



Coordenação Geral de Acreditação

**ORIENTAÇÕES PARA A SELEÇÃO E USO
DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA COM FOCO
EM ENSAIOS QUÍMICOS**

Documento de caráter orientativo

DOQ-CGCRE-016

Revisão: 03 – JUN 2019

SUMÁRIO

| | |
|----|--|
| 1 | Objetivo |
| 2 | Campo de Aplicação |
| 3 | Responsabilidade |
| 4 | Documentos de Referência |
| 5 | Siglas |
| 6 | Histórico das Revisões |
| 7 | Definições |
| 8 | Considerações Gerais |
| 9 | Tipos de Materiais de Referência |
| 10 | Estabelecendo a Rastreabilidade Metrológica |
| 11 | Informações Sobre Materiais de Referência e Produtores de Material de Referência |
| 12 | Uso dos Materiais de Referência |
| 13 | Seleção de Material de Referência |
| 14 | Avaliação da Adequação dos Materiais de Referência Certificados |
| 15 | Materiais de Controle da Qualidade |
| 16 | Principais Publicações sobre Materiais de Referência |
| | ANEXO - Exemplos de Seleção e Uso de MR |

1 OBJETIVO

O objetivo deste documento é prover aos laboratórios de ensaios químicos e calibração um guia conciso para facilitar a seleção e uso de materiais de referência, com base, principalmente, nas definições utilizadas no ISO Guide 33.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento se aplica à Dicla, aos laboratórios acreditados e postulantes à acreditação e aos avaliadores e especialistas que atuam nos processos de acreditação de laboratórios.

3 RESPONSABILIDADE

A responsabilidade pela revisão deste documento é da Dicla.

4 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

| | |
|------------------------|---|
| ABNT ISO Guia 30 | Materiais de referência – Termos e definições selecionados |
| ABNT NBR ISO 17034 | Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. |
| ABNT NBR ISO/IEC 17025 | Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. |
| ILAC P10:01/2013 | ILAC Policy on Traceability of Measurement Results. |
| ISO Guide 33 | Reference Materials - Good practice in using reference materials. |
| ISO Guide 35 | Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability |
| ISO Guide 80 | Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs). |

- NIT-Dicla-030 Rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL.
- VIM Conceitos fundamentais e gerais e termos associados – VIM 2012, Inmetro, 2012
- S. L. R. ELLISON, A. WILLIAMS (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd edition, (2012). Available from www.eurachem.org.
- Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão da incerteza de medição. GUM 2008 – 1ª Edição Brasileira da 1ª Edição do BIPM de 2008, Inmetro, 2012.
- B. BROOKMAN, R. WALKER, Guidelines for the In-House Production of Reference Materials, March 1997, LGC Report, UK
- P. DE BIÈVRE et al., Accred. Qual. Assur., 1996, 1, 3-13.
- X. R. PAN, Metrologia, 1997, 34, 35-39.
- S. D. RASBERRY, C. L. MONTI, Worldwide Production of CRMs: 1996 Status Report, NIST Report Feb 1996.
- S. L. R. ELLISON, A. WILLIAMS, Measurement Uncertainty: The Key to the Use of Recovery Factors, pp 30-37, The Use of Recovery Factors in Trace Analysis, Ed M Parkany, RSC, 1996
- P. DE BIÈVRE, R. DYBKAER, A. FAJGELJ, D. B. HIBBERT, Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, 10, 1873-1935, 2011.
- Eurachem/CITAC Guide – Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003.
- BIPM/CCQM – Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology. <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/>
- Eurachem/CITAC Guide – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, S. L. R. Ellison and A. Williams (editors), 3rd. edition, 2012.

5 SIGLAS

| | |
|---------|--|
| BIPM | <i>Bureau</i> Internacional de Pesos e Medidas |
| BPL | Boas Práticas de Laboratório |
| CCQM | Comitê Consultivo para Quantidade de Substância – Metrologia em Química e Biologia |
| CIPM | Comitê Internacional de Pesos e Medidas |
| CITAC | Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry |
| Cgcre | Coordenação Geral de Acreditação |
| Dicla | Divisão de Acreditação de Laboratórios |
| ILAC | International Laboratory Accreditation Cooperation |
| Inmetro | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia |
| MR | Material de Referência |
| MRC | Material de Referência Certificado |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| OAC | Organismos de Avaliação da Conformidade |
| SI | Sistema Internacional de Unidades |

6 HISTÓRICO DAS REVISÕES

| Revisão | Data | Itens revisados |
|---------|----------|---|
| 2 | FEV/2010 | - Foi substituída a “Marca Institucional” do Inmetro pela “Marca da Acreditação” no cabeçalho de todas as páginas e foi retirada a “Marca da Acreditação”, com a frase a ela vinculada, no rodapé da primeira página. |
| 3 | JUN/2019 | - O documento foi totalmente revisado para adequação ao ISO Guide 33:2015 e ABNT ISO Guia 30:2016. |

7 DEFINIÇÕES

7.1 Calibração – VIM

Operação que estabelece, sob condições especificadas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidas por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção de um resultado de medição a partir duma indicação.

7.2 MR – Material de Referência – ABNT ISO Guia 30

Material suficientemente homogêneo e estável com relação a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido como sendo adequado para o seu uso pretendido em um processo de medição.

7.3 MRC – Material de Referência Certificado – ABNT ISO Guia 30

Material de referência (MR) caracterizado por um procedimento metrologicamente válido para uma ou mais propriedades especificadas, acompanhado de um certificado que fornece o valor de propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica.

7.4 Método de Medição Primário ou Procedimento de Medição Primário – VIM

Procedimento de medição de referência utilizado para obter um resultado de medição sem relação com um padrão duma grandeza de mesma natureza.

7.5 Método de Referência ou Procedimento de referência – ABNT ISO Guia 30

Método de medição que tem demonstrado veracidade e precisão adequadas para o uso pretendido e que foi oficialmente definido como método de referência por um organismo competente.

7.6 Valor de Propriedade – ABNT ISO Guia 30

<de um material de referência (MR)> Valor correspondente a uma quantidade representando uma propriedade física, química ou biológica de um MR.

7.7 Valor Certificado – ABNT ISO Guia 30

Valor atribuído a uma propriedade de um material de referência (MR) acompanhado de declaração de incerteza e rastreabilidade metrológica, identificado como tal no certificado do MR.

7.8 Valor Indicativo – ABNT ISO Guia 30

Valor de uma quantidade ou propriedade de um material de referência, que é provido apenas para informação.

7.9 Calibrante – ABNT ISO Guia 30

Material de referência usado para calibração de equipamentos ou procedimento de medição.

7.10 Material de Controle da Qualidade – ABNT ISO Guia 30

Material de referência usado para controle da qualidade de uma medição.

7.11 Rastreabilidade Metrológica – VIM

Propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição.

7.12 Incerteza de Medição – VIM

Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas.

7.13 Validação – VIM

Verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido.

7.14 Mensurando – VIM

Grandeza que se pretende medir.

7.15 Curva de Calibração – VIM

Expressão da relação entre uma indicação e o valor medido correspondente.

7.16 Verificação – VIM

Fornecimento de evidência objetiva de que um dado item satisfaz requisitos especificados.

8 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Segundo a definição do Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados - VIM, a rastreabilidade metrológica é a propriedade dum resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência por meio duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição, ou seja, é uma propriedade que visa a confiabilidade de resultados de calibrações e ensaios, garantindo respostas compatíveis em qualquer lugar do mundo, o que tem um papel de grande importância no estabelecimento das relações comerciais.

Para confirmar a rastreabilidade metrológica, é necessário demonstrar o atendimento a vários requisitos: uma cadeia de rastreabilidade ininterrupta a um padrão internacional ou a um padrão nacional de referência; uma incerteza de medição documentada, um procedimento de medição documentado, uma competência técnica reconhecida, a rastreabilidade metrológica ao SI, e a definição de intervalos entre calibrações.

A cadeia de rastreabilidade metrológica ao SI não é um problema para padrões físicos, bastante estabelecidos. Tais padrões são utilizados amplamente nos serviços de calibração. Para padrões químicos e biológicos, o modo mais comum de se obter a rastreabilidade metrológica é por meio do uso de Materiais de Referência Certificados (MRC). Todavia, ainda há uma grande carência na quantidade disponível desses materiais nos mercados nacional e internacional, o que dificulta assegurar a rastreabilidade metrológica para ensaios dessas áreas.

Mesmo o *Bureau* Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), não dispunha, até pouco tempo, de um comitê para a área de biologia. Hoje, essa área é abrangida no CCQM - *Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology*.

