

## GUIA PARA A ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS QUÍMICOS

OGC002 • 2011-05-18

### 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 Volumétrico	5
4.3. Termómetros e Controladores de Temperatura	6
4.4. Calibrações Instrumentais	7
5. Calibração Analítica	7
5.1. Tipos	7
5.2. Periodicidade	7
5.3. Limites de Detecção e Quantificação	8
5.4. Padrões químicos	9
6. Controlo da Qualidade em Análises Químicas	9
6.1. Controlo da Qualidade Externo	9
6.2. Controlo da Qualidade Interno	10
7. Resultados de Análises Químicas	12
7.1. Validação Técnica de Resultados	12
7.2. Apresentação Técnica de Resultados	12
Total de Páginas: 12	

### ALTERAÇÕES

Revisão geral do documento, não tendo sido assinaladas as inúmeras alterações efectuadas, pelo que se recomenda uma nova leitura completa.

Para a implementação efectiva do actualmente disposto na secção 4.2 face à edição anterior, estabelece-se um período de transição até 31-12-2011.

## 1. Introdução

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

Este documento estabelece linhas de orientação a seguir pelos avaliadores IPAC e pelos laboratórios acreditados e candidatos à acreditação, envolvendo análises químicas.

## 2. Referências Bibliográficas

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

- AOAC “How to meet ISO 17025 requirements for method verification”
- ASTM E 145 “Standard specification for gravity-convection and forced-ventilation ovens”
- BIPM & IEC & IFCC & ISO & IUPAC & IUPAP & OIML & ILAC “International Vocabulary of basic and general terms in Metrology” - VIM. Versão portuguesa editada pelo IPQ “Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos básicos, conceitos gerais, termos associados (VIM)”, 3ª Edição, Novembro de 2008
- BIPM & IEC & IFCC & ISO & IUPAC & IUPAP & OIML “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - GUM
- EURACHEM / CITAC “Guide to Quality in Analytical Chemistry - An Aid to Accreditation”
- EURACHEM / CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”
- EURACHEM / CITAC “Traceability in Chemical Measurement - A guide to achieving comparable results in chemical measurement”
- EURACHEM “Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories”
- EURACHEM “The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics”
- EURAMET/cg-18 “Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments”
- ILAC G24 & OIML D10 “Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments”
- 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., Vol. 65, 2123-2144 (1993).  
Also published in J. AOAC International 76, 926-940 (1993)
- ISO 10012 “Measurement management systems - Requirements for measurement processes and measuring equipment”
- ISO 17381 “Water quality - Selection and application of ready-to-use test kit methods in water analysis”
- ISO 3534-1 “Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: General statistical terms and terms used in probability”
- ISO 3534-2 “Statistics - Vocabulary and symbols - Part 2: Applied statistics”
- ISO 4787 “Laboratory glassware - Volumetric glassware - Methods for use and testing of capacity”
- ISO 5725-1 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions”
- ISO 5725-2 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method” idem
- ISO 5725-3 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method”
- ISO 7870-1 “Control charts - Part 1: General guidelines”
- ISO 7873 “Control charts for arithmetic average with warning limits”
- ISO 7966 “Acceptance control charts”
- ISO 8258 “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 Guide 30 “Terms and definitions used in connection with reference materials”

- OGC002 • ISO Guide 31 “Reference materials - Contents of certificates and labels”  
2011-05-16 • ISO Guide 32 “Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials”
- ISO Guide 33 “Uses of certified reference materials”
  - ISO Guide 34 “General requirements for the competence of reference material producers”
  - ISO Guide 35 “Reference materials - General and statistical principles for certification”
  - ISO/IEC 17000 “Conformity assessment - Vocabulary and general principles”
  - ISO/IEC 17043 “Conformity assessment - General requirements for proficiency testing”
  - ISO/TR 10989 “Reference materials - Guidance on, and keywords used for, RM categorization”
  - ISO/TR 7871 “Cumulative sum charts - Guidance on quality control and data analysis using CUSUM techniques”
  - ISO/TS 13530 “Water quality - Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis”
  - IUPAC “Compendium on Analytical Nomenclature (The Orange Book)”
  - IUPAC “Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)”, M. Thompson *et al.*, Pure Appl. Chem., Vol. 74, pp. 835-855 (2002)
  - NP EN ISO 15189 “Laboratórios clínicos - Requisitos particulares de qualidade e competência”
  - NP EN ISO/IEC 17025 “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”
  - OGC001 “Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025”
  - OGC007 “Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos”
  - OGC008 “Guia para o controlo do equipamento de medição e ensaio em Laboratórios clínicos”
  - RELACRE “Guia 1 - Calibração de Material Volumétrico”
  - RELACRE “Guia 3 - Validação de Resultados em Laboratórios Químicos”
  - RELACRE “Guia 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química”

