



# Seleção e Uso de Materiais de Referência

AULA 02

REALIZAÇÃO





## Sumário

1. Controle de tendência .....	4
2. Calibração/escalas convencionais .....	6
3. Atribuição de valor a outro MR.....	13
4. Documentação relacionada aos materiais de referência .....	14
Referências bibliográficas .....	23



## Apresentação

Olá!

Seja bem-vindo a segunda e última aula!

Na aula anterior você conheceu alguns conceitos importantes relacionados aos materiais de referência e a diferença entre material de referência e material de referência certificado. Também falamos sobre o que é e a importância da rastreabilidade metrológica e finalizamos a aula falando sobre o uso dos materiais de referência no controle de precisão.

Na aula de hoje falaremos sobre quais os materiais de referência são adequados quando se deseja realizar um controle de tendência e, também sobre a atribuição de valor a outro MR e calibração/escalas convencionais. Além disso, falaremos sobre a documentação necessária que deve acompanhar os materiais de referência.

Vamos começar?



## 1. Controle de tendência

Antes de começarmos a falar sobre controle é importante perguntar: Você sabe o que é tendência instrumental?



Bom, quando o erro adota um comportamento previsível e repetitivo, ele é chamado de erro sistemático. Um exemplo de erro sistemático seria uma balança que erra sempre em 1kg em qualquer medição que se faça nela.

Esse tipo de erro, quando detectado, é facilmente corrigido e representa pouca influência no resultado da medição. Na verdade,

quando um sistema de medição “tende” a repetir um certo erro, dizemos que há uma **tendência instrumental** e esta tendência pode ser calculada.

Certo! Então agora vamos falar sobre o controle...

Para o controle de tendência, é necessário que se utilize um MRC, de acordo com o requerido pela ABNT ISO GUIA 33:2019 – Materiais de referência – Boas práticas no uso de materiais de referência, no item 9.

Veja o texto na íntegra:

*“9.1.1 A verificação da tendência é uma aplicação-chave em laboratórios. Ela pode ser realizada como parte para assegurar a qualidade dos resultados de medição, para a validação do método ou para ambos. Para a verificação da tendência é essencial que a referência contra a qual a tendência é verificada seja confiável e rastreável metrologicamente.*

*9.1.2 O MRC a ser usado para a avaliação da tendência é adequado, se o tipo de material e as propriedades de interesse forem relevantes para o uso pretendido. Recomenda-se que o usuário confirme a adequação do MRC antes da avaliação da tendência.*

*9.1.3 Os materiais de controle da qualidade (MCQ) e outros MR não caracterizados podem ser utilizados para a avaliação da precisão, mas, **devido**,*



*devido à falta de um valor de propriedade rastreável metrologicamente, estes não estão aptos a serem usados para avaliar a tendência da medição.*

Veja a tabela a seguir:

ABNT ISO GUIA 33:2019	Controle da tendência
Especificação da propriedade de interesse	Requerido
Valor de propriedade	Requerido
Declaração de incerteza	Requerido
Nível de homogeneidade especificado	Requerido
Nível de estabilidade especificado	Requerido
Declaração de rastreabilidade metrológica	Requerido
Instruções para uso	Requerido
Data de validade do certificado	Requerido

O DOQ-CGCRE-016 - Orientações para a seleção e uso de materiais de referência com foco em ensaios químicos, rev 03 traz alguns exemplos práticos com perguntas e respostas para situações que envolvem avaliação de tendência.

Veja alguns exemplos adaptados:

*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.*

A ação realizada pelo analista, foi correta?

**A resposta é: Sim!**

*Conforme a orientação do item 10.1.1 do ISO Guia 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 Guia 33, para avaliação de tendência, é essencial que a referência contra a qual a tendência é avaliada seja confiável e rastreável metrologicamente.

Veja outra situação:

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,  $s = 0,002$ ).

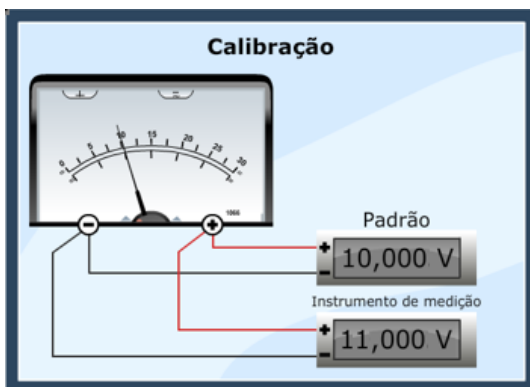
A forma utilizada pelo laboratório para determinar tendência, foi adequada?

**A resposta é: Não!**

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.

## 2. Calibração/escalas convencionais

Antes de mais nada, vamos lembrar o que é calibração?



Segundo o item 2.39 do Vocabulário Internacional de Metrologia- VIM 2012, Calibração é a “Operação que estabelece, sob condições especificadas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para

estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação ”



Em outras palavras, a calibração é o conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados no processo de medição e os valores correspondentes das grandezas estabelecidos por padrões.

E vale lembrar que calibração não é ajuste...

Mas o que são estas escalas convencionais?

Escalas convencionais são baseadas nos valores atribuídos a materiais de referência. Os valores atribuídos são declarados em especificações de normas, recomendações internacionais ou outros documentos de referência.