A *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC) é uma cooperação internacional de Organismos de Acreditação de laboratórios e de inspeção que fornece as regras internacionais para acreditação de Organismos de Avaliação da Conformidade (OAC). Para o desenvolvimento adequado das normas de Acreditação e visando garantir a confiança nos resultados dos laboratórios acreditados, assim como a aceitação mútua dos resultados entre os países membros do acordo de reconhecimento mútuo. A rastreabilidade metrológica dos resultados de medição é um elemento chave para o qual é necessária uma política harmonizada para que o mercado tenha confiança nos resultados dos ensaios e calibrações. Para isso, a ILAC desenvolveu várias políticas, que devem ser atendidas pelos OAC Acreditados ou em fase de Acreditação. Dentre essas políticas, temos a política de rastreabilidade, descrita no documento ILAC P10:01/2013 - *ILAC Policy on Traceability of Measurement Results*, que tem o objetivo de harmonizar as formas de avaliação da rastreabilidade metrológica pelos OAC que tenham interesse em participar de um processo de acreditação e que reconhece o uso dos MRC como modo de assegurar a rastreabilidade metrológica, quando não é possível obter tal rastreabilidade a padrões físicos.

Por sua vez, a Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre) tem uma política de rastreabilidade – o documento NIT-Dicla-030 – Rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Nesse documento, há um item que lista as organizações cujos MRC reconhecidamente asseguram a rastreabilidade metrológica.

Com isso, a Cgcre descreve alguns requisitos a serem cumpridos pelos laboratórios que buscam acreditação no Brasil, segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, na sua política de rastreabilidade, no documento NIT-Dicla-030. O documento ainda trata de um ponto importante, que é o caso de não haver MRC para o ensaio pretendido disponível tanto no Brasil quanto no exterior. Nesse caso, o usuário pode utilizar um material de referência (MR), desde que comprove a falta de tal MRC e tenha o cuidado de tratar tal material como um insumo crítico, conforme os critérios estabelecidos na NBR ISO/IEC 17025.

O uso de materiais similares ou com matrizes diferentes, utilizados para a obtenção da rastreabilidade é um fator importante a ser considerado na escolha de MR/MRC. Entretanto, esse assunto não é discutido na política da Cgcre. Cabe ao OAC, estudar de modo adequado os ensaios que realiza e se certificar que o uso de tais materiais é apropriado para sua finalidade.

Outra possibilidade, quando não há um MRC disponível, é o uso de um MR produzido pelo próprio usuário, conhecida como produção de MR *in-house*. Nesse caso, a rastreabilidade metrológica não será atendida, mas para um controle interno, o OAC poderá utilizar esse MR, desde que atenda condições como um estudo para garantir a estabilidade do material. Tais informações, que não estão descritas na política de rastreabilidade, podem ser encontradas no *ISO Guide 80 - Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)*. É recomendado aos OAC que consultem esse guia no caso de optarem pelo MR *in-house*. Partindo desse conhecimento inicial, este documento orientativo visa contribuir para o entendimento do uso dos MR/MRC com foco nos ensaios químicos, lembrando que a responsabilidade pelo uso e seleção corretos dos MR/MRC é do usuário, e está intrinsecamente relacionado com o conhecimento profundo dos ensaios que realiza.

9 TIPOS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Os tipos de materiais de referência comumente encontrados são os seguintes:

- a) **Substâncias puras e padrões primários.** São caracterizados para pureza química e/ou traços de impureza.
- b) **Soluções padrão e misturas gasosas.** São frequentemente preparadas gravimetricamente a partir de substâncias puras e usadas para fins de calibração.
- c) **Materiais de referência de matrizes.** São caracterizados para a composição de componentes químicos principais, secundários ou elementos-traço. Tais materiais podem ser preparados a partir de matrizes contendo os componentes de interesse, ou pela preparação de misturas sintéticas.
- d) **Materiais de referência físico-químicos.** São caracterizados para propriedades como, por exemplo, ponto de fusão, octanagem, ponto de fulgor, dureza, viscosidade, e densidade óptica.
- e) **Objetos ou artefatos de referência.** São caracterizados para propriedades funcionais tais como sabor, odor, etc. Esse tipo também inclui espécimes microscópicos caracterizados para propriedades que abrangem desde tipo de fibra a espécimes microbiológicos.

NOTA: A seleção de um MRC ou algum outro tipo de MR para uma finalidade específica depende de muitos fatores, incluindo a aplicação específica e a disponibilidade.

10 ESTABELECENDO A RASTREABILIDADE METROLÓGICA

- a) Geralmente, o objetivo principal das medições químicas é determinar a quantidade de componentes de interesse e não a composição total da amostra, que, entretanto, quase sempre irá permanecer desconhecida, e por isso o ambiente global sob o qual as medições ocorrem não pode ser nem definido e nem controlado.
- b) Muitos resultados de medições químicas são rastreáveis a um padrão ou a métodos de referência. Em outros casos, os resultados das medições podem ser considerados rastreáveis ao valor certificado em um MRC na forma de uma substância pura ou de um material de referência da matriz em que a concentração do analito foi certificada.
- c) A rastreabilidade em química e em biologia é frequentemente obtida usando-se MRC e procedimentos de referência.
- d) Procedimentos de referência são procedimentos de ensaio, medição ou análise amplamente caracterizados e provados estarem sob controle adequado para:
 - I. controle da qualidade de outros procedimentos comparáveis;
 - II. caracterização de materiais de referência incluindo padrões de referência; ou
 - III. determinação de valores de referência.
- e) Os procedimentos de referência são utilizados para:
 - I. validar outros procedimentos ou testes de medição, usados em uma tarefa similar, e estimar a incerteza de medição.
 - II. determinar valores de referência das propriedades de materiais, ou valores de referência que são incorporados por um material de referência ou padrão de referência.

NOTA O usuário final pode obter a rastreabilidade diretamente de um Instituto Nacional de Metrologia (INM) ou de um laboratório acreditado. Em função de acordos de reconhecimento mútuos, a rastreabilidade reconhecida internacionalmente pode ser obtida de laboratórios de outros países, isto é, fora do próprio país do usuário.

10.1 Rastreabilidade metrológica

Os tópicos a seguir fornecem meios para o estabelecimento de rastreabilidade metrológica e pressupõe que a medição será feita em um laboratório o qual está operando sob uma Norma de acreditação para um escopo específico, ou no mínimo, com procedimentos validados. O Guia *Traceability in Chemical Measurement* da Eurachem/CITAC fornece um procedimento para estabelecimento de rastreabilidade metrológica, considerando:

- I. a definição de mensurando.
- II. o uso pretendido.
- III. a meta da incerteza de medição.

Deve-se incluir uma definição clara do conceito específico sobre a grandeza a ser medida, o sistema, os componentes relevantes e a grandeza, fornecendo-se um modelo de medição ou função de medição e uma descrição do sistema de medição assim como o procedimento de medição e se alguma correção foi realizada. O alvo da incerteza de medição irá influenciar o rigor da cadeia de rastreabilidade metrológica. A incerteza de medição do usuário final será maior do que aquela associada ao calibrante (MRC) utilizado com o fim de estabelecer a rastreabilidade metrológica.

a) Seleção de referências metrológicas

O estabelecimento de rastreabilidade metrológica pode somente ser realizado por meio de uma referência metrológica existente e documentada.

b) Seleção de hierarquia de calibração

A hierarquia de calibração é fixada, tornando-se disponível em evidência documental a seleção do calibrante (MRC) de trabalho do usuário final. Deve ser dada atenção à calibração e rastreabilidade metrológica dos resultados de medição das grandezas de entrada no modelo de medição e as grandezas de influência, incluindo aquelas medidas por equipamentos acessórios tais como balanças, termômetros e equipamentos volumétricos.

c) Seleção ou desenvolvimento de procedimentos de medição adequadamente validados

O analista deve empreender verificação apropriada para saber se um “procedimento de medição padrão” previamente validado pode ser implantado e validado no laboratório ou, para os procedimentos desenvolvidos no laboratório, demonstrar, por meio de validação, que estes são adequados ao uso pretendido.

d) Aquisição e verificação do calibrante (MRC)

O calibrante deve ser armazenado nas condições descritas no certificado. Se o usuário for responsável pelo transporte, este deve ser realizado nas condições estabelecidas pelo produtor do calibrante (MRC). Se aplicável, o certificado do MRC deve fornecer informações sobre a comutatividade do material e ainda, necessariamente ter rastreabilidade metrológica documentada do seu valor de propriedade da grandeza e incerteza de medição associada.

e) Sistema de medição do usuário final ou amostra para obter resultado de medição, incluindo incerteza de medição, base da planilha de incerteza associada.

f) Documentação de rastreabilidade metrológica

Este item requer evidência prontamente disponível, por exemplo: certificados, declarações, etc. de rastreabilidade metrológica para todos os calibrantes utilizados e certificados de calibração para os equipamentos.

g) Relatar a rastreabilidade metrológica com o valor da grandeza medida e incerteza de medição associada.

NOTA: A documentação de rastreabilidade metrológica do resultado de medição é essencial, porque fundamenta a confiabilidade do resultado de medição demonstrando como se chegou ao resultado por meio de uso de calibrante e procedimentos de medição, identifica a referência metrológica necessária para alcançar a comparabilidade metrológica dos resultados de medição para grandezas de mesma espécie, e apresenta os elementos necessários ao cálculo da incerteza final de medição na planilha de incerteza do valor da grandeza medida.

