



Seminário Rio-Metrologia 2011

Uso de Materiais de Referência Certificados

Fernando Gustavo Marques Violante
Pesquisador-Tecnologista em Metrologia e Qualidade



Normas / Guias

✓ **Série ISO GUIAS 30: ISO REMCO (ISO Committee on Reference Materials)**

⇒ **ABNT ISO GUIA 30:** Termos e definições relacionados com materiais de referência (o ISO Guide 30:1992 está em revisão – última atualização foi em 2008)

⇒ **ABNT ISO GUIA 31:** Materiais de referência – Conteúdo de certificados e rótulos (o ISO Guide 31:2000 está em revisão)

⇒ **ABNT ISO GUIA 32:** Calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificados (o ISO Guide 32:1997 será cancelado e substituído pelo ISO Guide 33)

Normas / Guias

- ⇒ **ABNT ISO GUIA 33:** Utilização de materiais de referência certificados (o ISO Guide 33: 2000 está em revisão)
- ⇒ **ISO GUIDE 34:** General requirements for the competence of reference material producers (nova versão: nov/2009)
- ⇒ **ISO GUIDE 35:** Reference materials – General and statistical principles for certification (em processo de revisão)
- ⇒ **NBR ISO/IEC 17025:** Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração

Termos e Definições

O que é um MR?



⇒ **Material de Referência:** material suficientemente **homogêneo** e **estável** em relação a uma ou mais propriedades específicas, que é suficientemente estabelecido para o seu uso em um **processo de medição** ⇒ **“Nome da família”**

- Emons, H., Fajgelj, A., Van der Veen, A.M.H. and Watters, R. New definitions on reference materials. Accreditation and Quality Assurance, 10, p. 576-578, 2006 ⇔ Aditivo 1 do ISO GUIDE 30 - 2008.



Termos e Definições

⇒ **Material de Referência Certificado:** material de referência, caracterizado por um procedimento válido metrologicamente para uma ou mais **propriedades específicas**, acompanhado por um **certificado** que estabelece o valor das propriedades, sua **incerteza** associada e uma declaração da **rastreabilidade** metrológica.

▪ Emons, H., Fajgelj, A., Van der Veen, A.M.H. and Watters, R. New definitions on reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, 10, p. 576-578, 2006

⇔ Aditivo 1 do ISO GUIDE 30 - 2008.

Materiais de Referência

MRC



Homogeneidade

Estabilidade

MRC

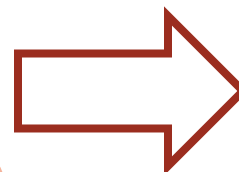
**Rastreabilidade,
Incerteza de medição
e Certificado**

Uso de Materiais de Referência (ISO/IEC 17025:2005)

Item 5.6. Rastreabilidade das medições

Calibração: calibrações que atualmente não podem ser estritamente realizadas nas unidades SI.

Ensaio: Onde a rastreabilidade das medições às unidades SI não for possível e/ou não for pertinente.



