento;
- padrão interno;

OGC002
2005-09-14

- padrão externo.

Cada uma destas opções é a mais adequada para diferentes casos concretos, pelo que o laboratório deverá definir os critérios de escolha e aplicabilidade. Uma vez definido o método, deverão estabelecer-se critérios para aceitar as calibrações obtidas (nomeadamente quanto à sua linearidade e ajustamento).

No caso da recta / curva de calibração recomenda-se o uso da norma ISO 8466-1 como referência, designadamente para efectuar regressões lineares (e não-lineares) pelo método dos mínimos quadráticos.

O recurso a programas de reajustamento da calibração durante as sessões de trabalho (exemplo: "reslope") deve ser feito com precaução, devendo o laboratório conhecer os respectivos mecanismos de funcionamento, e evidenciar a sua adequabilidade e compatibilidade com os pressupostos da calibração analítica.

5.2. Periodicidade

A calibração analítica deve ser efectuada com a periodicidade indicada na norma respectiva (em regra, conjuntamente com a realização da análise das amostras). Contudo, atendendo a que alguns sistemas analíticos (quando aplicados adequada e controladamente) são bastante estáveis, poderá ser feita apenas periodicamente como descrito abaixo.

Assume-se que previamente (na fase de validação ou implementação do método) foi estudado o sistema analítico, nomeadamente quanto à linearidade nas gamas de interesse (exemplo: ISO 8466-1) e aplicabilidade às amostras em causa ou esperadas.

Assume-se ainda que cada utilização de equipamento de análise instrumental foi antecedida de um protocolo de verificação do bom funcionamento do aparelho, contemplando (nomeadamente e se aplicável) a estabilidade, alinhamento óptico, linearidade e sensibilidade do detector, estabilidade da linha de base.

5.2.1 Calibração Diária

Recomenda-se que a calibração diária (ou em cada sessão de trabalho) seja feita usando pelo menos 3 padrões (e o branco se relevante), e com critérios de aceitação relativos à calibração estabelecida, e ao controlo da estabilidade de cada nova calibração face às anteriores calibrações.

5.2.2 Calibração Periódica

O laboratório pode adoptar a calibração periódica desde que cumpra todas as seguintes alíneas:

- 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; devem existir ainda critérios de aceitação da calibração periódica (tal como na calibração diária);
- verificar a validade da calibração em vigor para cada sessão de trabalho nos 2 pontos extremos da recta (para controlo do declive), e verificado o branco no caso de gama baixa (para controlo de contaminações) - devem existir critérios escritos para aceitação destas verificações (nomeadamente de desvios aceitáveis).

Os intervalos máximos entre calibrações periódicas deverão estar definidos, tendo em atenção que a mudança de reagentes (na Absorção Molecular), lâmpadas (na Absorção Atómica), ou colunas (no caso da Cromatografia), ou ainda qualquer intervenção no equipamento, ou alteração de instalações ou pessoal, são susceptíveis de alterar significativamente a estabilidade do sistema analítico e sua resposta.

Esta opção de calibração periódica deve ser usada com prudência, e reforçada com o programa de controlo da qualidade, não dispensando a utilização de padrões (ou amostras) de controlo independentes dos de verificação da calibração.

5.3. Limites de Detecção e Quantificação

Os conceitos de limite de detecção (L_d), e limite de quantificação (L_q) devem ser entendidos conforme recomendado pela IUPAC, isto é:

- o limite de detecção 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 indicar se o analito em questão está ausente ou presente; a gama entre o L_d e o L_q deve ser entendida como uma zona de detecção qualitativa, e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos nesta gama;
- o limite de quantificação corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação (incerteza relativa) do sinal se reduziu a valores razoáveis (normalmente 10%) para se poder efectuar uma detecção quantitativa; deste modo, na prática deve usar-se o L_q como início da zona em que se reportam valores numéricos.

OGC002 Assim, na gama baixa, o 1º padrão de calibração deve ser superior ao limite de quantificação, devendo o laboratório apresentar os resultados abaixo do L_q como inferiores ao valor numérico ("x") desse limite - exemplo: " $< x (L_q)$ ".
2005-09-14

Seguindo as recomendações da IUPAC, o valor do limite de detecção situa-se acima do sinal médio do branco (x_0), a cerca de 3 vezes o desvio-padrão do branco ($L_d = x_0 + 3,3 s_0$), enquanto o limite de quantificação situa-se a 10 vezes o referido desvio-padrão ($L_q = x_0 + 10 s_0$). Salienta-se que estas fórmulas pressupõem que o número de ensaios para estimar o L_q é estatisticamente elevado ($n > 30$), pelo que caso sejam efectuados poucos ensaios deve ser usada a distribuição de Student e não a distribuição Normal reduzida, vindo os valores de L_q substancialmente mais elevados.