### 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.

**Exactidão de medição** (em inglês, “accuracy”): aproximação entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma mensuranda (VIM). O termo “exactidão”, quando aplicado a um conjunto de dados refere-se à combinação da veracidade/justeza (avaliação dos erros sistemáticos) com a precisão/fidelidade (avaliação dos erros aleatórios).

**Veracidade/Justeza de medição** (em inglês, “trueness”): aproximação entre a média de um número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência (VIM). Nas versões brasileira e espanhola do VIM, bem como em vária literatura química é referido como veracidade ou bias.

**Precisão/fidelidade de medição** (em inglês, “precision”): aproximação entre indicações ou valores medidos obtidos por medições repetidas no mesmo objecto ou objectos semelhantes em condições especificadas (VIM). Nas versões francesa e portuguesa do VIM é usado o termo ‘fidelidade’, enquanto que nas versões brasileira e espanhola (e muitas outras) do VIM, no “Orange Book” da IUPAC, bem como em vária literatura química é usualmente referido como precisão.

**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, suficientemente homogéneo e estável em determinadas propriedades, que foi preparado para uma utilização prevista numa medição ou para o exame de propriedades nominais (VIM).

OGC002 Material de Referência Certificado (MRC): material de referência acompanhado de documentação emitida por uma entidade qualificada fornecendo valores de uma ou mais propriedades especificadas e as incertezas e rastreabilidades associadas, usando procedimentos válidos (VIM).  
2011-05-16

Comparação Interlaboratorial (em inglês, “Interlaboratory comparison”): “Organização, realização e avaliação de medições ou ensaios do mesmo (ou similares) itens por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições pré-definidas” (ISO/IEC 17043). Existem vários tipos de comparações (ou 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”): “Avaliação do desempenho dos participantes face a critérios pré-estabelecidos, por meio de comparações interlaboratoriais” (ISO/IEC 17043). Os ensaios de aptidão constituem um caso particular das comparações interlaboratoriais, em que o objectivo principal é a avaliação do desempenho dos participantes.

Para os termos cujas definições não estão descritas acima, adoptam-se as constantes nas versões em vigor da norma ISO 5725-1, ISO/IEC 17043 e VIM.

Neste documento são usadas, nomeadamente, as seguintes abreviaturas:

- IPAC - Instituto Português de Acreditação ([www.ipac.pt](http://www.ipac.pt))
- ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation ([www.ilac.org](http://www.ilac.org))
- EA - European cooperation for Accreditation ([www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org))
- EURACHEM ([www.eurachem.org](http://www.eurachem.org))
- EURAMET - European Association of National Metrology Institutes ([www.euramet.org](http://www.euramet.org))
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry ([www.iupac.org](http://www.iupac.org))
- IRMM - Institute for Reference Materials and Measurements ([www.irmm.jrc.be](http://www.irmm.jrc.be))
- IAEA - International Atomic Energy Agency ([www.iaea.org](http://www.iaea.org))
- NIST - National Institute for Standards and Technology ([www.nist.gov](http://www.nist.gov))
- AOAC - Association of Analytical Communities ([www.aoac.org](http://www.aoac.org))
- ISO - International Standardization Organization ([www.iso.ch](http://www.iso.ch))

## 4. Calibração de Equipamentos de Medição Física

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

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 consultado o OGC008 e para a revisão o ILAC G24.

A verificação intermédia dos equipamentos deve seguir o descrito no OGC001.

### 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 (ver OGC001 §5.6.2.1);
- balanças sujeitas a calibração interna, usando massas-padrão calibradas e procedimentos adequados, conforme indicado no EURAMET/cg-18.