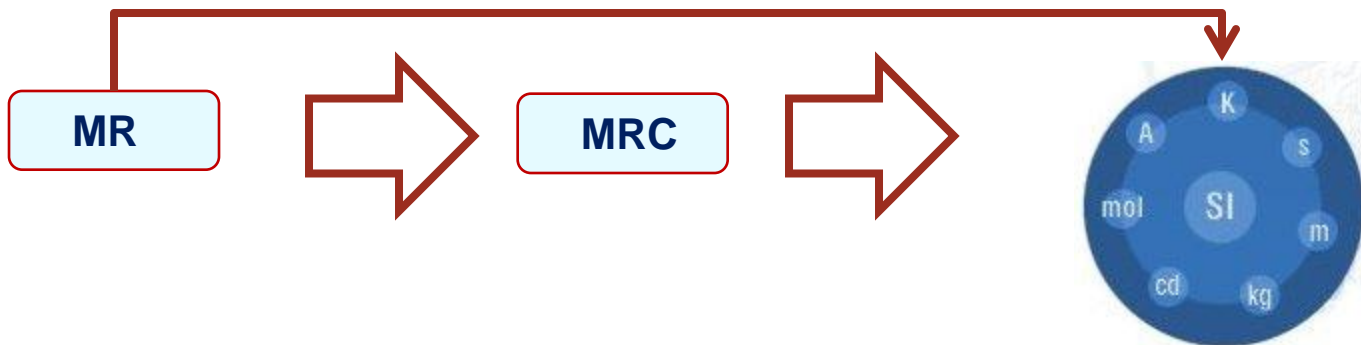
**Uso de
MRC**

Uso de Materiais de Referência (ISO/IEC 17025:2005)

5.6.3 Padrões de referência e materiais de referência

5.6.3.2 Materiais de referência

Os materiais de referência devem, sempre que possível, ser rastreáveis às unidades de medida SI, ou a **materiais de referência certificados**.



Uso de Materiais de Referência (ISO/IEC 17025:2005)

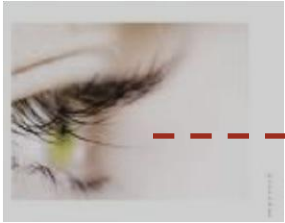