11 INFORMAÇÕES SOBRE MATERIAIS DE REFERÊNCIA E PRODUTORES DE MATERIAL DE REFERÊNCIA

A seguir, estão relacionados os principais endereços eletrônicos de materiais de referência e/ou produtores de materiais de referência:

11.1 Materiais de Referência

a) Materiais de referência disponíveis em âmbito internacional:
<https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/COMAR/comar.html>

NOTA: COMAR é um banco de dados no qual materiais de referência (MR) podem ser consultados considerando, dentre outros, o país de origem, o produtor, suas propriedades físicas, composição, forma, etc. Vale ressaltar que os produtores são responsáveis por inserir as informações do MR ampliando o banco de dados, dessa forma, nem todos os materiais disponíveis são certificados de acordo com os requisitos da ISO 17034.

b) Materiais de referência produzidos pelos Institutos Nacionais de Metrologia signatários do Acordo do CIPM:
<http://kcdb.bipm.org>

c) Materiais de referência produzidos pelo Inmetro:
<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc.asp>

11.2 Produtores de Materiais de Referência

a) Produtores de materiais de referência acreditados pela Cgcre:
http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/acre_prod_mr.asp

b) Produtores de materiais de referência acreditados por outros Organismos de Acreditação: Esses PMR podem ser acessados nos próprios portais desses organismos de acreditação ou pelo endereço eletrônico de organismos de acreditação signatários da ILAC:
<http://ilac.org/signatory-search/>

NOTA 1: Esse endereço eletrônico irá remeter ao portal do Organismo de Acreditação conforme critérios de busca disponibilizados. Para encontrar o Produtor de Material de Referência acreditado pelo Organismo de Acreditação, deve ser feita a pesquisa no portal do Organismo de Acreditação desejado.

NOTA 2: É importante ressaltar que ao fazer a aquisição de um dado material de referência, o laboratório deve considerar o uso pretendido do referido material, o escopo do Produtor de Material de Referência, assim como os requisitos de rastreabilidade definidos pelo Organismo Acreditador (NIT-Dicla-030).

c) Adicionalmente, os materiais de referência podem ser encontrados em várias bases de dados na internet, como por exemplo:

BIPM (*Bureau* Internacional de Pesos e Medidas):

- i. MRC de laboratórios de análises clínicas: <http://www.bipm.org/jctlm/>

- ii. Demais MRC: <http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?reset=1&met=QM>

Alguns Institutos Nacionais de Metrologia:

- iii. Brasil - INMETRO: http://inmetro.gov.br/credenciamento/acre_prod_mr.asp
- iv. Japão – NMIJ: <https://www.nmij.jp/english/info/center/#m3>
- v. USA – NIST: <https://www.nist.gov/srm>

Outros endereços eletrônicos:

- I. EPTIS - Sistema de informação mundial para ensaios de proficiência: <http://www.eptis.bam.de>
- II. Eurachem – Instituição europeia tendo como foco a química analítica: <http://www.eurachem.org/>

12 USO DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

12.1 Calibração

É necessário o uso de MRC para calibração. Para isso, os MRC devem ser adequados para calibrar equipamentos em termos de:

- i. forma física;
- ii. adequação da(s) propriedade(s) certificada(s);
- iii. intervalo de valores e sua relevância para o intervalo de medição; e
- iv. adequação, ou seja, apresentar o mesmo comportamento que amostras de rotina nos procedimentos analíticos em que forem empregados (comutatividade).

12.1.1 Pode ser necessária a utilização de um conjunto de MRC para a calibração do equipamento, em particular, se houver um desvio do comportamento do instrumento de leitura proporcional ao valor de propriedade.

12.1.2 A incerteza associada ao valor de propriedade deve ser usada na avaliação da incerteza de medição devido à calibração. Para esse objetivo, a lei da propagação da incerteza pode ser usada, assim como qualquer outro mecanismo de propagação de distribuição de probabilidades ou de incertezas.

NOTA: Se a regressão da curva for realizada por Mínimos Quadrados Ordinários, a variabilidade do eixo x, a concentração (MRC), é desprezível em relação à variabilidade do eixo y, o sinal.

12.1.3 O uso de um MRC na calibração de um equipamento é um modo conveniente de estabelecer a rastreabilidade metrológica para a função calibração obtida com esse equipamento. Geralmente o(s) valor(es) de propriedade do MRC é(são) utilizado(s) no modelo de calibração.

12.1.4 Em alguns casos, um MRC relevante está disponível somente como substância pura, enquanto que o método de calibração necessita outra forma física. Neste caso, o valor assim obtido durante a preparação do calibrante e sua incerteza associada deve ser usado no processo de medição.

12.1.5 Quando se calibrar equipamentos com MRC, no mínimo, a calibração deve ser verificada com um adequado material de controle da qualidade, um calibrante previamente utilizado, ou por algum outro meio, demonstrando que a última calibração está em concordância com calibrações anteriores.

NOTA: A verificação da consistência de calibrações pode estar combinada com outras medidas de confiança na qualidade, assegurando a validade dos resultados de medição.

12.1.6 Modelos de Calibração

O uso de MRC para fins de calibração objetiva o estabelecimento da rastreabilidade metrológica e a avaliação da incerteza de medição. O valor atribuído para a propriedade de interesse é introduzido no cálculo do valor atribuído da(s) amostra(s) medida(s).

Há três modos comumente usados para incorporar o valor do MRC nos cálculos:

- I. calibração de um único ponto,
- II. calibração em 2 pontos,
- III. calibração em múltiplos pontos.

12.1.6.1 A calibração em um único ponto é o método mais simples. Um calibrante (um MRC) é usado para calibrar o equipamento de medição, que é então usado para atribuir valor(es) para a(s) amostra(s) medida(s).

12.1.6.2 O modo de calibração em 2 pontos requer dois calibrantes, um com o valor de propriedade maior que o(s) valor(es) da(s) amostra(s) e outro com um valor de propriedade menor do que esse(s) valor(es). Por meio de uma interpolação linear entre os dois calibrantes, os valores são atribuídos a outras amostras.

12.1.6.3 A calibração em múltiplos pontos é amplamente utilizada, em particular na química analítica, para realizar a calibração de equipamentos de medição. A medição é realizada com um conjunto de calibrantes (MRC), e, com base nos resultados de medição, utiliza-se uma regressão linear para estabelecer uma relação entre a resposta e a grandeza a ser medida.

12.2 Atribuição de valores a outros materiais

12.2.1 Particularmente, em calibração de instrumento, os MRC são geralmente utilizados para preparar outros MR por meio de mistura, diluição ou por outro método. O valor ou valores de propriedade do novo MR são em parte baseados no valor ou valores de propriedade do MRC usado na preparação. Essas aplicações são cobertas pelo título genérico “atribuindo valores a outros materiais”. Os métodos de preparação incluem a gravimetria e a volumetria.

12.2.2 Essa aplicação de um MRC é bastante usada. De fato, muitas das calibrações realizadas em química analítica são baseadas nessa função do MRC. Materiais puros são frequentemente usados na preparação de misturas ou soluções que são por sua vez usadas na calibração de equipamentos. Algumas vezes, essas misturas ou soluções são diluídas ainda mais antes de serem usadas. A concentração, fração mássica ou outra medida da composição pode ser calculada tomando como base dados de pureza e de preparação.

12.2.3 Se o equipamento usado no processo de preparação for calibrado apropriadamente e as condições ambientais monitoradas, é possível obter valores de propriedade metrologicamente rastreáveis ao SI.

NOTA 1: As condições ambientais podem exercer uma função crucial para a exatidão em gravimetria. Particularmente quando se pesam objetos volumosos, tais como cilindros de gás, o empuxo do ar pode ter uma função importante. A necessidade de se controlar as condições ambientais depende a rigor da avaliação da incerteza e do desejável nível de exatidão.

NOTA 2: As medições de concentração são, entre outras, dependentes da temperatura. Esses efeitos podem ser pequenos tendo em vista outros componentes de incerteza em um laboratório da área, porém não são quando se leva em conta outras fontes de incerteza em um processo volumétrico.

12.2.4 É recomendada a verificação da consistência dos valores atribuídos a esses calibrantes. Tais verificações podem ser efetuadas:

- a) comparando-se um novo calibrante com um calibrante antigo e validado,
- b) avaliando-se o efeito de se usar um novo calibrante como parte de controle de qualidade, por exemplo, pela medição de um material para controle de qualidade.

12.2.5 A comparação de um novo calibrante com um antigo e validado é necessária se a calibração tem um impacto importante no desempenho global do procedimento de medição. O valor calculado proveniente da preparação de um novo calibrante (x_{prep}) deve ser comparado com aquele, usando-se o calibrante antigo (x_{med}). O calibrante antigo e validado é usado para calibrar o instrumento usado na comparação. O novo calibrante é validado se

$$|x_{prep} - x_{med}| \leq k \sqrt{u_{prep}^2 + u_{med}^2} \quad (1)$$

onde k designa o fator de abrangência para uma determinada probabilidade de abrangência. Para muitos casos, $k = 2$, relativo a uma probabilidade de abrangência de 95,45%, é apropriado (veja ISO/IEC Guide 98 – 3:2008, item 7 para informação adicional sobre fatores de abrangência).