Para as microbalanças, devido à dificuldade de proceder à sua calibração em todo o intervalo de medição, quando não seja possível efectuar as pesagens dentro do intervalo de calibração, recomenda-se que sejam feitas pesagens por diferença de massas, se aplicável.

Recomenda-se o uso de intervalos iniciais de calibração anuais, 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.

OGC002  
2011-05-16 Deve ainda efectuar-se um controlo periódico de funcionamento (verificação intermédia) 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 massas calibradas para efectuar este controlo, no entanto o valor mais provável de cada massa deve ser confirmado a cada nova calibração da balança.

## 4.2. Material Volumétrico

O laboratório deve adoptar uma política de gestão do material volumétrico adequada, que lhe permita identificar as necessidades de calibração.

### 4.2.1 Gestão de Material Volumétrico

O laboratório deve garantir que:

- sejam correctamente identificadas as necessidades de calibração;
- o material que seja identificado com necessidade de calibração deve ser 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 os fins a que se destina), ou separado e utilizado em tarefas compatíveis com o seu estado. No caso de ataques ou usos mais agressivos como o emprego de ácido fluorídrico, ácido fosfórico quente, bases fortes a quente, ou outras substâncias corrosivas, bem como choques térmicos ou mecânicos, a inspecção visual deve ser realizada com maior frequência;
- 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 o seu estado;
- a lavagem e a secagem do material de vidro para fins volumétricos sejam feitas a uma temperatura inferior a 90 °C; acima de 150 °C podem ocorrer alterações significativas da capacidade volumétrica do material de vidro borossilicatado e acima de 90 °C para o material de vidro “vulgar” (soda-lime). Estas temperaturas não são aplicáveis a material de plástico.

Os doseadores (vulgo “dispensers”) que se acoplam a frascos de reagentes não devem ser usados como instrumentos de medição rigorosa, a não ser que possuam características metrológicas adequadas e sejam sujeitos a calibração periódica (de início, anual).

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

Recomenda-se a utilização de material volumétrico de classe A ou AS para medições rigorosas de volume.

### 4.2.2 Calibração de Material Volumétrico

O material volumétrico deve estar calibrado quando tal seja requerido pela norma de ensaio em que é usado ou quando tenha influência significativa no resultado do ensaio (por exemplo, quando o material é usado para leitura directa do resultado do ensaio).

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

- material calibrado externamente por Entidade Competente (ver OGC001 §5.6.2.1);
- material calibrado internamente (cumprindo com o disposto no OGC001 §5.6.2.1), segundo procedimentos adequados (método gravimétrico), recomendando-se como documento de referência o Guia RELACRE “Calibração de Material Volumétrico”.

A periodicidade de calibração do material volumétrico depende das suas características, do tipo e frequência do seu uso e da experiência de calibrações anteriores. Recomenda-se que o prazo de calibração inicial do material volumétrico não automático não ultrapasse 3 a 5 anos.

Considera-se que é dispensável a calibração quando se recorre à utilização de padrão interno ou a medição de volume constante com o mesmo equipamento para padrões e amostras. Por exemplo, a calibração de seringas é dispensada aquando da utilização do padrão interno ou 'loop' fixo.

O material volumétrico com êmbolo - buretas, tituladores automáticos (vulgo “dosimats” e “titroprocessors”) e micropipetas de bancada quando usados para medições rigorosas devem ser sujeitos a calibração periódica. Recomenda-se o uso de intervalos iniciais de calibração anuais, a serem ajustados consoante a agressividade dos reagentes contidos, seu uso e historial.

OGC002  
2011-05-16 As pipetas e micropipetas automáticas de bancada podem necessitar de ser sujeitas adicionalmente a verificação intermédia no intervalo de trabalho, consoante o uso e gama. Esta verificação poderá ser realizada por gravimetria ou por controlo indirecto (por exemplo, por análise de tendências dos resultados dos padrões de calibração ou de controlo preparados com esse material).

No caso de medição de volumes variáveis com o mesmo equipamento para padrões e amostras, medidas com seringas, pipetas e micropipetas automáticas integradas em equipamentos, por não serem passíveis de calibração, devem ser sujeitas a controlo que evidencie a sua adequabilidade ao uso. Por exemplo, este controlo poderá ser efectuado através de soluções-padrão preparadas com material volumétrico independente e abrangendo todo o intervalo de trabalho.