Podem ser usados dois métodos para o cálculo dos referidos limites:

- a partir de uma série de ensaios com um branco representativo (ou um padrão de baixa concentração, caso o branco não tenha flutuação significativa), e calculando a respectiva média e desvio-padrão; recomenda-se a que sejam usados brancos independentes para obter esta estimativa (dias diferentes, condições de rotina);
- a partir da estatística de mínimos quadráticos da recta de calibração, admitindo-se que o desvio-padrão da estimativa ($S_{y/x}$, ver ISO 8466-1) representa o desvio-padrão do branco, e interpolando o correspondente valor em concentração obtém-se:

$$L_d = \frac{3,3 s_0}{\text{declive}} ; L_q = \frac{10 s_0}{\text{declive}} ; \quad \text{sendo } s_0 \approx S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_{\text{teórico}} - y_{\text{experimental}})^2}{n - 2}}$$

Este método pode conduzir a valores irrealistas caso não haja homogeneidade de variâncias, linearidade até à origem, ou exclusão do branco da curva de calibração.

Pode ser útil testar na prática que o L_q corresponde a uma gama com 10% de coeficiente de variação.

Dado que os limites dependem de vários factores que variam no tempo (contaminações, tipo de amostra, equipamento, operador, etc.), eles devem ser periodicamente reavaliados quando se trabalha na gama baixa. Recomenda-se o uso de um valor "típico" (por excesso), de modo a dar uma imagem coerente e constante das capacidades do laboratório.

5.4. Processamento informático de dados

Os equipamentos integrando sistemas informáticos para aquisição e/ou tratamento de dados devem estar sob controlo do laboratório. Assim, devem ser conhecidas ou validadas as fórmulas usadas, nomeadamente para:

- o traçado da curva de calibração e interpolação de valores (cálculo de resultados);
- a correcção ou definição da linha de base e cálculo de áreas ou alturas de picos (ou sinais).

Todo o sistema informático deverá possuir medidas restritivas de acesso e segurança dos dados e "software" compatíveis com a sua importância e confidencialidade.

5.5. Padrões químicos

Os reagentes, solventes e soluções usados (quer sejam de fabrico interno ou comercial) devem ter uma pureza e estabilidade compatíveis com a qualidade exigida aos resultados, e ser adquiridos de preferência a fornecedores com o sistema da qualidade certificado. Devem ser respeitados os períodos e condições de armazenamento e manuseamento dos reagentes e padrões adquiridos, e assinalada a data da sua abertura.

Os recipientes contendo os reagentes, soluções e padrões preparados pelo laboratório devem estar identificados nomeadamente quanto a conteúdo (substâncias e concentrações), data de validade (ou preparação e prazo de validade), e precauções especiais de uso relativas à segurança do operador e deterioração do conteúdo.

6. Controlo da Qualidade em Análises Químicas

Qualquer análise química está sujeita a erro, pelo que é essencial por um lado prevenir o seu aparecimento (Garantia da Qualidade - GQ), e por outro, controlar a sua ocorrência (Controlo da Qualidade - CQ) de modo a garantir e melhorar a eficácia do Sistema da Qualidade (SQ) adoptado.

Considerando que o objectivo do SQ é garantir e controlar a exactidão dos resultados do dia-a-dia, é necessário avaliar pontualmente no tempo a exactidão dos resultados (CQ externo), e controlar continuamente a precisão (CQ interno) entre estas avaliações.

Assim, as acções de Controlo da Qualidade dividem-se em acções de âmbito interno (vacionado para o controlo da precisão e cuja realização depende da vontade do laboratório) e externo (virado para o controlo da exactidão, normalmente dependente duma intervenção externa).

OGC002
2005-09-14

6.1. Controlo da Qualidade Externo

As acções de CQ externo englobam nomeadamente:

- o uso de Materiais de Referência Certificados (MRC), ou padrões equivalentes;
- a participação em ensaios interlaboratoriais (EIL) apropriados, nomeadamente de aptidão.

Estas acções permitem evidenciar um dos objectivos da acreditação, a comparabilidade de resultados.

A periodicidade do uso em rotina deve ser estabelecida em função da complexidade e dificuldade das análises, sua frequência, experiência anterior, e nível de confiança exigido aos resultados; recomenda-se a conjugação da frequência de participação em EIL com o uso de MRC.