Uso regular de MRCs e/ou controle interno da qualidade, utilizando MRs secundários.

Ensaaios ou calibrações replicadas, utilizando-se os mesmos métodos ou métodos diferentes

5.9. Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração

Participação em EPs

Usuário



(ABNT ISO GUIAS 32 e 33)

**Material de
Referência
Certificado**

Produtor



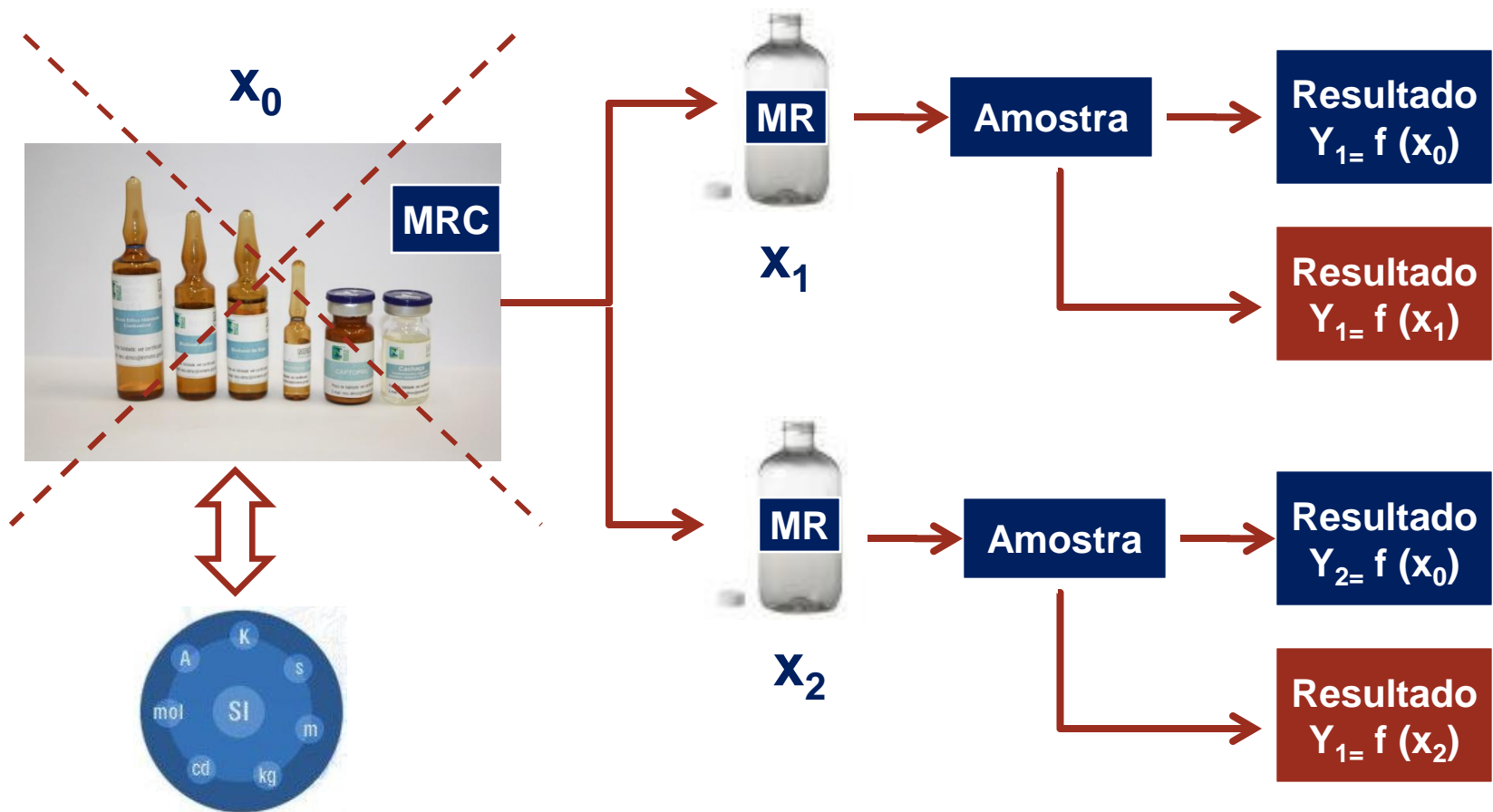
(ISO GUIDE 34 e 35)