À excepção das situações referenciadas anteriormente, considera-se que genericamente não é necessário calibrar o material volumétrico de classe A e AS. No entanto, caso o controlo da qualidade ou o valor da incerteza do resultado não sejam adequados ou coerentes, o laboratório deverá avaliar se o material cumpre a tolerância da classe e/ou avaliar a sua contribuição na incerteza do ensaio.

### 4.3. Termómetros e Controladores de Temperatura

Esta secção incide sobre os seguintes equipamentos:

- instrumentos de medição de temperatura (termómetros) usados individualmente, colocados ou integrados em aparelhos, que devem estar sujeitos a calibração periódica sempre que exigido na norma de ensaio, ou quando a medição tenha influência significativa nos resultados;
- equipamentos que tenham integrados sistemas controladores de temperatura (ex: estufas, muflas, banhos, etc.), que devem ser sujeitos a controlos metrológicos periódicos, que garantam que esse equipamento apresenta perfil térmico 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 (ver OGC001 §5.6.2.1);
- calibrados internamente (cumprindo com o disposto no OGC001 §5.6.2.1), usando padrões de referência calibrados e meios de transferência adequados.

Independentemente do tipo de termómetro a calibrar, o laboratório deve assegurar que:

- sejam determinados os erros de indicação e as incertezas 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: PT100) 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 efectuadas 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 em estado estacionário do termóstato, ou o indicado na norma de ensaio;
- homogeneidade da temperatura no interior do equipamento (existência de gradientes), tendo em conta a capacidade (volume) do equipamento 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.

Considera-se que o laboratório deverá proceder à verificação intermédia das características metrológicas e funcionais dos equipamentos entre calibrações de modo a controlar e conhecer a sua deriva e aptidão ao uso. Esta verificação pode ser efectuada através de um equipamento de medição de temperatura externo ou através do indicador do equipamento desde que rastreável ao estudo de perfil térmico.

OGC002  
2011-05-16

#### 4.4. Calibrações Instrumentais

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

- o comprimento de onda ou a absorvância (densidade óptica) 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 adequado 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;
- padrão externo;
- factor de resposta.

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, tipo de ajuste polinomial e coeficiente de correlação).

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

Os resultados devem ser reportados apenas quando estejam dentro do intervalo de interpolação da recta / curva de calibração, admitindo-se extrapolações nos extremos para valores até 10% do intervalo de calibração, salvo se ultrapassar o Limite de Quantificação (LQ).

No caso da recta / curva de calibração pode ser utilizada a norma ISO 8466 como referência, designadamente para efectuar regressões lineares (e não-lineares) pelo método dos mínimos quadrados. Nota-se que a homogeneidade de variâncias não é condição suficiente para garantir a linearidade da resposta, devendo ser utilizados métodos apropriados a este fim (exemplos: coeficiente de correlação e representação gráfica ou estudo de resíduos).

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.

A calibração analítica deve ser reforçada com o programa de controlo da qualidade, não dispensando a utilização de padrões (ou amostras) de controlo independentes dos usados na calibração.

A independência dos padrões que não são rastreáveis a Entidade Competente, deve ser assegurada na origem (lotes e/ou marcas diferentes). Quando o laboratório utiliza padrões primários, rastreáveis ou quando não é possível a utilização de padrões de origens diferentes, a independência deve ser assegurada em termos da sua preparação.

#### 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 ainda que a utilização de equipamento de análise instrumental é antecedida de um protocolo de verificação do bom funcionamento do aparelho, nomeadamente e se aplicável, a estabilidade, alinhamento óptico, linearidade e sensibilidade do detector, estabilidade da linha de base.

O laboratório deve ter em atenção que a mudança de reagentes (na Espectrometria de Absorção Molecular), lâmpadas (na Espectrometria de Absorção Atómica), colunas (no caso da Cromatografia), ou ainda qualquer

OGC002 intervenção no equipamento, ou alteração de instalações ou pessoal, são susceptíveis de alterar  
2011-05-16 significativamente a estabilidade do sistema analítico e a sua resposta.

### 5.2.1 Calibração Diária

No caso de rectas de calibração 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 de cada nova calibração face às anteriores ou através de controlos independentes.