Em vez de aplicar o critério acima, o novo calibrante também pode ser considerado validado se a diferença absoluta observada ($x_{prep} - x_{med}$) for pequena comparada com a incerteza requerida pela medição ou método testado.

12.3 Materiais Puros

12.3.1 Os materiais puros têm uma função crucial no estabelecimento de rastreabilidade metrológica em muitas áreas de medição, particularmente, porém não limitado, à área química.

NOTA: “Puro” é um conceito idealizado, assim como são os de homogêneo ou estável, porque, na realidade, nenhum material é puro em um sentido absoluto.

12.3.2 Para medições de composição, os materiais puros geralmente formam a base do que é denominado de “cadeia de rastreabilidade”, i. e., é o primeiro elo entre o material puro e as medições de composição da substância em questão. Qualquer material usado para este propósito pode ter sido caracterizado para impurezas, e essas podem ser identificadas e quantificadas como relevantes para o uso pretendido.

12.3.3 Exemplos:

- a) Nitrogênio (teor 6.0) geralmente contém um teor desprezível em nmol/mol de benzeno. Essa impureza não é muito relevante quando se produz uma mistura de gás natural sintético (em que a fração de quantidade de substância de nitrogênio está geralmente entre 0,5 cmol/mol e 20 cmol/mol, e que o benzeno, no total, na faixa de 1 μ mol/mol a 10 μ mol/mol), porém será fortemente relevante quando se produz padrões de qualidade do ar (em que a fração alvo da quantidade de benzeno é de 5 nmol/mol a 50 nmol/mol).
- b) A presença de impurezas em materiais usados para os pontos fixos na escala de temperatura gera desvios devido a, por exemplo, redução do ponto de congelamento.

Muitos reagentes e outros materiais puros contém dados a respeito de impureza. Essa informação é somente útil em um contexto metrológico se ela especifica:

- as unidades de medição (por exemplo, mol/mol se expressas como frações de quantidade de substância); e
 - as incertezas associadas aos valores atribuídos.
-

- c) Para um laboratório de análise que determina traços de contaminantes em solo, geralmente é suficiente comparar um calibrante preparado com o novo reagente químico puro com um calibrante antigo, do qual foi estabelecido não haver desvios significativos. Tal propriedade estabelecida pode ser obtida, por exemplo, de análises repetidas de um material de controle da qualidade, material para ensaios de proficiência ou usando-se um MRC.
- d) Convém que um produtor de calibrantes para laboratórios de ensaio forneça dados de composição rastreáveis metrologicamente e, portanto, realize uma identificação adequada e quantificação das impurezas dos materiais puros (incluindo a matriz).
- e) A análise de pureza não é limitada a materiais puros sendo dissolvidos, diluídos ou de outro modo preparados adequadamente para a medição da composição química. O solvente, a matriz gasosa, etc., também podem ser usados em análise de pureza, porque podem conter quantidades detectáveis de impurezas que podem ter impacto nos resultados de medição.
- f) Em medição e ensaio, tal análise de pureza pode ser conduzida como uma verificação do branco do reagente, *i. e.*, verificar se o nível de impurezas é suficientemente baixo para ser desprezado nas etapas subsequentes em um procedimento de medição.

12.4 Gravimetria e volumetria

12.4.1 A gravimetria e a volumetria são amplamente usadas como técnicas para preparação de calibrantes, contudo, a rastreabilidade metrológica dos valores de propriedade atribuídos aos calibrantes estará diretamente relacionada à pureza dos materiais (insumos) utilizados na preparação.

12.4.2 Os valores de propriedade de calibrantes são calculados baseados em procedimentos usados na sua preparação.

12.4.3 A incerteza associada com os valores de propriedade pode ser obtida usando a lei de propagação de incerteza ou qualquer outro mecanismo de propagação de distribuição de probabilidades ou de incertezas.

12.4.4 Muitos calibrantes não são estáveis com relação a uma ou mais propriedades ao longo do tempo. De modo a obter resultados válidos durante a calibração de um equipamento, os valores de propriedade atribuídos anteriormente para o calibrante podem ainda ser válidos dentro de suas respectivas incertezas. Pode ser necessário fazer uma verificação da estabilidade.

12.4.5 A verificação da estabilidade de calibrantes pode ser avaliada de vários modos. Alguns métodos são:

- I. realizar um teste de estabilidade;
- II. comparar resultados de medição obtidos usando-se um calibrante novo e um antigo da mesma amostra, um material para ensaios de proficiência mantido ou um material de controle da qualidade;
- III. calibrar um instrumento com um calibrante antigo e medir o novo calibrante, seguida pela comparação metrológica entre o valor medido e o valor atribuído para o calibrante;
- IV. verificar o procedimento de medição completo com um MRC independente.

NOTA: O teste de estabilidade pode ser trabalhoso, porém pode ser necessário se há alternativas. Os testes de estabilidade são detalhados no ISO Guide 35.

12.4.6 Os valores atribuídos aos calibrantes devem ser válidos durante o seu tempo de vida. Os laboratórios podem assumir tais tempos de vida a seus calibrantes para tornar desnecessária a verificação específica e confiar no bom controle de qualidade para detectar problemas com os calibrantes.

NOTA: Se os tempos de vida útil estão para ser determinados, a qualidade dos calibrantes deve ser verificada regularmente, para que seja assegurada a rastreabilidade metrológica dos resultados obtidos com esses calibrantes, particularmente se eles são usados por longos períodos de tempo.

12.5 Validação de método

12.5.1 Validação é a verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, item 3.9). Ela também é utilizada para a garantia da confiabilidade e comparabilidade de resultados de medição.

12.5.2 Para validação de método é recomendado o uso de MR e/ou MRC que atendam aos critérios descritos na política de rastreabilidade estabelecida na NIT-Dicla-030. O tipo de material, se MR ou MRC, a ser utilizado em cada parâmetro de uma validação depende do grau de criticidade desta e o DOQ-Cgcre-008 - Orientação sobre validação de métodos analíticos pode ser utilizado como auxílio para esta decisão.

12.6 Garantia da validade dos resultados

12.6.1 Os MRC e MR podem ser utilizados em procedimentos de monitoramento da validade dos resultados.

Nesses procedimentos, podem, por exemplo, ser utilizados:

- I. MR com ou sem valores atribuídos, para avaliar a precisão de medição. Cabe esclarecer que para avaliar a precisão de medição não há necessidade de utilizar MRC, sendo suficiente o uso de MR.
- II. MR que não tenham sido utilizados para prover rastreabilidade.

NOTA. Os MRC utilizados para verificação da curva de calibração ou calibração de equipamento, não podem ser os mesmos MRC utilizados para construção da curva de calibração ou calibração de equipamento.

- III. MR como itens de EP; e
- IV. MR para comparação interlaboratorial ou intralaboratorial.

12.6.2 Por outro lado, no caso de uso de MR com o objetivo de calibração ou para o controle da veracidade de medição, somente podem ser utilizados MRC com valores atribuídos que atendam aos requisitos e que assegurem a rastreabilidade metrológica, estabelecidos na NIT-Dicla-030 (itens 8.2 e 8.3). A veracidade de medição é verificada e obtida, por exemplo, na calibração de equipamentos ou na definição de curva de calibração. Cabe esclarecer que um mesmo lote de MRC não pode ser utilizado simultaneamente como calibrante na curva de calibração e para verificação da curva. Para a verificação da curva podem ser utilizados MR.

12.6.3 Quando MR forem utilizados como itens de EP ou para comparações interlaboratoriais ou intralaboratoriais:

- I. devem ter homogeneidade e estabilidade avaliadas e controladas no período de uso; e
- II. podem ser fornecidos por produtor que não atenda aos requisitos estabelecidos na NIT-Dicla-030, que asseguram a rastreabilidade (itens 8.2 e 8.3).

NOTA Pretendendo-se utilizar MR com valores atribuídos por consenso entre participantes, antes do uso, devem ser analisados criticamente, porque podem apresentar desvios em relação ao valor verdadeiro.

13 SELEÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA

13.1 Os MR e os MRC, em particular, podem ser utilizados para vários fins em um processo de medição, que inclui:

- a) Calibração;
- b) Estabelecimento da rastreabilidade metrológica;
- c) Validação do método;
- d) Atribuição de valores de propriedade a outros materiais; e
- e) Controle da qualidade.
- f) Manutenção de escalas convencionais.

13.2 A utilização de MR e MRC produzidos em conformidade com a ABNT NBR ISO 17034 e o ABNT ISO Guia 35 é recomendada, podendo ser evidenciada na documentação que acompanha o material. Quando essa evidência não for claramente identificada, o usuário deve verificar junto ao produtor outro tipo de evidência.

13.3 Nem todo MR pode ser utilizado para todos os fins. Além disso, um dado MR só pode ser utilizado para um único propósito em uma medição específica.

EXEMPLO: Um MRC de uma mistura de gás natural sintético certificada para o conteúdo de metano, etano, propano, *iso*-butano, butano, nitrogênio e dióxido de carbono pode ser utilizado para a calibração de um cromatógrafo em fase gasosa (GC). Entretanto, este MRC não pode, na mesma medição, simultaneamente, ser usado para verificar a veracidade do resultado da medição por GC. O mesmo MRC pode, contudo, ser utilizado para avaliar outros aspectos do desempenho, tais como os tempos de retenção, picos de separação e precisão.

