



BOLETIM REMEQ-I

Informativo da Rede Brasileira
de Metrologia Química do Inmetro

Edição 05 - Jan/Fev - 2019



Editorial

Prezados membros da Remeq-!l

A edição desse bimestre conta com artigo da pesquisadora tecnóloga do Inmetro Dr^a. Janaína Marques Rodrigues Caixeiro, que aborda a importância do usuário saber a diferença entre um Material de Referência (MR) e um Material de Referência Certificado (MRC), visto que isso está intrinsecamente relacionado com a sua correta utilização.

Não se esqueçam de contribuir com as pautas ou escrever artigos para as próximas edições do Boletim da Remeq-!l.

Boa Leitura!

Vanderléa de Souza

Coordenadora da Remeq-!l



As diretrizes para o uso de materiais de referência estão estabelecidas no guia ISO Guide 33:2015 [1] publicado pelo ISO REMCO (*International Standardization Organization Reference Material Committee*). Atualmente, este documento está em estágio final de tradução na comissão ABNT CEE 150, que é uma comissão de estudos especial da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para a área de materiais de referência. Contudo, antes de saber quando utilizar um material de referência (MR) ou um material de referência certificado (MRC) é fundamental que o usuário entenda o que diferencia um MR de um MRC, esta diferenciação está intrinsecamente relacionada ao uso dado ao material.

Material de referência é um material suficientemente homogêneo e estável com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido como sendo adequado para o seu uso pretendido em um processo de medição [2]. As notas 1 e 2 que acompanham esta definição ressaltam que, além de MR ser um termo genérico, as propriedades especificadas podem ser qualitativas ou quantitativas.

Como exemplo de um material de referência, podemos citar a amostra utilizada como item de ensaio em um ensaio de proficiência ou, ainda, um material utilizado como amostra de controle de qualidade com o objetivo de se avaliar a precisão de um método de medição. Em relação a materiais de referência com propriedades qualitativas, podem ser citados um fragmento de DNA contendo uma sequência específica de nucleotídeos, uma solução compreendida por Urina contendo 19-androstenediona ou uma carta de cores com indicação de uma ou mais cores especificadas [3].

Um material de referência pode, ainda, estar incorporado a um dispositivo fabricado para um fim específico, como, por exemplo, a substância de ponto triplo conhecido numa célula de ponto triplo, um vidro de densidade óptica conhecida num suporte de filtro de transmissão ou esferas de granulometria uniforme colocadas sobre uma lâmina de microscópio [3].

Dentro da família dos materiais de referência, há os materiais de referência certificados (MRC), que por definição são materiais de referência caracterizados por um procedimento metrologicamente válido para uma ou mais propriedades especificadas, acompanhados de um certificado que fornece o valor de propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica [2],[4].

A nota 1 que acompanha a definição diz que o conceito de valor inclui atributos qualitativos, como identidade ou sequência. As incertezas para tais atributos podem ser expressas como probabilidade ou níveis de confiança.

A definição de MRC não deixa margem de dúvida de que, obrigatoriamente, todo material de referência, para ser um material de referência certificado, tem que necessariamente ser acompanhado de um certificado e que este certificado tem que apresentar um valor de propriedade, e que este valor deve apresentar uma incerteza associada e ter uma declaração de rastreabilidade metrológica.

O estabelecimento da rastreabilidade metrológica é essencial para a confiabilidade e exatidão de um resultado de medição. Conforme consta de sua definição, os MRC obrigatoriamente necessitam de rastreabilidade estabelecida e declarada no certificado em relação aos seus valores de propriedade certificados. Em termos práticos, o estabelecimento da rastreabilidade metrológica significa que todas as medições feitas na calibração de um sistema de medição, que está sendo utilizado para prover um resultado de medição, foram feitas com a máxima confiabilidade disponível, de forma que irão transferir esta confiabilidade para o resultado que está sendo medido. Esta confiabilidade é determinada pelo uso de um método ou sistema primário de medição¹, pelo uso de um MRC como padrão de calibração ou, ainda, pela determinação da pureza dos padrões comerciais utilizados como padrão de calibração.

O VIM (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais em Metrologia) [3] possui uma definição análoga à apresentada anteriormente, definindo MRC como um material acompanhado de uma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos. Contudo, é importante ressaltar que a definição do VIM destaca que a documentação que acompanha o MRC deve ser emitida por uma entidade reconhecida. Esta entidade é estabelecida no ABNT ISO Guia 30 [2] como o produtor de material de referência. Por definição, este produtor é uma organização ou companhia, pública ou privada que é completamente responsável pelo planejamento e gerenciamento do projeto, assinalamento e decisão dos valores de propriedade e incertezas relevantes, autorização dos valores de propriedade e emissão do certificado de material de referência ou outra documentação associada ao material [2].

A especificidade dos MRC ressalta uma diferenciação dos MR quanto à finalidade de uso. Enquanto que um MRC, ao ser aplicado dentro dos requisitos metrológicos como um padrão de calibração em uma medição, irá prover rastreabilidade ao resultado desta medição, o mesmo não se aplica a um MR (não certificado), pois este necessariamente pode não ter uma rastreabilidade estabelecida e declarada. A Norma Inmetro Técnica, NIT-Dicla-30 [5] estabelece a política de rastreabilidade da Cgcre/Inmetro (Coordenação-Geral de Acreditação do Inmetro) com respeito a materiais de referência.