### 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, que demonstrem a estabilidade do sistema analítico (declive); 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) ou outros que enquadrem as amostras, bem como verificado o branco no caso de gama baixa (para controlo de contaminações) - devem existir critérios para aceitação destas verificações (nomeadamente de desvios aceitáveis).

Os intervalos entre calibrações deverão estar definidos e fundamentados.

No caso de uma metodologia em que, na mesma matriz, os valores das amostras se encontram sistematicamente abaixo do LQ poder-se-á utilizar a análise com base na resposta obtida por comparação com um padrão de controlo independente situado no LQ e tratado da mesma forma que as amostras. No entanto, esta metodologia não dispensa a confirmação da validação do método com todo o controlo de qualidade associado, nomeadamente curva de calibração, padrões de controlo, duplicados, ensaios de recuperação (no mínimo uma vez por ano, a ajustar conforme o tipo de matriz/ensaio).

## 5.3. Limites de Detecção e Quantificação

Os conceitos de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método devem ser entendidos conforme recomendado pelo “Orange Book” da IUPAC, isto é:

- o LD corresponde ao início do intervalo 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; o intervalo entre o LD e o LQ deve ser entendido como uma zona de detecção semi-quantitativa e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos neste intervalo;
- o LQ corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação do sinal e o erro relativo se reduziram a valores razoáveis (normalmente 10%) para se poder efectuar uma avaliação quantitativa; deste modo, na prática deve usar-se o LQ como início da zona em que se reportam valores numéricos.

Assim, no caso de amostras abaixo ou próximas do LQ, o 1º padrão de calibração deve ser igual ou próximo ao LQ.

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

Podem ser usados três métodos para estimar os referidos limites:

- Experimentalmente, a partir da razão sinal/ruído instrumental:

$$LD = \frac{y_0 + 3,3 s_{y_0}}{\text{declive}} ; \quad LQ = \frac{y_0 + 10 s_{y_0}}{\text{declive}}$$

em que  $y_0$  é o valor médio do sinal (ruído) e  $s_{y_0}$  é o desvio padrão do sinal (ruído).

- Experimentalmente, 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 que sejam usados brancos independentes para obter esta estimativa (e.g. dias diferentes, condições de rotina);



OGC002  
2011-05-16

- Teoricamente, 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:

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

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

Em qualquer caso, o LQ e o LD são referentes à variável medida, pelo que deverão ser tidas em conta as diluições efectuadas nas amostras.

Deve ser verificado experimentalmente o valor estimado para o LQ obtido por cálculo teórico. Normalmente, o coeficiente de variação e o erro relativo médio neste ponto são na ordem dos 10%, podendo, no entanto, estes valores variar (e ser superiores a 10%) conforme as metodologias analíticas e os parâmetros a determinar (nomeadamente na análise de microelementos e de vestígios). Salienta-se que as incertezas associadas devem ser coerentes com os valores destes parâmetros estatísticos.

Dado que o LQ e o LD dependem de vários factores que variam no tempo (contaminações, tipo de amostra, equipamento, operador, etc.), eles devem ser reavaliados sempre que haja variação de equipamento, pessoal, critérios, quando se trabalha na gama baixa. Como precaução, o laboratório pode adoptar o uso de um valor “típico” de LQ majorado por excesso.

#### 5.4. 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. 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) e data de validade (ou preparação e prazo de validade). O laboratório deve implementar metodologias que permitam assegurar a rastreabilidade dos registos associados aos padrões químicos.

As precauções especiais de uso relativas à segurança do operador e deterioração do conteúdo devem estar facilmente acessíveis.

### 6. Controlo da Qualidade em Análises Químicas

Qualquer análise química está sujeita a erro, pelo que é essencial por um lado minimizar (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 de Gestão da Qualidade (SG) adoptado.

Considerando que um dos objectivos do SG é garantir e controlar a qualidade dos resultados do dia-a-dia, é necessário avaliar periodicamente a exactidão (veracidade/justeza e a precisão/fidelidade) dos resultados, recorrendo ao CQ externo e interno.

#### 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.

Os MRC estabelecem a rastreabilidade das medições químicas no actual estado da arte e permitem controlar a exactidão do ensaio. 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 (anteriormente SM&T e BCR);
- o National Institute for Standards and Technology (NIST) dos Estados Unidos da América (SRM Programme).