13.4 Um resumo contendo as principais características dos materiais de referência para aplicações comuns é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais características de materiais de referência e sua relevância em aplicações comuns

| | Controle de precisão | Controle de tendência | Calibração/Escalas convencionais | Atribuição de valores para outros materiais |
|---|----------------------|-----------------------|----------------------------------|---|
| Especificação da propriedade de interesse | Requerido | Requerido | Requerido | Requerido |
| Valor da propriedade | | Requerido | Requerido | Requerido |
| Incerteza declarada | | Requerido | Requerido | Requerido |
| Nível especificado de homogeneidade | Requerido | a | a | a |
| Nível especificado de estabilidade | Requerido | a | a | a |
| Declaração de rastreabilidade metrológica | | Requerido | Requerido | Requerido |
| Instruções de uso | Requerido | Requerido | Requerido | Requerido |
| Data de validade do certificado | | Requerido | Requerido | Requerido |
| ^a Contribuição da incerteza incluída na incerteza associada ao valor de propriedade. | | | | |

13.5 Seleção de MR e MRC

13.5.1 Para o propósito deste documento, entende-se que qualquer MR ou MRC é acompanhado de, pelo menos, as seguintes informações:

- a) identificação geral do produtor ou da equipe responsável pelo documento que acompanha o MR (ficha de informação do produto) ou MRC (certificado);
- b) descrição do material, incluindo, para materiais de origem animal ou vegetal, uma declaração exata das espécies utilizadas;
- c) uso pretendido do MR ou MRC;
- d) no caso de MRC, para cada propriedade, um valor e sua incerteza expandida associada;
- e) no caso de MRC, a rastreabilidade metrológica dos valores de propriedade certificados;
- f) data de validade (ou período de validade) documento que acompanha o MR (ficha de informação do produto) ou MRC (certificado);
- g) instruções de uso, incluindo quaisquer limitações;
- h) condições adequadas de armazenamento.

NOTA: Para MRC destinados à medição qualitativa, as propriedades podem ser expressas como categorias (tais como cores), e as incertezas como probabilidades.

13.5.2 O uso pretendido de um MR ou MRC indica a finalidade do uso do MR ou MRC num processo de medição.

13.5.3 Os laboratórios devem ser capazes de explicar e justificar as razões da seleção de todos os MR ou MRC e, naturalmente, qualquer decisão de não usar um MR ou MRC. A avaliação formal de adequação deve ser realizada pelo usuário, a menos que possa ser demonstrado que a escolha do MR ou MRC não irá afetar significativamente os resultados das medições. O processo de avaliação da adequação de um MR ou MRC é mostrado na Figura 1.

NOTA. O conteúdo da Figura 1 também se aplica a materiais de referência não certificados (MR).

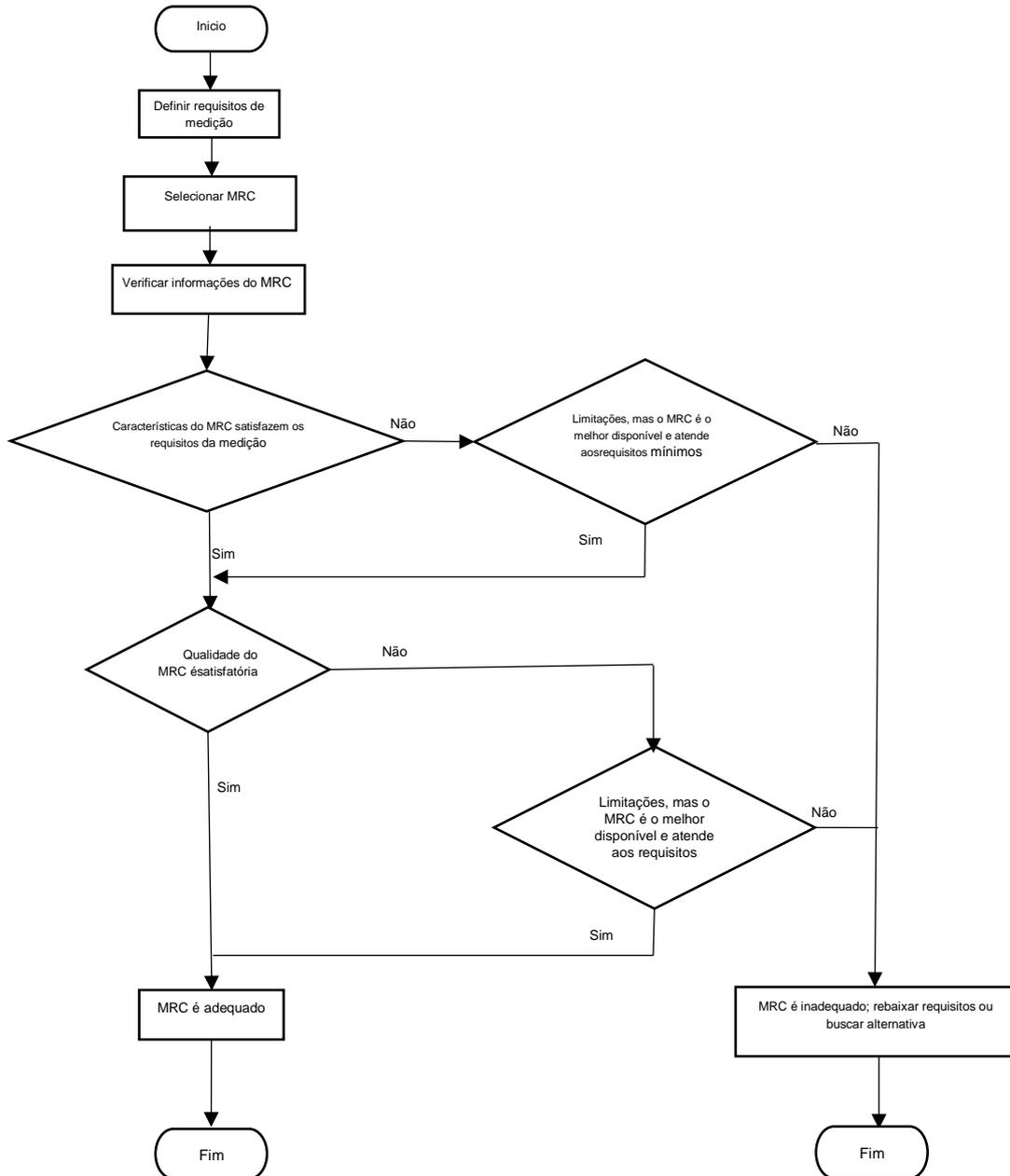


FIGURA 1: Avaliação da adequação de um Material de Referência Certificado (Fonte: ISO Guide 33:2015)

14 AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

14.1 O usuário do MRC deve decidir quais propriedades do MRC são relevantes para o processo de medição, considerando a abordagem de certificação, a declaração sobre o uso pretendido e as instruções para o uso correto do MRC no certificado, como por exemplo:

- a) **Nível.** Convém que o MRC tenha propriedades no(s) nível(is) apropriado(s) para o nível a que o processo de medição se destina a ser usado como, por exemplo, concentração.
- b) **Matriz.** Convém que o MRC tenha uma matriz tão próxima quanto possível da matriz do material a ser submetido ao processo de medição como, por exemplo, carbono em aço de baixa liga ou carbono em aço inoxidável.
- c) **Forma.** Pode ser uma peça de teste, um artigo fabricado ou um pó. Pode requerer alguma preparação. Pode ser usado na mesma maneira (por exemplo sólido, gás, etc.) que a amostra a ser medida.
- d) **Quantidade mínima da amostra.** Sempre que o certificado de MRC especificar uma quantidade mínima a ser utilizada para obter uma subamostra representativa do todo, essa especificação deve ser respeitada.
- e) **Quantidade.** A quantidade de MRC deve ser suficiente para todo o programa experimental, incluindo alguma reserva, se necessária. Evitar o uso de novas unidades do MRC após o início de um determinado processo de medição, a menos que o MRC seja fornecido como unidades de uso único.
- f) **Estabilidade.** Sempre que possível, o MRC deve ter propriedades estáveis durante todo o experimento. Três situações podem ocorrer:
 - i. As propriedades são estáveis e sem necessidade de nenhuma precaução;
 - ii. O valor das propriedades certificadas pode ser influenciado pelas condições de armazenamento; nesse caso, o recipiente deve ser armazenado, tanto antes como após a sua abertura, da maneira descrita no certificado;
 - iii. As propriedades (que são alteradas em um tempo conhecido) são definidas em momentos específicos em um certificado fornecido com o MRC. O usuário deve obedecer às instruções de uso, tal como previsto no certificado ou documentos associados. Os valores de propriedade e incertezas indicados são válidos somente sob estas condições.
- g) **Incerteza aceitável do valor certificado.** A incerteza do valor certificado deve ser compatível com os requisitos de precisão e veracidade da medição a ser realizada.