O Uso de Materiais de Referência Certificados

- ⇒ **Calibração**
- ⇒ **Controle de qualidade**
- ⇒ **Fornecer valores a outros materiais (futuros MRC)**
- ⇒ **Rastreabilidade**
- ⇒ **Manter e estabelecer rastreabilidade a escalas convencionais**
(ex.: número de octano, escalas de dureza e pH)
- ⇒ **Validação de métodos**

(ISO GUIDES 32, 33 e 35)

O Uso de Materiais de Referência Certificados



O Uso de Materiais de Referência Certificados

⇒ **MRC: são muitas vezes substituíveis por padrões de trabalho nas seguintes situações:**



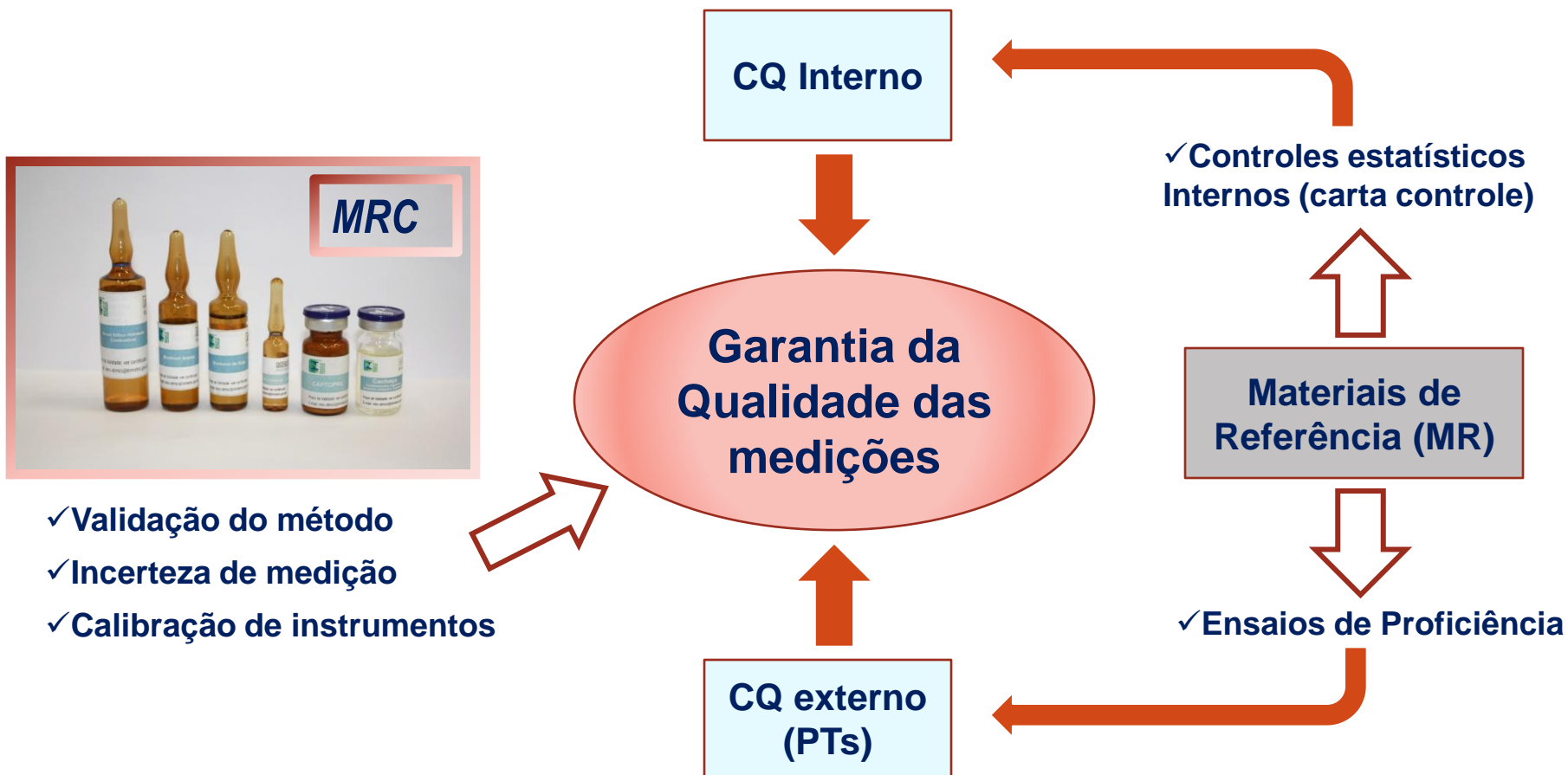
- Quando se busca apenas uma estimativa “grosseira” da exatidão ou da precisão do método.
- Quando amostras “cegas” são utilizadas, rotineiramente, em programas de controle da qualidade.
- Quando está sendo avaliada somente a variação na exatidão e na precisão de um método em relação a um parâmetro (analista, tempo, etc.).



Disponibilidade e custo do MRC

(ABNT ISO GUIA 33:2002)

O Uso de Materiais de Referência Certificados



Usuário: A Escolha do MRC

⇒ O usuário deve ter estabelecido **quais as propriedades** do MRC são relevantes para o seu processo de medição.

⇒ Algumas **características do MRC** são **imprescindíveis** de serem avaliadas.

(ABNT ISO GUIA 33:2002 – Item 6.3.1)

Características do MRC

✓ **Nível**

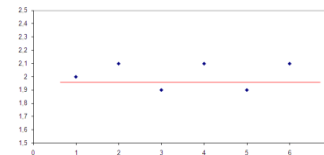
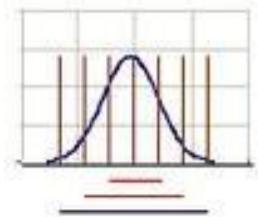
✓ **Matriz**

✓ **Forma**

✓ **Quantidade**

✓ **Estabilidade**

✓ **Incerteza**



(ABNT ISO GUIA 33:2002 – Item 6.3.1)