OGC002 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.  
2011-05-16

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. A participação em ensaios de certificação ou de normalização também fornece informação e experiência relevantes. Os laboratórios devem cumprir as disposições para a participação em ensaios de aptidão e outros exercícios de comparação interlaboratorial definidas no documento DRC005.

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 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, com 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.

Caso não existam MRC ou ensaios interlaboratoriais (EIL), 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;
- comparação com métodos de referência.

O laboratório deve ainda intensificar as acções de CQ interno, nomeadamente através da realização de ensaios de recuperação, se relevante.

## 6.2. Controlo da Qualidade Interno

O laboratório deve estabelecer um sistema de CQ interno dos resultados, podendo recorrer às seguintes ferramentas:

- Materiais de Referência Internos (MRI);
- técnicas complementares de CQ de resultados;
- tratamento estatístico de dados (cartas de controlo ou outros)

Os MRI são materiais com as seguintes características:

- 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/fidelidade exigida aos resultados;
- 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).

Podem ser utilizados como MRI, amostras de controlo (de um lote reservado para esse fim), padrões de matriz ajustada com a das amostras, padrões semelhantes (mas independentes dos de calibração) e/ou remanescentes de amostras de ensaios interlaboratoriais. Os MRI permitem controlar a exactidão (quando rastreados com MRC ou EIL) e a precisão/fidelidade ao longo do tempo.

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/fidelidade 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 replicado;
- repetição de análises anteriormente efectuadas (no caso de amostras não-perecíveis);
- ensaios de recuperação e fortificação de amostras;
- uso do método de adição de padrão;
- comparação 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. Apresentam-se de seguida algumas recomendações, usualmente aceites e aplicáveis:

- O controlo de brancos é importante no caso de metodologias propícias a contaminações e fundamental na gama baixa de concentrações. A sua realização é independente das amostras

OGC002  
2011-05-16

serem conhecidas <sup>(\*)</sup> ou não e deve ser reforçada caso o laboratório varie de reagentes, materiais de lavagem, ou outras susceptíveis de introduzir contaminações.

Associado ao controlo de brancos está a verificação periódica do LQ, cuja frequência deve aumentar com a proximidade da gama baixa e a probabilidade de contaminações, bem como com a instabilidade do sinal de fundo.

- A fortificação de amostras e a realização de ensaios de recuperação são importantes no caso de amostras desconhecidas e devem ser realizadas considerando os diferentes tipos de matriz e/ou proveniência/complexidade. Para a fortificação pode ser adicionado o parâmetro de interesse ou um provável interferente, consoante o objectivo pretendido de controlar perdas ou contaminações, ou de despistar interferentes. Caso seja necessário fazer determinações na presença de interferências de matriz, o método de adição de padrão deve ser aplicado.

No caso de amostras conhecidas <sup>(\*)</sup>, a frequência de realização pode ser inferior à das amostras desconhecidas, mas deve ser realizada para confirmar que não houve alterações, ou no caso de haver suspeita de alterações. No caso de amostras conhecidas <sup>(\*)</sup> e sistematicamente abaixo do LQ, a frequência pode ainda ser menor, devendo fazer-se pelo menos um controlo anual representativo das diferentes matrizes que analisa ou se propõe analisar. Recomenda-se que os laboratórios procedam a correcções de volumes aquando da realização de ensaios de recuperação, quando relevante.

Nalguns métodos instrumentais com processos que possam induzir perdas ou contaminações (e.g. cromatografia com extracção) a realização de ensaios de recuperação na matriz a analisar, junto ao LQ deve ser feita regularmente para controlar esse maior risco de perdas ou contaminações.

- A realização de replicados é importante no caso da química clássica, bem como na química instrumental com sistemas analíticos instáveis - consideram-se como replicados a realização de ensaios sobre duas (ou mais) tomas da amostra submetidas em separado a todo o processo analítico e não deve ser confundido com a realização de várias medições ou leituras sobre a mesma toma.

No caso de amostras desconhecidas devem ser realizadas com uma frequência não inferior a 5% nas situações já indicadas. No caso de amostras conhecidas <sup>(\*)</sup>, convém serem efectuadas com regularidade, embora se admita uma frequência inferior à das amostras desconhecidas. No caso de amostras conhecidas <sup>(\*)</sup> e sistematicamente abaixo do LQ, a frequência pode ainda ser menor, mas deve fazer-se pelo menos um controlo anual representativo das diferentes matrizes que analisa ou se propõe analisar.

