

O uso de brancos em análise química. (Português de Portugal)

1. Introdução

A análise de brancos em ensaios químicos é uma ferramenta utilizada pelos laboratórios tanto na fase de validação de procedimentos de ensaio como medida de controlo da qualidade em rotina.

Por definição, um branco, que também pode ser chamado de branco reagente, branco químico, ou branco analítico, é uma amostra que, idealmente, apresenta todas as características de uma amostra real exceto a mensuranda que se pretende analisar e é submetido, em todo ou em parte, aos procedimentos a que a amostra é submetida. Na prática, o branco deve representar o melhor possível a amostra real e pode conter a mensuranda em quantidades não detetáveis ou vestigiais.

Enquanto na fase de validação de procedimento (também referido como validação de método), a análise de brancos geralmente tem como objetivo estimar e avaliar características de desempenho do procedimento [1], como o Limite de Detecção e Limite de Quantificação; como medida de controlo de qualidade, o seu objetivo, de acordo com a US EPA [2], é rastrear fontes de contaminação introduzidas artificialmente. Tal implica que os próprios brancos podem ser, por si, fonte de contaminação proveniente da sua preparação. Por outro lado, a EURACHEM [3, 4] indica que a utilização de vários tipos de brancos permite identificar que parte da resposta é atribuível à mensuranda e que parte é proveniente de outras fontes.

Uma escolha apropriada dos brancos a analisar permite que o resultado obtido para a mensuranda possa ser adequadamente corrigido por eliminação de quaisquer contributos para a resposta que tenham origem em contaminações, isto é, que não sejam característica da mensuranda.

2. A importância do uso de brancos na avaliação da incerteza

O branco desempenha um papel essencial num processo analítico de medição, onde a sua resposta é considerada metrologicamente, sendo fisicamente cancelada ou algebricamente subtraída das respostas do padrão e da amostra. Esta subtração só pode ser realizada quando o valor do branco seja representativo de efeito que afeta a análise de amostra. Se o valor do branco for muito elevado e variável, a subtração será pouco fiável.

Para métodos instrumentais de análise, o sinal instrumental dado pelo branco é diferente de zero. Este sinal está sujeito a erros semelhantes aos de

outros pontos da curva analítica de calibração, sendo, portanto, incorreto subtrair este valor de outros valores de padrões antes da construção da curva. Isto ocorre porque quando duas grandezas são subtraídas algebricamente, o erro no resultado final não pode ser obtido por uma simples subtração, mas pela raiz quadrada da soma dos erros quadrados destas variáveis. Ao subtrair o valor do branco de cada sinal do instrumento de medição antes da curva analítica, pode ocorrer uma informação incorreta sobre os erros do processo de calibração. Idealmente, a resposta do branco analítico pode ser obtida a partir de materiais que tenham composição semelhante à matriz da amostra que está sendo analisada, porém, isentos dos analitos.

Na regressão linear de uma curva analítica, o termo "branco" refere-se ao valor da interceção da linha de regressão com o eixo vertical (eixo y), onde todas as variáveis independentes são ou deveriam ser iguais a zero. Esse valor representa o ponto de partida da linha de regressão, sendo importante para interpretar a relação entre as variáveis dependentes e independentes.

Em Química Analítica, é comum os dados apresentarem comportamento homocedástico ou assumir-se tal comportamento. Neste caso, as variâncias são estatisticamente homogêneas ao longo da gama de trabalho. Ao utilizar uma regressão linear não ponderada nesse contexto, a contribuição do branco assume um peso significativo, muitas vezes maior do que a mensuranda de interesse. Portanto, essa fonte de incerteza não pode ser negligenciada e torna-se relevante na análise.

Refere-se que, para a grande generalidade de ensaios químicos, os ensaios de brancos são considerados adequados se tiverem um valor interior ao Limite de Detecção ou $1/3$ do Limite de Quantificação ou apresentar um valor menor que $1/20$ do valor da amostra com menor concentração. O último critério será inadequado para medições químicas com incertezas expandidas relativas menores que 15 %.

Na sequência da validação do procedimento de medição, prova-se que a metodologia envolve um controlo adequado de brancos se apresentar dez brancos aceites.

3. Principais tipos de brancos

Os tipos de branco cobrem, quando aplicável, todas as fases do trabalho analítico, desde a amostragem até à etapa da medição em si. Consideram-se, neste âmbito, como principais tipos, os brancos de campo,

de matriz, de reagentes, de procedimento e instrumentais.

Dependendo das características e especificidade do trabalho a realizar, outros tipos de branco podem ser utilizados, como, por exemplo, Brancos de Transporte ou Brancos de Equipamento (de colheita). No entanto, considera-se que a sua apresentação se encontra fora do âmbito da presente NT.