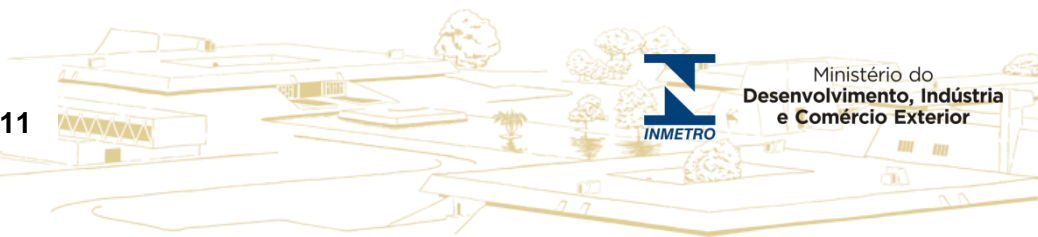
Incerteza do MRC

⇒ Recomenda-se ao usuário não utilizar um MRC de incerteza maior do que o permitido pela finalidade pretendida.

⇒ Por exemplo, avaliação da precisão e exatidão:

- ✓ Limites legais;
- ✓ Esquemas de credenciamento;
- ✓ Limites impostos pelo usuário;
- ✓ A partir de experiências anteriores no processo de medição.

(ABNT ISO GUIA 33:2002)



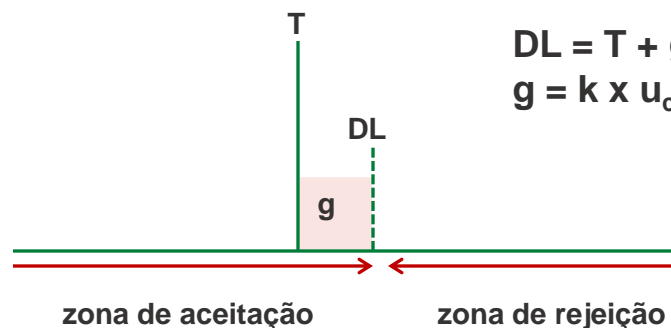
Incerteza do MRC (exemplo)

WADA Technical Document – TD2010DL : Decision Limits for the confirmatory quantification of threshold substances.

Threshold substance	Threshold (T)	$u_{c \text{ máx}}$		Decision Limit (DL)
		Absolute	Relative (%)	
Morphine	1.0 $\mu\text{g/mL}$	0.1 $\mu\text{g/mL}$	10	1.2 $\mu\text{g/mL}$

Determinado a partir de resultados de esquemas de CQ externo

Uso de MRC: A incerteza do valor de referência (MRC) deve respeitar esse limite.