Um outro conceito de diferenciação quanto ao uso de MR e MRC está associado à exatidão. Quando há MRC disponíveis estes são as ferramentas indispensáveis para a verificação e o estabelecimento da exatidão de um método de medição. Já os MR são mais apropriadamente aplicados à verificação e ao estabelecimento da precisão de um método.

O usuário deve sempre ter em mente que a aplicação bem-sucedida de um método depende do seu uso correto, no que se refere à habilidade do operador, adequação do equipamento, reagentes e padrões. Com isso, materiais de referência não certificados podem ser usados para treinamento, para o controle interno de qualidade e para avaliação da repetibilidade e da reprodutibilidade de um método. Já quando se calibra um equipamento ou um procedimento de medição, quando se atribui valor a um outro material ou quando a exatidão do método está sendo avaliada, o uso do MRC é essencial.

¹ Um método primário ou um sistema primário de medição é equivalente a um procedimento de medição primário, que está definido no VIM 2012 [2] como um procedimento de medição de referência utilizado para obter um resultado de medição sem relação com um padrão duma grandeza de mesma natureza.

O ISO Guide 33:2015 [1] destaca, de acordo com a finalidade, quando deve ser utilizado um MR ou um MRC, conforme apresentado a seguir:

- Para avaliação da precisão (repetibilidade) é recomendado o uso de um MR, que deve ser homogêneo e estável para uma determinada propriedade, seja ela quantitativa ou qualitativa. Neste caso, não é necessário o uso de um MRC, já que o objetivo principal não é avaliar a exatidão do método, mas sim a sua variação. Contudo, quando da realização do experimento, as medições em replicata devem ser realizadas de forma independente, ou seja, como replicatas verdadeiras. O pensamento que o usuário deve ter ao utilizar um material de referência para avaliação de repetibilidade é de que o método que utiliza terá a mesma performance, apresentará a mesma variância, para o material de referência e para a amostra real, fornecendo maior segurança para o usuário.
- Para avaliação de desvio de um método (avaliação da tendência/exatidão) há a necessidade do uso de um MRC, uma vez que se compara um valor de medição com um valor verdadeiro. Neste caso, é essencial que o valor verdadeiro tenha uma declaração da rastreabilidade metrológica, ou seja, deve-se utilizar um MRC.

O ISO Guide 33 [1] recomenda a Equação 1 como uma ferramenta de avaliação do desvio de um método. Se o critério estabelecido nesta Equação for atendido, significa que há concordância entre o valor medido e o valor declarado no certificado, não havendo, portanto, desvio do método.

$$\left| x_{MRC} - x_{med} \right| \leq k \cdot \sqrt{u^2_{MRC} + u^2_{med}}$$

Onde:

x_{MRC} : valor da propriedade certificada declarado no certificado do MRC;

x_{med} : valor medido quando se analisa o MRC;

u_{MRC} : incerteza padrão combinada associada ao valor da propriedade certificada;

u_{med} : incerteza padrão combinada associada ao valor medido.

k : fator de abrangência.

- Para a calibração de um equipamento ou de um procedimento de medição é necessário o uso de um MRC, já que a rastreabilidade metrológica do resultado obtido através do uso do equipamento ou da aplicação do procedimento de medição é dependente da calibração realizada. Sendo assim, somente um padrão com a confiabilidade de um MRC poderá fornecer um resultado também confiável, com incerteza de medição e rastreabilidade declaradas.
- Para atribuição de valor a outros MR: frequentemente MRC são utilizados para preparar outros MR por meio de diluições, misturas, fortificação, dentre outros, o que significa que o valor de propriedade do novo MR é dependente do MRC utilizado na preparação, logo há a necessidade de que o material de referência de partida tenha o seu valor de propriedade com confiabilidade elevada, estando associado a este uma incerteza e a declaração de sua rastreabilidade metrológica.

- Para escalas convencionais: alguns tipos de medições não se encaixam no padrão convencional do sistema internacional de unidades (SI) e, por isto, são realizadas em uma escala convencional. As escalas convencionais têm dois pilares fundamentais: um (ou mais) material(is) de referência certificado(s), que provê(m) o(s) ponto(s) fixo(s) e uma especificação padrão (ou documento similar), que fornece o procedimento de medição. Ambos precisam ser definidos para assegurar a comparabilidade das medições na respectiva escala convencional. A escala de pH e a de número de octanos são exemplos de escalas convencionais internacionalmente utilizadas.

A Tabela 1 ilustra quais características dos materiais de referência devem estar presentes e serem atestadas em seu certificado ou documentação que o acompanha de acordo com a sua finalidade de uso [1].

Tabela 1: Requisitos para o uso de materiais de referência de acordo com a finalidade.