Um caso particular é a repetição de ensaios anteriormente efectuados (recirculação), aplicável consoante a perecibilidade das amostras.

(\*) Considera-se como amostra conhecida aquela que tenha um historial documentado de ensaios pelo laboratório que permita assumir, de forma representativa e suficiente, a sua estabilidade no tempo.

Por princípio, o CQ interno corresponde a pelo menos 5% do volume de amostras (a menos que a norma de ensaio ou a legislação especifique outra frequência) e deve abranger todas as séries analíticas.

Quando uma análise envolver um processo de digestão/solubilização da amostra deverão ser efectuados brancos e padrões/amostras de controlo digeridos/solubilizados, com uma periodicidade adequada. As rectas / curvas de calibração deverão ser preparadas preferencialmente com soluções-padrão não tratadas, excepto quando a norma de ensaio especificar um procedimento diferente.

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, podem 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](http://www.comar.bam.de)) ou VIRM ([www.virm.net](http://www.virm.net)).

A documentação de referência a consultar sobre ensaios interlaboratoriais e de aptidão é constituída pela ISO/IEC 17043.

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 a ISO/TS 13530 e os Guias RELACRE mencionados na bibliografia.

Para abordar a validação e verificação de métodos, recomendam-se os documentos da AOAC, EURACHEM / CITAC, IUPAC, IPAC, ISO e RELACRE aplicáveis.

## 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) elemento 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.

### 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. O laboratório deve definir regras ou critérios para seleccionar o número de algarismos significativos e unidades de medida a apresentar no Relatório:

- em coerência com a legislação e depois com as normas de ensaio (ou documento normativo);
- caso os resultados sejam apresentados sem a respectiva incerteza, apenas o último algarismo apresentado esteja afectado de dúvida;
- caso os resultados sejam apresentados com a respectiva incerteza, devem ser apresentados com o mesmo número de algarismos incertos (no máximo dois);
- as instruções dadas pelo cliente, desde que tecnicamente correctas.

Os resultados inferiores ao LQ devem ser apresentados indicando inequivocamente que são inferiores ao referido limite e qual o valor numérico estabelecido para o referido limite - por exemplo:  $< x$  (LQ) (ou  $\leq x$  (LQ) se o valor obtido estiver perto do LQ e este cair dentro do intervalo de aceitação).

No caso de um resultado (A) ser obtido pela soma de resultados individuais (X, Y, Z) em que um ou mais dos resultados individuais são inferiores ao LQ mas pelo menos uma das parcelas seja quantificável,

$$A = X + Y + Z \quad \text{em que } X = 2 \text{ mg/L; } Y = 10 \text{ mg/L; } Z < 5 \text{ mg/L (LQ)}$$

O resultado pode ser apresentado:

- ignorando a(s) parcela(s) inferiores ao LQ, obtendo-se  $A = 2 + 10 = 12 \text{ mg/L}$
- sobre a forma de um intervalo, ou seja  $12 \text{ mg/L} \leq A < 17 \text{ mg/L}$
- usando o valor de LQ na soma, ficando  $A = 2 + 10 + 5 = 17 \text{ mg/L}$

Embora uma prática usual seja a correspondente ao primeiro caso acima indicado, deve ser sempre respeitado o estipulado na legislação ou norma de ensaio (conforme aplicável), devendo acima de tudo incluir-se no relatório de ensaios a informação sobre como foi obtido o resultado.

No caso em que o resultado (B) corresponde a uma soma de valores abaixo do limite de quantificação,

$$B = X + Y + Z \quad \text{em que } X < 1 \text{ mg/L (LQ); } Y < 2 \text{ mg/L (LQ); } Z < 5 \text{ mg/L (LQ)}$$

O resultado pode ser apresentado de várias formas, devendo ser escolhida aquela que esteja estipulada em legislação ou norma de ensaio (conforme aplicável) e descrito no relatório de ensaios o modo como se calculou o resultado apresentado - por exemplo:

- através da soma dos LQ individuais  $B < 8 \text{ mg/L (soma de LQ)}$
- através da indicação do LQ mais elevado  $B < 5 \text{ mg/L (LQ mais elevado)}$