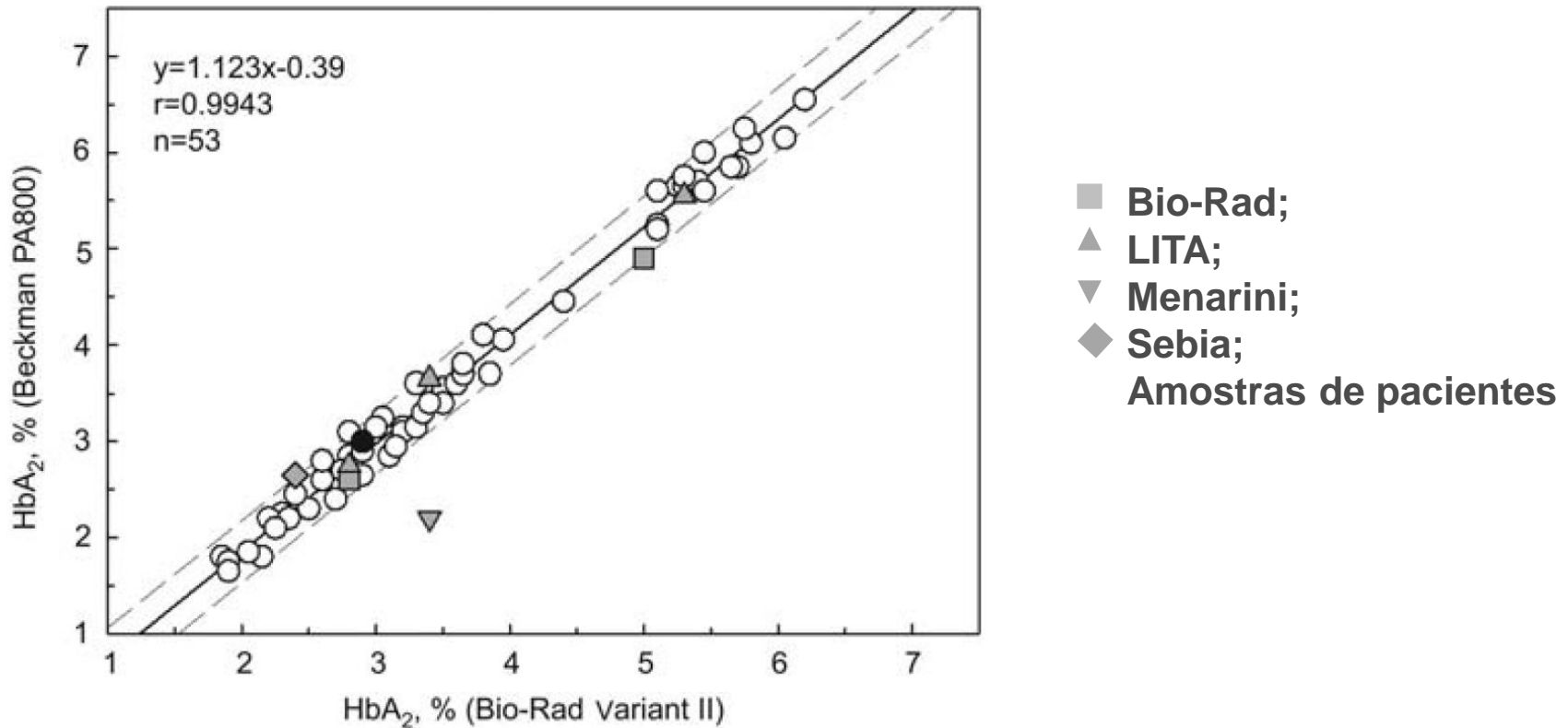


$$DL = T + g$$

$$g = k \times u_{c \text{ máx}}, k=1.645$$



Comutatividade do MRC



O usuário deve garantir que:

➤ Os MRC sejam efetivamente certificados para o elemento de interesse, e que o valor não seja meramente indicativo ⇒ **análise crítica do certificado;**



➤ Os MRC apresentem o **procedimento de certificação com um nível de confiabilidade metrológica apropriado** e que estejam suficientemente documentados. Qualquer rastreabilidade definida apenas por princípio, mas sem a avaliação da incerteza, não constitui uma rastreabilidade apropriadamente demonstrada.

(ABNT ISO GUIA 32:2000 – Item 6)

Avaliação de um processo de medição

- **Um laboratório** : verificação da **precisão** e **exatidão**, por uma razão em particular ou em qualquer momento.
- **Programa interlaboratorial** : avaliar o desempenho de um método de medição ou de laboratórios em uma rodada de Ensaio de Proficiência.

(ABNT ISO GUIA 33:2002)

Avaliação de um processo de medição

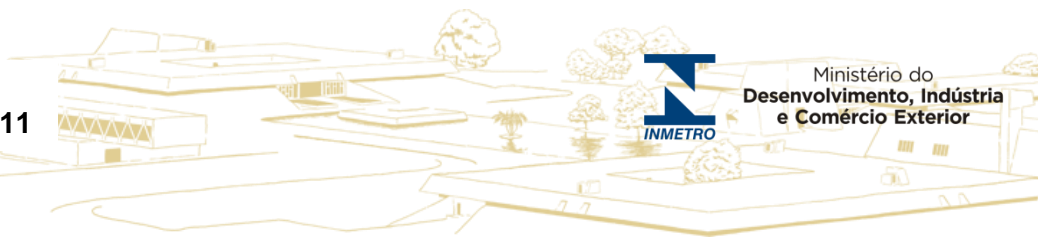
(DOC-CGCRE-008 – documento orientativo sobre validação de métodos analíticos)

8.2.6 Tendência/Recuperação

Avaliação	Uso de materiais de referência certificados (MRC)
	Participação em comparações interlaboratoriais
	Realização de ensaios de recuperação.