Descrevem-se a seguir as características dos principais tipos de brancos, bem como recomendações quanto à sua periodicidade. Realça-se que a periodicidade pode ser ajustada em função da realidade do laboratório, desde que não comprometa a qualidade do resultado.

3.1 Branco de Campo

É um branco que é colocado no contentor adequado durante o trabalho de campo, preservado e transportado para o laboratório nas mesmas condições das amostras colhidas. Tem a finalidade de avaliar a contaminação devida às condições ambientais durante a amostragem. Quando usado isoladamente, permite apenas evidenciar a existência de contaminação, sem permitir identificar se a mesma teve origem no campo ou no laboratório.

Recomenda-se que seja analisado um branco de campo por lote de trabalho laboratorial. Tal requer que o número de brancos de campo colhidos esteja ajustado ao planeamento de trabalho laboratorial.

3.2 Branco de Matriz

É uma amostra (real) que contém todos os componentes e substâncias presentes na amostra original, exceto o analito. Tem a função de avaliar o efeito específico da matriz na medição, isto é, verificar se outros componentes da matriz produzem uma resposta que possa ser confundida com a do analito.

Em fase de validação de procedimento, é essencial para determinar o Limite de Detecção e o Limite de Quantificação (LOQ), ao permitir definir a resposta mínima que pode ser distinguida do ruído da matriz.

Quando inexistente, o branco de matriz pode ser substituído, por exemplo, pela análise de amostras sintéticas que mimetizem amostras reais.

Branco de Matriz é, por exemplo, o extrato de uma amostra que não contenha o composto-alvo submetido a todo o processo de preparação e injetado no cromatógrafo (serve para avaliar interferências da própria matriz), enquanto o Branco de Procedimento é somente o solvente e os reagentes submetidos a todas as etapas do método (serve para detetar contaminações introduzidas pelo processo analítico) (ver 3.4).

3.3 Branco de Reagentes

É um branco a que são adicionados os reagentes e analisado como sendo uma amostra real. Tem a finalidade de verificar se os reagentes estão contaminados ou se contribuem para a resposta medida.

O Branco de Reagentes é também designado por Branco de Procedimento quando integra todos os passos do processo analítico (ver 3.4).

Recomenda-se que seja analisado um branco de reagentes por lote de trabalho laboratorial.

3.4 Branco de Procedimento

É um branco que é submetido a todos os passos do procedimento laboratorial, incluindo atividades como extração, digestão, etc. Quando é realizado dispensa a análise do branco de reagentes. Tem a finalidade de avaliar contaminações introduzidas durante as atividades de preparação das amostras. Permite apenas evidenciar a existência de contaminação com origem no laboratório.

Recomenda-se que seja analisado um branco de procedimento por lote de preparação de amostras.

3.5 Branco Instrumental

É um branco que não sofre qualquer tratamento prévio analisado como uma amostra real. Tem a finalidade de avaliar a existência de contaminação instrumental originada, por exemplo, pela análise prévia de amostras com altas concentrações da mensuranda. Tal como o Branco de Procedimento, permite apenas evidenciar a existência de contaminação com origem no laboratório.

Sendo uma medida de aplicação muito dependente das amostras analisadas, deve ser efetuada sempre que considerada necessária.

4. Conclusão

A análise de brancos é uma importante ferramenta analítica de controlo de qualidade dos resultados.

Esta ferramenta, por meio de uma escolha adequada do tipo de brancos a analisar, permite identificar e avaliar a proveniência das possíveis fontes de contaminação introduzidas, no campo ou no laboratório, e assim proceder às alterações necessárias, sejam elas medidas preventivas, como a introdução de medidas de minimização dos efeitos das fontes identificadas, ou corretivas, como a correção do resultado das amostras.

5. Referências

- [1] Eurachem/CITAC, “*Blanks in Method Validation, Supplement to Eurachem Guide The Fitness for Purpose of Analytical Methods*” (2019). [\[Link\]](#)
- [2] EPA, “Quality Control Tools: Blanks” (2009). [\[Link\]](#)
- [3] Eurachem/CITAC, “*The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*”, 3rd Ed. (2025). [\[Link\]](#)
- [4] Eurachem/CITAC, “*Guide to Quality in Analytical Chemistry - An Aid to Accreditation*”, 4th Ed. (2026). [\[Link\]](#)

Nota Técnica ForMEQ NT 10, 1ª Ed., fevereiro 2026.

Editores: C. Borges e E. C. Oliveira

Grupo de trabalho: A. I. Mosca, F. Lourenço, M. Matos e R. Bettencourt da Silva.