A participação em EIL permite ao laboratório evoluir tecnicamente, dado que implica trabalhar com amostras que vão sendo diferentes e cujo valor correcto é desconhecido, proporcionando assim novos desafios a serem ultrapassados.

Sempre que possível, o laboratório deve optar por participar em ensaios de aptidão, que são um caso particular de EIL, com o objectivo de avaliar o comportamento dos laboratórios. Não existindo ensaios de aptidão disponíveis, a participação em ensaios de certificação ou de normalização também fornece informação e experiência relevantes.

Para que os ensaios sejam conclusivos, é necessário que se estabeleçam valores de referência fiáveis e credíveis, pelo que se deve optar por EIL que tenham reconhecimento nacional ou internacional.

Os MRC estabelecem a rastreabilidade das medições químicas no actual estado da arte, e permitem controlar a exactidão do laboratório. Assim, desde que disponíveis, devem ser usados quer durante a fase inicial de validação ou implementação dos métodos, quer depois na sua utilização quotidiana.

Devem ser adquiridos MRC produzidos por entidades de reconhecida credibilidade, nomeadamente:

- o Instituto de Medições e Materiais de Referência (IRMM) da União Europeia/DGXII (anteriormente SM&T e BCR) - ver <http://www.irmm.jrc.be>;
- o National Institute for Standards and Technology (NIST) dos Estados Unidos da América (SRM Programme) ver <http://www.nist.gov>.

Caso não existam MRC, devem ser usados meios alternativos de avaliar a exactidão ou evidenciar a comparabilidade dos resultados com outros laboratórios, como sejam:

- uso de padrões internacionais ou nacionais, devidamente reconhecidos pelo sector técnico;
- participação em ensaios interlaboratoriais.

Na impossibilidade de alternativas, o laboratório deve intensificar as acções de CQ interno.

Quer no caso dos EIL, quer no caso dos MRC, o laboratório deve analisar as amostras simulando uma amostra vulgar, pelo que a escolha dos MRC/EIL deve ser feita em função da sua semelhança com a matriz das amostras (ou pelo menos com os padrões de trabalho, para controlar a calibração).

Do mesmo modo, quer com MRC, quer com EIL, o laboratório deve analisar os resultados do seu desempenho:

- avaliação dos desvios segundo um critério adequado;
- diagnóstico e identificação das causas dos desvios inaceitáveis;
- definição e implementação de acções correctivas, e posterior confirmação da sua eficácia.

Consoante a gravidade e tipo de deficiências, pode ser necessário interromper as análises em curso, verificar as repercussões em análises anteriores, reanalisar amostras anteriores e/ou alertar clientes ou entidades regulamentares.

6.2. Controlo da Qualidade Interno

O laboratório deve estabelecer um sistema de CQ interno dos resultados, nomeadamente para as análises de rotina, e técnicas de análise mais usadas ou susceptíveis de erro, baseado em:

- uso de Materiais de Referência Internos (MRI);
- uso de técnicas complementares de CQ de resultados;
- uso de cartas de controlo estatístico.

Os MRI são materiais preparados pelo laboratório com as seguintes características:

- pode ser (por ordem de preferência) uma amostra de controlo (de um lote reservado para esse fim), um padrão de matriz ajustada com as amostras, ou um padrão semelhante (mas independente dos) de calibração;
- estáveis a médio/longo prazo, de modo a permitir a comparação de lotes de MRI novos com antigos, e assim avaliar continuamente a variabilidade de resultados no tempo;
- a homogeneidade de cada lote de MRI ser igual ou superior à precisão exigida aos resultados;

OGC002
2005-09-14

- o valor de referência do MRI deve ser atribuído tomando as precauções necessárias para garantir a sua exactidão (por exemplo, por aferição com um MRC ou por confrontação de técnicas).

Os MRI permitem controlar a precisão ao longo do tempo, e devem ser utilizados em cada série/dia de análises, com uma frequência superior a 5% do total de amostras da série/dia. A frequência do uso dos MRI deve aumentar quando:

- não houver MRC ou ensaios interlaboratoriais disponíveis e adequados;
- não forem utilizados outros meios de controlo da precisão a médio/longo prazo.

Como exemplos de técnicas complementares de CQ incluem-se:

- análise de brancos em paralelo com as amostras;
- uso de análises em duplicado (ou outro número de réplicas);
- repetição de análises anteriormente efectuadas (no caso de amostras não-perecíveis);
- testes de recuperação de quantidades adicionadas a amostras;
- uso do método de adição de padrão;
- confrontação de resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas;
- correlação de resultados de características diferentes da mesma amostra.