14.2 Comutatividade

Quando for relevante, o usuário deve avaliar a comutatividade do MRC com relação ao uso pretendido. Os dados de uma avaliação realizada pelo produtor do MRC podem estar disponíveis para auxiliar a avaliação da comutatividade do MRC pelo usuário.

Neste caso, convém que os efeitos de matriz e os efeitos devidos à preparação da amostra sejam avaliados.

15 MATERIAIS DE CONTROLE DA QUALIDADE

15.1 Entende-se por materiais de controle da qualidade aqueles materiais utilizados rotineiramente para avaliar a precisão dos procedimentos de ensaio. Esses materiais são abordados de diversas maneiras na literatura como "materiais de referência internos", "amostras de controle de qualidade", "amostras de checagem", "amostras de configuração", etc.

15.2 Quando não houver MR adequado ou disponível, os laboratórios podem usar material de controle da qualidade para fornecer uma avaliação da repetibilidade / precisão intermediária / reprodutibilidade de um resultado de medição. O objetivo fundamental de um material de controle da qualidade é detectar variações em um processo de medição.

NOTA: Os materiais de controle da qualidade não podem ser usados para estabelecer a rastreabilidade metrológica ou a exatidão de um resultado de medição.

15.3 Os materiais de controle da qualidade devem sempre cumprir os requisitos básicos de qualquer material de referência, ou seja, devem ser suficientemente homogêneos e estáveis em relação às propriedades de interesse.

15.4 O nível de heterogeneidade deve ser inferior ao desvio padrão esperado do processo de medição ou a um critério estabelecido contra o qual a avaliação do desempenho laboratorial ou a "normalização" dos resultados é aceitável. O material de controle da qualidade deve ser estável por um período de tempo maior do que aquele destinado ao seu uso.

15.5 Aplicações dos materiais de controle da qualidade

15.6 A principal função dos materiais de controle da qualidade é fornecer aos laboratórios uma forma de verificar regularmente seus procedimentos de ensaios rotineiros quanto à precisão (por exemplo, diariamente, semanalmente ou mensalmente).

15.7 Embora os MRC possam, em todos os casos, substituir os materiais de controle da qualidade, estes não podem substituir os MRC, tendo esses um propósito específico e limitado no processo de medição. Como não há exigência para que os materiais de controle da qualidade tenham valores atribuídos rastreáveis metrologicamente, eles não podem ser usados para estabelecer a rastreabilidade metrológica ou para estimar a incerteza. Para a validação de método e para a estimativa da incerteza, os materiais de controle da qualidade podem ser usados em uma extensão limitada (por exemplo, para estabelecer uma estimativa de precisão como parte da incerteza total da medição).

15.8 Os usos dos materiais de controle da qualidade incluem (mas não estão limitados somente a):

- a) construção de gráficos de controle de qualidade - para demonstrar o controle de um processo de medição dentro de um laboratório ou para confirmar a eficácia do processo de controle de qualidade de um laboratório ou para demonstrar o controle de um processo de medição durante um período de tempo;
- b) comparação de resultados (por exemplo a partir de duas ou mais séries de amostras relacionadas em um curto período de tempo ou durante um longo período de tempo quando um processo de medição é conhecido por variar);
- c) desenvolvimento de método - para estabelecer consistência (para validação, um material de referência certificado deve ser usado);
- d) verificações de desempenho do instrumento;
- e) estudos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade.
- f) como amostras de verificação – para confirmar o grau de equivalência de resultados de medição de dois ou mais laboratórios (por exemplo, provedor e usuário), onde os materiais são inerentemente estáveis;
- g) variabilidade do analista;
- h) impacto de qualquer alteração nas condições ambientais (por exemplo temperatura, umidade).

15.9 Ao confirmar que um processo de medição está sob controle estatístico, a aceitabilidade do desempenho laboratorial é geralmente avaliada comparando-se o desvio padrão ou o valor dos resultados individuais para o material de controle da qualidade com relação a um critério pré-estabelecido. Se for identificada a falta de controle do processo de medição, o laboratório precisa tomar ações corretivas. No caso mais simples, isso pode exigir a repetição das medições "suspeitas", de preferência após uma nova calibração dos instrumentos.

15.10 Independentemente do uso pretendido, é necessário avaliar a homogeneidade e a estabilidade de um material de controle da qualidade e realizar uma limitada caracterização do material para fornecer uma indicação de seus valores de propriedade relevantes e sua variação antes do uso.

15.11 Para maiores detalhes sobre a preparação de materiais de controle de qualidade in-house e os critérios da qualidade que um material deve atender para ser considerado adequado ao uso pretendido com o propósito de demonstrar que o sistema de medição está sob controle estatístico, consultar o documento ISO Guide 80 Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs).

16 PRINCIPAIS PUBLICAÇÕES SOBRE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

As seguintes publicações foram preparadas pelo ISO REMCO, o comitê internacional que lidera os assuntos relacionados a materiais de referência e, entre parênteses, estão os títulos traduzidos dos mesmos documentos pela ABNT:

- a) *ISO Guide 30 Terms and definitions used in connection with reference materials*
(ABNT ISO Guia 30 – Materiais de referência – Termos e definições selecionados)
- b) *ISO Guide 31 Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation*
(ABNT ISO Guia 31 – Materiais de referência – Conteúdo de certificados, rótulos e documentação associada)
- c) *ISO Guide 33 - Reference Materials – Good practice in using reference materials*
(ABNT ISO Guia 33 – Materiais de referência – Boas práticas no uso de materiais de referência – em processo de tradução)
- d) *ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers*
(ABNT NBR ISO 17034 – Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência)
- e) *ISO Guide 35 Reference materials – General and statistical principles for certification.*
(ABNT ISO Guia 35 Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação – em processo de tradução)
- f) *ISO Guide 80 Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs).*

Outros guias incluem:

- a) *European Commission Document, BCR/48/93 (Dec 1994): Guidelines for the production and certification of BCR reference materials*
 - b) *NIST Publication 260-100 (1993): Standard Reference Materials - Handbook for SRM Users*
 - c) *IUPAC 'Orange Book': Recommended Reference Materials for the Realisation of Physico chemical Properties, Edited K N Marsh, Blackwell Scientific Publications, 1987*
-

ANEXO EXEMPLOS DE SELEÇÃO E USO DE MR

EXEMPLOS DE SELEÇÃO E USO DE MR

Nesta seção, serão apresentados exemplos de seleção e uso de materiais de referência, visando ilustrar a importância do uso desses materiais para a garantia da rastreabilidade das medições realizadas pelos laboratórios químicos.

- **Utilização de Material de Referência para Propósitos Distintos, com Lotes Independentes e pelo Uso de MRC em Curva de Calibração**

Este exemplo descreve a determinação quantitativa de selênio total em diferentes unidades de uma mesma amostra de levedura. Para tanto, foram utilizados dois materiais de referência certificados (MRC), sendo um utilizado para o preparo da curva de calibração, de modo a prover a rastreabilidade metrológica aos resultados de medição, e o outro utilizado para verificar a tendência dos resultados no método utilizado.

Para a construção da curva de calibração foram realizadas diluições sucessivas do MRC SRM 3149 (NIST), que tem valor certificado de (10.042 ± 0.051) mg/g ($k = 2$ e 95 % de probabilidade de abrangência) para a fração mássica de selênio total. Desta forma, os resultados das medições de selênio nas amostras analisadas têm rastreabilidade ao SRM 3149.

O MRC SELM-1 (*National Research Council, Canadá*) foi utilizado como controle de qualidade para verificar se havia ou não tendência no método de medição. Este MRC possui valor certificado de (2031 ± 70) mg/kg ($k = 2$ e 95 % de probabilidade de abrangência). Observa-se que esta forma de expressar o valor e sua incerteza é diferente da apresentada para o SRM 3149, mas ambas são corretas.

As amostras de levedura analisadas estão codificadas, segundo a ordem de análise, como 47, 165, 29 e 138. Cada amostra foi analisada em duplicata (A e B).

Os resultados para as amostras e o MRC SELM-1 estão expressos em base seca.