✓ Sempre que possível, os materiais de referência certificados (MRC) devem ser utilizados no processo de validação de um método de ensaio.

✓ É muito importante, portanto, que o fornecimento desses MRC seja realizado por organismos reconhecidos e confiáveis, como por exemplo: INMETRO, NIST, LGC, etc.



Avaliação de um processo de medição

(DOC-CGCRE-008 – documento orientativo sobre validação de métodos analíticos)

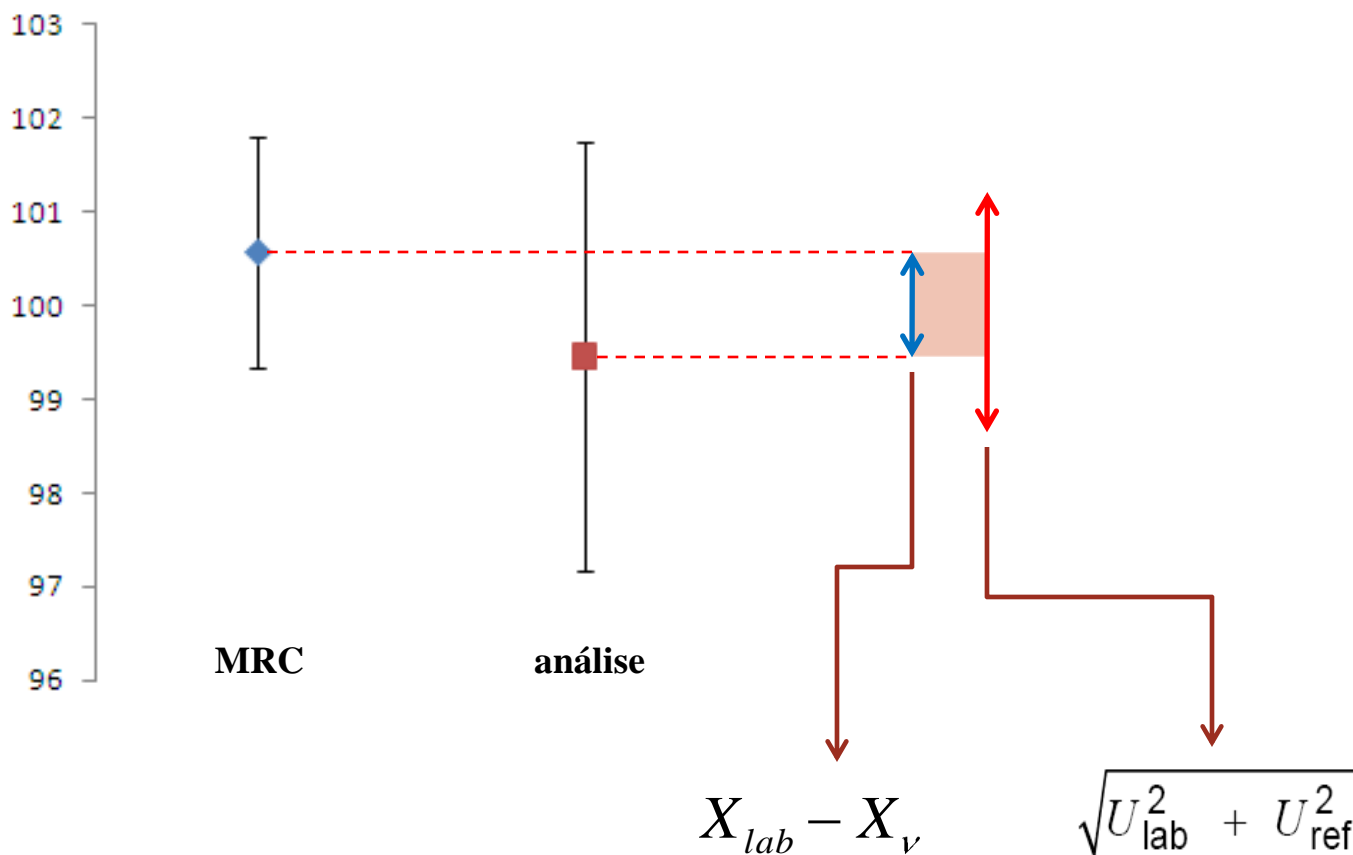
8.2.6.1 Materiais de referência certificados: comparação com o valor certificado do MRC.

