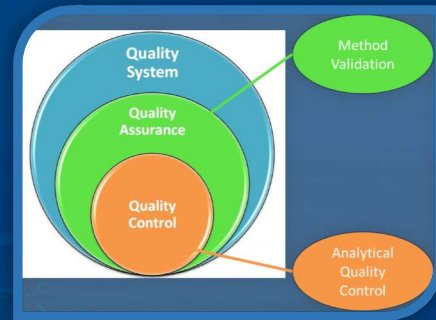


# The Fit for Purpose of Methods in Marine Matrices: The Portuguese Hydrographic Institute approach



Carlos Borges, Carla Palma, Ana Catarina Rocha, Paula Santos  
[carlos.borges@hidrografico.pt](mailto:carlos.borges@hidrografico.pt)  
 Hydrographic Institute  
 Lisbon, Portugal



Eurachem/CITAC Workshop on Quality in Analytical Measurements: Uncertainty Evaluation and Results Interpretation  
 Lisbon, 11 and 12 May 2026

www.hidrografico.pt

1

## The need for validated methods

**International standards are not, often, adequate to be applied directly to analytes of saline matrices.**

- **IH is**
  - (1992) a State Lab
  - (2009) an accredited lab
  - and (2019) a Designated Institute
- IH developed internal procedures to validate methods and define quality control criteria to be used in routine.



www.hidrografico.pt

2

## Method Validation & Quality Control

- **Proper validation requires**
  - a documented protocol
  - statistical analysis
  - adherence to "fitness for purpose"
- **Key parameters include:**
  - Accuracy
  - Precision
  - Specificity
  - Detection/quantification limits
  - Linearity
  - Range
  - Robustness



## Method Validation & Quality Control

- **Several different Guidelines and approaches available:**
  - Validation:
    - Eurachem Guide “The fitness for purpose of analytical methods”
    - Guia Relacre 13 – Method validation in chemistry
    - ISO 17025 and national accreditation body guides
  - Uncertainty:
    - Eurachem/CITAC guide - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
    - Guia Relacre 31 – Measurement Uncertainty
    - ISO 11352:2012. Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.
    - Nordtest Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories



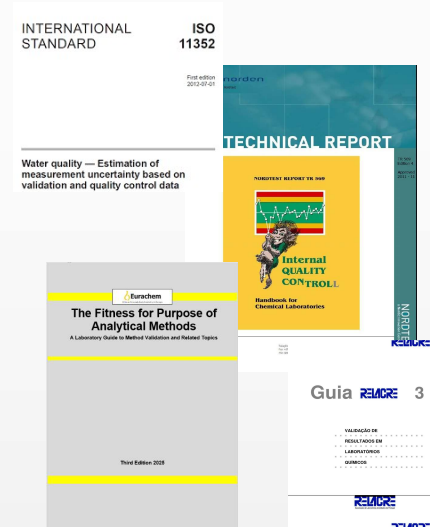
## Method Validation & Quality Control

- **(major) Points to be addressed:**

- Calibration control
- Standards
- Blanks
- Reference materials (certified and internal)
- Replicate analysis
- Proficiency tests

- **Final Outcome:**

- Establish and control the methods' adequacy



5

## Method Validation & Quality Control

- **At the Hydrographic Institute:**


- Development and Use of internal SOPs (based on several international guidelines):
  - Describes the performance parameters to be evaluated (and its applicability)
  - Defines methodologies to obtain such performance parameters
  - Establishes indicative values (min/max) to be obtained for such parameters
  - Defines the (minimum) frequency of QC

	Instituto Hidrográfico	Identificação: PT-QP.01
	Procedimento de Trabalho Validação de Métodos espectrométricos e cromatográficos	Versão n.º: 06

	Instituto Hidrográfico	Identificação: PT-QP.02
	Procedimento de Trabalho Controlo de Qualidade – Ensaios Físico-Químicos	Versão n.º: 03

- $u_r \leq 10\%$  para os métodos espectrométricos;
- $u_r \leq 15\%$  para os métodos cromatográficos.

6



Press the icon above to open the example spreadsheet

Parâmetro de validação	Tipos de Avaliação	Critérios	Comprimidos face a valor de referência				
Linear	LOD(mg/L)	0,024	0,045	0,024	µmol/L	Sim	
	LOD(mg/L)	0,024	0,045	0,024	µmol/L	Sim	
	LOD(mg/L)	0,024	0,045	0,024	µmol/L	Sim	
Validação de LO	OP/E	0,1-5,0	Estabelecimento LO LO concentração hom. optimizar			Sim	
	Com. de Trabalho	0,1-5,0				Sim	
Linearidade	Coef. Corr. (Determ.)	0,9990	0,9992 (m-2)	0,9990		Sim	
	Teste ANOVA (LSD) (µg)					Sim	
Precisão	Teste de Levene		Sim, não há testes de Levene (i.e. não variáveis estatisticamente diferentes)			Sim	
	Teste de Fisker		Sim, não há testes de Fisker no OT escrito (i.e. não variáveis estatisticamente diferentes)			Sim	
Sensibilidade	Teste de Mandel		Resposta estatisticamente diferente			Sim	
	OP/E de deteção de		OT de deteção de desvio de curso de calibração como um valor de			Sim	
Seletividade	LOD (µg/L)		Amostra positiva com interferência definida	M(µg): N(µg) A recuperação média de 100%		Sim	
	LOD		Amostra positiva com interferência definida	M(µg): N(µg) A recuperação média de 100%		Sim	
Recuperação	Recuperação média	104,25				Sim	
	Recuperação (médias de amostras)					Sim	
Reprodutibilidade	LO (µg/L) (µmol/L)	0,009	0,004	0,009	µmol/L	Sim	
	LO (µg/L) (µmol/L)	0,009	0,004	0,009	µmol/L	Sim	
Imprecisão (prec.)	LO (µg/L) (µmol/L)	7,33%	7,33%	20,00%	%	Sim	
	LO (µg/L) (µmol/L)	12,46%	12,46%	10,00%	%	Sim	
Imprecisão (incertezas)	Teste de Gama	EL	1,3%	1,3%	10,00%	%	Sim
	Parâmetros de validação de calibração	Diferencial				Sim	
Validação de Software	Diferencial		Op. parâmetros estatísticos de calibração analítica de concentração de média determinação de teste para validação			Sim	
	Diferencial					Sim	


www.hidrografico.pt


**Worksheets color scheme**


Used on validation


Supporting info /additional tests

Not applicable to the current example








www.hidrografico.pt