As análises foram realizadas pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Intensidade do sinal do equipamento para cada replicata de cada ponto da curva de calibração

| Pontos da curva de calibração | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Fração mássica (mg/kg) | Intensidade medida |
| 0,17744 | 6374,82 |
| 0,17744 | 6229,66 |
| 0,17744 | 6439,57 |
| 0,17744 | 6406,07 |
| 0,17744 | 6450,99 |
| 0,17744 | 6277,32 |
| 0,17744 | 5921,66 |
| 0,35022 | 12341,36 |
| 0,35022 | 12440,78 |
| 0,35022 | 12351,28 |
| 0,35022 | 12416,78 |
| 0,35022 | 12579,19 |
| 0,35022 | 12547,44 |
| 0,35022 | 12696,69 |
| 0,52541 | 18400,14 |
| 0,52541 | 18766,72 |
| 0,52541 | 18653,81 |
| 0,52541 | 18653,39 |
| 0,52541 | 18624,89 |
| 0,52541 | 18454,39 |
| 0,52541 | 18261,56 |
| 0,71080 | 24608,18 |
| 0,71080 | 24960,35 |
| 0,71080 | 24567,1 |
| 0,71080 | 24797,18 |
| 0,71080 | 24843,85 |
| 0,71080 | 24632,6 |
| 0,71080 | 25119,35 |
| 0,86281 | 30182,43 |
| 0,86281 | 30004,6 |
| 0,86281 | 30127,68 |
| 0,86281 | 30627,85 |
| 0,86281 | 30395,52 |
| 0,86281 | 29984,52 |
| 0,86281 | 29928,02 |
| 1,0525 | 36610,45 |
| 1,0525 | 36969,37 |
| 1,0525 | 36895,37 |
| 1,0525 | 36795,45 |
| 1,0525 | 37060,2 |
| 1,0525 | 36966,54 |
| 1,0525 | 36754,87 |

A partir dos pontos da Tabela 2, os valores obtidos para os coeficientes angular, linear e o coeficiente de correlação linear foram:

- a) Coeficiente angular = 34787
- b) Coeficiente linear = 195,48
- c) $r = 0,9997$

Os resultados obtidos a partir dos pontos da curva de calibração para as amostras 47, 165, 29 e 138 (replicatas A e B) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado para selênio total obtido na análise das unidades da amostra de levedura

| Resultado amostra 47A | |
|---|--------|
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 17 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,11 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2594 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 31,8 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 67 |
| Resultado amostra 47B | |
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 16 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,12 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2591 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 32,5 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 69 |
| Resultado amostra 165A | |
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 85 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 1,99 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2594,9 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 23,4 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 46 |
| Resultado amostra 165B | |
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 20 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,09 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2582 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 30,2 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 63 |
| Resultado amostra 29A | |
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 23 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,07 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2631 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 29,7 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 61 |

| Resultado amostra 29B | |
|---|------|
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 19 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,09 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2569 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 30,7 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 64 |

| Resultado amostra 138A | |
|---|------|
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 32 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,04 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2631 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 27,3 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 56 |

| Resultado amostra 138B | |
|---|------|
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 11 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,20 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2529 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 39,4 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 87 |

Os resultados da análise do MRC SELM-1 estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultado da análise do MRC SELM-1.

| | |
|---|------|
| v_{eff} (Graus de liberdade efetivos) | 23 |
| k (Fator de abrangência para 95% de probabilidade de abrangência) | 2,07 |
| Fração mássica da amostra (mg/kg) | 2024 |
| Incerteza-padrão combinada (mg/kg) | 20,0 |
| Incerteza expandida (mg/kg) | 41 |

A avaliação para verificar se o método de medição tem tendência foi realizada segundo a Equação 1 desse documento, que está estabelecida no item 9.2.2 do ISO Guide 33:2015.

Aplicando na Equação 1 os valores apresentados na Tabela 4 e o valor certificado para selênio total do SELM-1 (2031 ± 70) mg/kg, tem-se que $7 < 81$. Portanto, o método utilizado não possui tendência.

Este exemplo está em consonância com o item 9.2.4 do ISO Guide 33:2015, que recomenda que os usuários devem calibrar seu equipamento de forma independente do MRC usado para a verificação da tendência. O laboratório posteriormente avalia a correção da realização de todas as etapas do processo de medição, comparando o resultado com o valor de propriedade declarado. Se o laboratório puder usar o mesmo procedimento de medição para suas amostras de rotina, ele pode demonstrar a rastreabilidade metrológica do seu resultado à referência declarada para o valor de propriedade do MRC.

- **Uso de MRC para Atribuir Valor a Outros Materiais**

a) **Concentração de um ácido em solução**

A titulação de um ácido por uma base, usando um eletrodo combinado de pH (potenciométrica) ou pela mudança de cor de um indicador adicionado para detectar o ponto final da titulação (volumétrica) é um princípio de medição bem estabelecido para a medição da concentração de um ácido. Neste exemplo, a concentração de uma solução de ácido clorídrico (HCl) é medida pela titulação com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). A concentração de NaOH é inicialmente medida pela titulação com uma solução de hidrogeno ftalato de potássio (KHP), que foi preparada a partir de um sólido de pureza conhecida com rastreabilidade metrológica. Uma avaliação da incerteza de medição de um exemplo semelhante a essa medição é apresentada no Guia Eurachem (Eurachem/CITAC Guide, 2012).

b) **O modelo de medição**

A concentração de HCl pode ser expressa em termos de um modelo de medição.

$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \frac{V_{\text{T2}}}{V_{\text{HCl}}} \quad (2)$$

onde c_{HCl} e c_{NaOH} são as concentrações do HCl e do NaOH, respectivamente. V_{T2} é o volume do ponto final da titulação do HCl pelo NaOH, e V_{HCl} é a alíquota de HCl usada na titulação.

c) **Hidrogeno ftalato de potássio, o padrão primário**

O padrão primário é o hidrogeno ftalato de potássio sólido com a pureza medida por titulação coulométrica. Esse padrão primário (calibrante) é um MRC o qual possui no seu certificado o valor da pureza (em fração mássica) com a incerteza expandida de medição.

d) **Solução padronizada de hidróxido de sódio, segundo padrão**

O padrão de medição para a concentração da solução de HCl do usuário final é uma solução de NaOH que é padronizada no mesmo instante contra um padrão primário de KHP dissolvido, de acordo com o modelo de medição.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHP}} k_{\text{KHP}}}{V_{\text{T1}}} \quad (3)$$

Onde m_{KHP} é a massa de KHP, k_{KHP} é a pureza do KHP e V_{T1} é o volume do ponto final da titulação de KHP pelo NaOH.

Ressalta-se que, no exemplo A3 que consta no Guia Eurachem/CITAC (p.51), as equações das duas titulações são combinadas para fornecer um modelo equivalente de medição.

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{KHP}} k_{\text{KHP}} V_{\text{T2}}}{V_{\text{HCl}} V_{\text{T1}}} \quad (4)$$

e) **Sistemas de medição**

Os sistemas de medição para ambas as titulações incluem equipamentos de titulação para obter o ponto final da titulação. Para o valor designado à grandeza do segundo padrão, uma balança é usada para pesar uma alíquota de KHP. Na medição do usuário final, equipamentos volumétricos são necessários para adicionar uma quantidade conhecida de volume da solução de HCl para a titulação pelo NaOH.

- **Uso de MR/MRC – calibração de detectores de gases**

a) Ajuste

O ajuste não faz parte do procedimento de calibração do equipamento, então não é necessário o uso de MRC.

i. Calibração

Todo o procedimento de calibração deve ser realizado com MRC.

ii. Verificação de um novo MRC

Com a chegada de um novo cilindro (MRC), é necessário realizar uma inspeção de recebimento para aprová-lo para uso. Aplica-se o gás (MRC) em um equipamento padrão calibrado RBC e é aprovado/reprovado de acordo com o critério do laboratório.

iii. Verificação intermediária MRC e padrões auxiliares:

MRC (cilindro de gás): o custo de um cilindro de gás MRC é elevado. Obter, no mínimo, dois para a realização de uma verificação intermediária comparando os valores dos gases entre cilindros é inviável. Para uma verificação intermediária, pode-se aplicar o gás (MRC) em um equipamento padrão calibrado RBC em uma periodicidade determinada pelo laboratório.

Padrões auxiliares (rotâmetro e termohigrômetro): não é utilizado gás na verificação do desempenho entre os equipamentos auxiliares. O comparativo entre as medições dos padrões auxiliares é realizado com um equipamento padrão (teste de vazão com os rotâmetros) e em laboratório climatizado (teste de temperatura com os termohigrômetros).

- **Questões referentes ao uso de MR e MRC**

a) O laboratório “Resultado certo” possui os MRC SRM 3152a (Sodium (Na) Standard Solution) e o SRM 1643f (Trace Elements in Water). O analista Ismael utilizou no dia 10/09/2017, na quantificação do íon sódio em água mineral, o SRM 3152a para a preparação dos pontos da curva de calibração e o SRM 1643f como controle de qualidade.

Resposta: CERTO. Conforme a orientação do item 10.1.1 do ISO Guide 33 para calibração um MRC é necessário e o SRM 3152a é um MRC. Já para uso como controle de qualidade, o uso de um MR ou MRC dependerá do controle que está sendo efetuado, se o material está sendo utilizado para avaliação da precisão, um material de referência não certificado (MR) pode ser utilizado. Contudo, se o uso é a avaliação da tendência há a necessidade de que o material seja um MRC, pois conforme a orientação do item 9.1.1 do ISO Guide 33, para avaliação de tendência, é essencial que a referência contra a qual a tendência é avaliada seja confiável e rastreável metrologicamente.

b) O SRM 1643f (*Trace Elements in Water*) acabou. O analista Ismael então decidiu utilizar, no dia 06/11/2017, o SRM 3152a (*Sodium (Na) Standard Solution*) para a preparação dos pontos da curva de calibração e como controle de qualidade na quantificação do íon sódio em água mineral.

Resposta: ERRADO. Essa ação está errada, porque conforme orientação do item 13.1.3 do ISO Guide 33, um dado MR somente pode ser usado para um único propósito em uma medição específica. Nesse caso, entende-se MR como sendo tanto o material de referência não certificado, quanto o material de referência certificado.

c) O laboratório “Total” utilizou o MRC 8300.0006 para avaliar a precisão das medições de pH em água potável.