Erro relativo	$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \cdot 100$
Índice z	$z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{s}$
Erro normalizado	$E_n = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$

Considera a incerteza (U_{ref}) do valor certificado



Avaliação de um processo de medição



Como avaliar o resultado de medição de um MRC?

Application Note 1



Comparação do resultado de uma medição com o valor certificado

Janeiro de 2010

Autor: Thomas Linsinger
Comissão Europeia – Centro Comum de
Investigação
Instituto de Materiais e Medições de Referência
(IRMM)
Retieseweg 111, 2440 Geel, Bélgica
Email: thomas.linsinger@ec.europa.eu
www.erm-crm.org

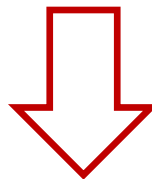
É explicada a comparação, com o valor certificado, do resultado de uma medição efectuada a um material de referência certificado. O método compara a diferença entre o valor certificado e o valor medido com a incerteza associada – a incerteza combinada dos valores certificado e medido. São dadas orientações para a determinação das incertezas-padrão dos valores certificados e de incertezas-padrão de resultados de medições.

Avaliação de um processo de medição

(ISO 13528: Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons)

5.3.1 Uso de Valores certificados de Materiais de Referência, como valores designados em rodadas de Ensaio de Proficiência (EP):

5.3.2 Quando um MRC é usado, então a incerteza do valor designado será a incerteza fornecida no certificado.



Limitação: alto custo para fornecer MRC todos os participantes.

(ISO 13528: 2005)

Seleção de MRC



- **Catálogos dos produtores** ⇒

Inst. Nac. de Metrologia e Instituições acreditadas

(ABNT ISO GUIA 32:2000 – Item 6)

- **COMAR: www.comar.bam.de** (ABNT ISO GUIA 32:2000 – Item 6)

➤ **Inmetro: Cgcre** ⇒ programa piloto para acreditação de produtores de MR: Início em junho de 2009 (5 instituições foram acreditadas).

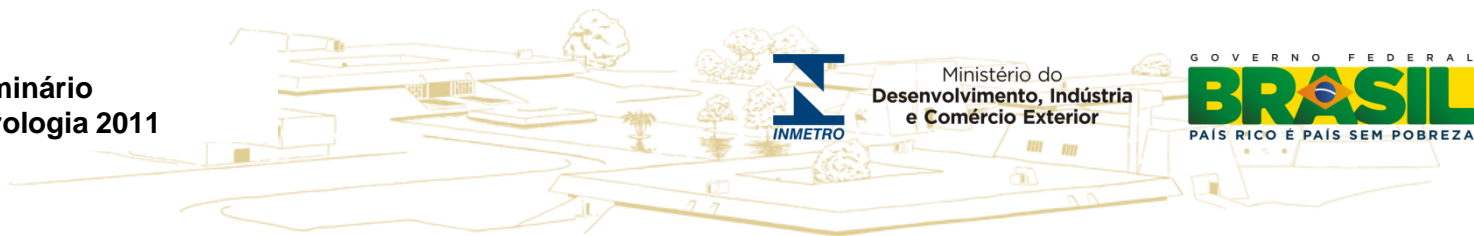


**O uso de
materiais de
referência!!!**



ou





Obrigado pela atenção!!!

Fernando Gustavo Marques Violante

INMETRO/DIMCI/DQUIM/LABOR

fmviolante@inmetro.gov.br
(21) 2679-9069