A selecção de técnicas complementares de CQ a usar deve ser feita de acordo com a complexidade e dificuldade dos métodos, e com as fontes de erro que se pretendem controlar.

Recomenda-se a utilização de cartas de controlo estatístico para apresentar de uma forma fácil, clara e eficiente os resultados das acções de CQ. Assim, devem ser registados em cartas de controlo os resultados obtidos na análise de MRI, brancos, padrões de calibração, repetição de amostras, desvio entre duplicados, recuperação de adições, e/ou dados referentes a parâmetros instrumentais ou de calibração.

A selecção do tipo de cartas (individuais, médias, amplitudes, cumulativas, etc.) a usar deve ser feita tendo em conta as características que se pretendem controlar e as acções de CQ adoptadas.

Como documentos de referência sobre MRC e MR podem ser consultados os Guias ISO aplicáveis e mencionados na bibliografia. Para uma pesquisa sobre MRC e MR disponíveis sugere-se a utilização das bases de dados COMAR (www.comar.bam.de) ou VIRM (www.virm.net).

A documentação de referência a consultar sobre ensaios interlaboratoriais e de aptidão é constituída pelo Guia ISO/IEC 43.

A documentação recomendada referente a cartas de controlo é constituída pelas normas ISO 7870, ISO 7873, ISO 7966, ISO/TR 7871 e ISO 8258.

Como documentos de referência sobre CQ em análises químicas recomendam-se o ISO/TR 13530 e os Guias RELACRE mencionados na bibliografia.

7. Resultados de Análises Químicas

7.1. Validação Técnica de Resultados

Os resultados apresentados nos Relatórios de Ensaio (ou Boletins de Análise) devem ser sujeitos a uma validação técnica por um (ou mais) elementos devidamente identificados e qualificados. Esta validação técnica é independente da validação oficial ou administrativa dos Relatórios, embora possa ser executada pela mesma pessoa.

Assim, para cada método (ou grupo, ou tipo de métodos) deve ser designado (pelo menos) um responsável (e eventualmente um substituto) pela validação técnica dos resultados correspondentes.

O pessoal (efectivo e substituto) designado para efectuar a validação técnica de resultados deve estar familiarizado com os respectivos métodos de ensaio, e estar apto nomeadamente a:

- executar e supervisionar os ensaios em causa;
- conhecer os pontos fracos ou críticos do método, designadamente as condições de aplicabilidade e restrições, bem como as interferências;
- avaliar os resultados do controlo da qualidade;
- apresentar correctamente os resultados obtidos pelo nos Relatórios.

7.2. Apresentação Técnica de Resultados

Os resultados devem ser apresentados nos Relatórios de Ensaio (ou Boletins de Análise) de forma tecnicamente clara e correcta, fornecendo toda a informação relevante para o cliente, mas sem induzir no cliente falsas expectativas.

Deste modo, deve ser ponderado quer o número de dígitos usados, quer as capacidades de quantificação do laboratório.

OGC002
2005-09-14 Devem existir regras ou critérios para seleccionar o número de algarismos significativos apresentado no Relatório, que deve ser coerente com:

- caso existam, com as directivas expressas na norma de ensaio (ou documento normativo), ou com as instruções dadas pelo cliente, desde que tecnicamente correctas;
- caso os resultados sejam apresentados com a respectiva incerteza, deve ser seguida a respectiva metodologia;
- o princípio de que apenas o último algarismo significativo esteja afectado de dúvida.

Para estabelecer quais os dígitos afectados de dúvida, devem ser consideradas as seguintes situações, e escolhida a mais restritiva:

- caso seja efectuada a estimativa da incerteza dos resultados, o primeiro dígito afectado pela incerteza considera-se em dúvida;
- os dígitos concordantes obtidos na análise de MRC ou em ensaios de aptidão, ou em ensaios de recuperação;
- a variabilidade observada (ou estabelecida como aceitável) para os resultados do laboratório, avaliada pela concordância de dígitos nos duplicados, ou nos padrões de controlo, ou de verificação da calibração;
- a capacidade de resolução do equipamento, ou o limite de detecção do método quando usado pelo laboratório, não devendo ser apresentadas casas decimais inferiores a estes valores.

Os resultados devem ser reportados apenas quando estejam dentro da gama de interpolação da curva de calibração, devendo ser apresentados como inferior ao primeiro padrão, ou superior ao último (consoante for aplicável), sempre que saiam fora da gama de calibração mais de 10%.

Os resultados inferiores ao limite de quantificação devem ser apresentados indicando inequivocamente que são inferiores ao referido limite, e qual o valor numérico estabelecido para o referido limite (exemplo: $< x$ [Lq]).