	Controle da precisão	Controle de tendência	Calibração / escalas convencionais	Atribuição de valor a outro MR
Especificação da propriedade de interesse	Requerido	Requerido	Requerido	Requerido
Valor de propriedade	—	Requerido	Requerido	Requerido
Declaração de incerteza	—	Requerido	Requerido	Requerido
Nível de homogeneidade especificado	Requerido	Requerido	Requerido	Requerido
Nível de estabilidade especificado	Requerido	Requerido	Requerido	Requerido
Declaração de rastreabilidade metrológica	—	Requerido	Requerido	Requerido
Instruções para uso	Requerido	Requerido	Requerido	Requerido
Data de validade do certificado	—	Requerido	Requerido	Requerido

Além das características apresentadas na Tabela 1, ao selecionar um MRC, o usuário deve ter estabelecido quais as propriedades deste são relevantes para o seu processo de medição, uma vez que algumas características são imprescindíveis de serem avaliadas [1]. Estas características são, conforme orientação do ISO Guide 33:2015, o nível do MRC (por exemplo, o MRC deve ter propriedades certificadas em um nível compatível (ou apropriado) em relação a sua utilização), a matriz e a forma (devem ser o mais compatível possível com a amostra real utilizada no procedimento de medição), a quantidade mínima de amostra do MRC a ser utilizada, a quantidade de unidades (a aquisição de MRC de lotes diferentes para a aplicação em um mesmo processo de medição deve ser evitada), incerteza aceitável do valor certificado (a incerteza do valor certificado deve ser compatível com a exatidão e a precisão requeridas no processo de medição) e a comutatividade do material, pois quando relevante, o usuário deve avaliar se o MRC é comutável em relação ao uso pretendido.

As características acima citadas que estão elencadas no ISO Guide 33:2015 [1] estão referenciadas neste como sendo para MRC. Contudo, cabe ao usuário de um MR avaliá-las também quanto à aplicabilidade no seu processo de medição.

O meio pelo qual o usuário tem de avaliar se um MRC ou MR atende ou não a sua finalidade é a análise crítica do certificado do referido MRC ou da documentação que acompanha o MR, como, por exemplo, uma declaração. Em se tratando dos MRC, é essencial que o usuário verifique se estes estão certificados efetivamente para a propriedade de interesse e que o valor não seja meramente indicativo, pois, neste caso, para a propriedade em questão, o material não será um MRC. Se o valor foi declarado como de referência, o material para esta propriedade é somente um MR e se o valor for declarado como informativo ou indicativo significa somente uma informação sobre a propriedade em questão, sem qualquer caráter de MR ou MRC.

Referências Bibliográficas

- [1] ISO Guide 33:2015, Reference Materials — Good practice in using reference materials.
- [2] ABNT ISO Guia 30:2016, Materiais de referência - Termos e definições.
- [3] INMETRO, Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012), 1ª Edição Luso - Brasileira, Rio de Janeiro, 2012.
- [4] 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.
- [5] NIT-Dicla-030, Rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Inmetro, Revisão 09, 2015.

AGENDA

7º Congresso Latino americano de resíduos de agrotóxicos (7th LAPRW)

Entre os dias 5 e 8 de maio de 2019, em Foz do Iguaçu (Paraná/Brasil), acontecerá o 7º Congresso Latino Americano de Resíduos de Agrotóxicos.

A presidente do Comitê Científico do LAPRW e presidente do LAPRW 2019 é a professora Ionara Pizzutti, do Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes (CEPARC) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Departamento de Química. O CEPARC/UFSM é uma organização afiliada à Remeq-I.

O prazo para envio de resumos para apresentação como pôster é até 25 de fevereiro e para apresentação oral é 11 de fevereiro.

Site do evento (em inglês e espanhol):
<http://laprw2019.com.br/>

E-mail para contato:
contato@laprw2019.com.br

Congresso Brasileiro de Metrologia – 2019

O Metrologia 2019 acontecerá de 24 a 27 de novembro de 2019, no CentroSul, em Florianópolis, SC.

Realizado pela Sociedade Brasileira De Metrologia (SBM), o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) e o Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), o congresso tem por objetivo reunir pessoas e instituições para a construção de estratégias voltadas para a disseminação da cultura da metrologia e avaliação da conformidade como fatores essenciais ao desenvolvimento sustentável de nossa sociedade.

A abertura das Inscrições e Submissões de Artigos será em 8 de Abril de 2019.

É importante destacar que no CBM ocorrerá o 5º Workshop da Rede de Metrologia Química do Inmetro (Remeq-I). Participe!

Fonte: <http://www.metrologia2019.org.br/>

SERVIÇOS

Conheça o processo de importação de produtos químicos controlados pelo Exército Brasileiro:

<http://www2.inmetro.gov.br/remeq-i/wpi-conteudo/uploads/Importacao-de-PCEs-CTEX-Parte-1.pdf>

<http://www2.inmetro.gov.br/remeq-i/wpi-conteudo/uploads/Importacao-de-PCEs-CTEX-Parte-2.pdf>

Contribua com a Remeq-I

Quer sugerir pautas ou escrever artigos para as próximas edições do Newsletter da Remeq-I?

Mande um e-mail para remeq-i@inmetro.gov.br.

Esse espaço é de vocês. Participem!