Resposta: CERTO. Apesar de um MR não certificado poder ser utilizado para avaliar a precisão de uma medição, um MRC também pode ser utilizado para esta finalidade.

d) O laboratório “100 %” utilizou o MR 9000.0004 para avaliar a precisão das medições de pH em água potável.

Resposta: CERTO. Uma das finalidades de um MR é a avaliação da precisão das medições.

e) O laboratório “Análise Sempre” utilizou o controle interno de qualidade CQ 100 para avaliar a precisão das medições de pH em análises de água potável.

Resposta: CERTO. Esta ação foi considerada correta assumindo-se que o controle interno CQ 100 atende as características necessárias para avaliação da precisão, ou seja, que este seja um MR que, segundo a orientação do item 8.3.1 do ISO Guide 33, tenha suficiente homogeneidade e estabilidade e que a estabilidade do MR com respeito a todas as propriedades de interesse deve ser no mínimo suficiente para o período de tempo em que as medições de avaliação da precisão sejam realizadas.

f) O laboratório “Análise Certa” utilizou o MRC ERM CA 615 para determinar a tendência das suas medições de Hg (valor certificado = $0,037 \pm 0,004$ mg/L) e de pH (valor informativo = 1,931, $s = 0,002$).

Resposta: ERRADO. Segundo a orientação do item 9.1.1 do ISO Guide 33, para avaliação de tendência, o que está relacionado à determinação da exatidão de uma medição, é essencial que a referência contra a qual a tendência é avaliada seja confiável e rastreável metrologicamente. Portanto, há a necessidade de que o material seja um MRC. Sendo assim, o MRC ERM CA 615 não poderia ser utilizado para determinar a exatidão das medições de pH, pois para esta propriedade o material possui um valor informativo, que é um valor não certificado.

g) O MRC em matriz utilizado na validação é parte da cadeia de rastreabilidade?

Resposta: NÃO.

Explicação: O uso de MRC na validação de método é vital, mas não é parte da cadeia de rastreabilidade, desde que não seja usado para calibração ou para correção da recuperação. Se o MRC é usado em uma dessas duas situações ele deve ser parte da cadeia de rastreabilidade e a incerteza associada deve ser incluída na estimativa da incerteza.

h) O laboratório “100 %” utilizou o MR 9500.0004 (padrão puro de cafeína) para preparar um MRC de cafeína em metanol, sendo o valor de propriedade do MRC atribuído a partir do seu preparo.

Resposta: ERRADO. De acordo com a Tabela A.1 do anexo A do ISO Guide 33, para atribuir valor a outros materiais é requerido que o MR tenha, dentre outros, uma incerteza declarada e uma declaração da rastreabilidade metrológica. Sendo estes atributos característicos de um MRC e não de um MR. Por este motivo, o MR 9500.0004 não pode ser utilizado para atribuir um valor de propriedade a outro material, uma vez que não é um MRC.

i) O laboratório “Vida” utilizou o MRC 7313.005 (solução concentrada de cálcio), para preparar, por meio de diluições sucessivas, 5 padrões de calibração, para a quantificação de cálcio em água.

Resposta: CERTO. Conforme a orientação do item 10.1.1 do ISO Guide 33, para calibração um MRC é necessário. Portanto, o uso do MRC 7313.005 no referido procedimento está correto, devendo ser observada as instruções de uso no certificado do MRC e o uso de equipamentos ou vidrarias calibradas no procedimento de diluição do mesmo.

j) O laboratório “Análise Sempre” utilizou o controle interno de qualidade CQ 200 como padrão de calibração na análise de colesterol em soro.

Resposta: ERRADO. Conforme a orientação do item 10.1.1 do ISO Guide 33, para calibração um MRC é necessário e um controle interno de qualidade não é um MRC.

k) O laboratório Total possui o MRC 1100.001 certificado para a fração mássica de benzopireno em tolueno. A finalidade deste MRC é para o preparo dos pontos da curva de calibração para análise de benzopireno em solo. Como este MRC é muito caro, o laboratório total decidiu preparar, através da diluição do MRC 1100.001, um padrão de trabalho (PT 1100.001) para o preparo da curva de calibração, de forma que rotineiramente este padrão de trabalho seja utilizado para o preparo da curva e periodicamente (periodicidade definida pelo laboratório) o MRC 1100.001 também é utilizado como o padrão para preparo da curva. As curvas analíticas obtidas com o MRC 1100.001 e com o PT 1100.001 são periodicamente comparadas do ponto de vista da inclinação e das respostas obtidas (equações das curvas). A estabilidade do padrão PT 1100.001 também é monitorada, respeitando o período de estabilidade previamente definido pelo produtor que disponibilizou o MRC 1100.001 certificado. E ainda, para avaliar a exatidão do resultado da medição, o MRC 2000.002 certificado para a fração mássica de benzopireno em solo, também é utilizado periodicamente para comparar a resposta obtida com ambas as curvas analíticas. Esse procedimento está ou não certo?

Resposta: CERTO. Ao utilizar este procedimento da forma como está descrito, o laboratório garante a confiabilidade do resultado da medição, uma vez que o padrão de trabalho PT 1100.001 tem a sua estabilidade monitorada e é comparada à curva de calibração obtida com o seu uso com aquela obtida com o MRC 1100.001. Assim como, o uso do MRC 2000.002 periodicamente para comparar a resposta obtida com ambas as curvas analíticas garante que o uso do PT 1100.001 rotineiramente em substituição ao MRC 1100.001 não compromete a confiabilidade do resultado. O laboratório pode ainda, utilizar um MRC 2100.002, certificado para fração mássica de benzopireno em matriz diferente da que se pretende medir o analito benzopireno. Entretanto, caberá ao laboratório evidenciar o efeito da diferença de matrizes para garantir a exatidão do resultado da medição. É importante ressaltar que, nesse tipo de procedimento, é fundamental que os critérios estatísticos utilizados tenham o rigor necessário para não comprometer a confiabilidade do resultado da medição.

l) O laboratório tem um MRC 1100.001, mas para preservá-lo prepara, a partir de um padrão comercial, um MR para ser usado na curva de calibração. Contudo, como garantir a rastreabilidade a partir deste MR que não é um MRC? O laboratório inicialmente, para um mesmo ensaio, ou um conjunto de ensaios repetidos, neste segundo caso para demonstrar a precisão intermediária deste procedimento, analisa uma amostra considerando a curva de calibração preparada com o MRC 1100.001 e com o PT 1100.002 (ambas as curvas de calibração são analisadas em uma mesma corrida (um mesmo ensaio), na qual também se analisa a amostra). O resultado obtido para a mesma amostra por ambas as curvas tem que ser equivalente. As curvas de calibração do MRC 1100.001 e do PT 1100.002 também são comparadas, do ponto de vista da inclinação e da equação das curvas, e a equivalência entre ambas as curvas tem que ser demonstrada. Uma vez que a equivalência do resultado de medição da amostra analisada por ambas as curvas e a equivalência das curvas for demonstrada, o laboratório poderá utilizar o PT 1100.002 e periodicamente (periodicidade definida pelo laboratório de forma a não comprometer a confiabilidade do resultado de medição) o laboratório terá que realizar o mesmo procedimento para demonstrar que as respostas obtidas com o MRC 1100.001 e o PT 1100.002 são equivalentes. Em todo este processo, o período de estabilidade previamente definido pelo produtor que disponibilizou o MRC 1100.001 tem que ser respeitado). A estabilidade do padrão PT 1100.001 também deve ser monitorada. E ainda, para avaliar a exatidão do resultado da medição o MRC 2000.002

certificado para a fração mássica de benzopireno em solo, também é utilizado periodicamente para comparar a resposta obtida com ambas as curvas de calibração. Este procedimento está ou não certo?

Resposta: CERTO. A resposta é a mesma da pergunta anterior, ou seja, ao utilizar este procedimento da forma como está descrito, o laboratório garante a confiabilidade do resultado da medição, uma vez que o padrão de trabalho PT 1100.002 tem a sua estabilidade monitorada e é comparada à curva de calibração obtida com o seu uso com aquela obtida com o MRC 1100.001. Assim como, o uso do MRC 2000.002 periodicamente para comparar a resposta obtida com ambas as curvas de calibração garante que o uso do PT 1100.002 rotineiramente em substituição ao MRC 1100.001 não compromete a confiabilidade do resultado. O laboratório pode ainda, utilizar um MRC 2100.002, certificado para fração mássica de benzopireno em matriz diferente da que se pretende medir o analito benzopireno. Entretanto, caberá ao laboratório evidenciar o efeito da diferença de matrizes para garantir a exatidão do resultado da medição.

É importante ressaltar que, neste tipo de procedimento, é fundamental que os critérios estatísticos utilizados tenham o rigor necessário para não comprometer a confiabilidade do resultado da medição.

AGRADECIMENTOS

Este documento foi elaborado pela subcomissão de análise e uso de MR e MRC em ensaios químicos da Comissão Técnica de Química CT-05.