Um exemplo é a escala do pH.

Uma vez que não é possível que as atividades absolutas de íons únicos sejam medidas experimentalmente, é reconhecido que o valor do pH é uma quantidade física inexata. Para que o pH medido seja tratado com o máximo de significância possível, uma escala de pH convencional foi adotada e definida por soluções de referência com valores atribuídos de pH. Estes valores foram determinados por medição da diferença de potencial (ddp) entre uma célula de hidrogênio-prata/cloreto de prata sem transferência e um método de cálculo baseado em uma convenção. (Fonte: ABNT ISO Guia 33:2019, itens 12 e 12.2)

Dito isto, vamos falar sobre o que consta na ABNT ISO GUIA 33:2019 sobre calibração em escalas convencionais.

Observe:

*“Para calibração, é necessário um MRC. Convém que os MRC sejam adequados para a calibração dos equipamentos em termos de:*

*a) forma física,*

*b) adequação da(s) propriedade(s) certificada(s),*

*c) faixa de valores e sua relevância para a faixa de medição,*

*d) adequação de sua capacidade de refletir o comportamento das amostras de rotina (comutatividade. “*



É o que estabelece o item 10.1.1 da ABNT ISO GUIA 33:2019 – Materiais de referência – Boas práticas no uso de materiais de referência.

Portanto, para a calibração de equipamentos que requerem o uso de MR, estes devem ser certificados, ou seja, precisam ser MRCs.

ABNT ISO GUIA 33:2019	Calibração / escalas convencionais
Especificação da propriedade de interesse	Requerido
Valor de propriedade	Requerido
Declaração de incerteza	Requerido
Nível de homogeneidade especificado	Requerido
Nível de estabilidade especificado	Requerido
Declaração de rastreabilidade metrológica	Requerido
Instruções para uso	Requerido
Data de validade do certificado	Requerido

Mas você sabe quais equipamentos necessitam de fato ser calibrados com MRC?

O documento DOQ-CGCRE-083 - Orientações Gerais sobre a Acreditação de Laboratórios que Realizam Calibração de Equipamentos com o Uso de Materiais de Referência Certificados (MRC) pode auxiliar a responder essa pergunta.

Agora veja alguns exemplos práticos a respeito desta questão disponíveis no O DOQ-CGCRE-016 - Orientações para a seleção e uso de materiais de referência com foco em ensaios químicos, rev 03:

*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.*

Essa diluição a partir de um MRC, é adequada?

**A resposta é: Sim!**



Conforme a orientação do item 10.1.1 do ISO Guia 33, para calibração é necessário a utilização de um **MRC**. 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.

Agora veja esse outro exemplo:

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

Isso é permitido?

**A resposta é: Não!**

*Conforme a orientação do item 10.1.1 do ISO Guia 33, para calibração é necessário a utilização de um MRC e, um controle interno de qualidade não é um MRC.*

Seguimos com mais um exemplo:

*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, por meio 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?

**A resposta é: SIM!**



*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**.*

Agora vamos a um último exemplo para finalizar esta questão:

*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?

**A resposta é: Sim!**

*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.*

Entendido?

Em relação a rastreabilidade metrológica, os laboratórios acreditados ou postulantes à acreditação, devem levar em conta, também, os requisitos da NIT-Dicla-030 - Rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL.

O requisito 8.3.1 da NIT-Dicla-030, traz a Política da Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro para isso.

Observe:

*“Visando assegurar a rastreabilidade metrológica das medições que realiza, o OAC ou a instalação de teste deve utilizar materiais de referência certificados produzidos pelas seguintes organizações:*



- a) Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) e Laboratórios Designados que produzam MRC usando serviços que estão abrangidos pelo Acordo de Reconhecimento Mútuo do CIPM (Acordo do CIPM);
- b) Laboratórios brasileiros designados pelo Inmetro a serem signatários do Acordo de Reconhecimento Mútuo do CIPM;
- c) Institutos Nacionais de Metrologia e Institutos designados de outros países que produzam MRC usando serviços que estão abrangidos pelo Acordo de Reconhecimento Mútuo do CIPM, (<http://www.bipm.org/en/cipm-mra/participation/signatories.html>), devido à equivalência mútua de tais organizações;
- d) Produtores de Materiais de Referência que sejam acreditados segundo a ABNT NBR ISO 17034 pela Cgcre ou segundo a ISO 17034 por outros Organismos de Acreditação membros da ILAC, IAAC, EA ou APLAC; Nota - Materiais de referência produzidos e já comercializados por Produtores de Materiais de Referência que sejam acreditados segundo o ISO Guide 34 (ou ABNT NBR ISO Guia 34) podem ser utilizados para atendimento à política de rastreabilidade da Cgcre desde que se encontrem dentro do período de validade;
- e) Produtores de Materiais de Referência cujos materiais produzidos sejam abrangidos pela base de dados JCTLM (Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine) voltada a laboratórios de análises clínicas e a diagnósticos in vitro;
- f) Farmacopeia Brasileira ou outras Farmacopeias reconhecidas autorizadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) a comercializar as Substâncias Químicas de Referência (SQR);
- g) American Type Culture Collection (ATCC), especialmente para materiais de referência biológicos;
- h) Leibniz-Institute DSMZ (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures), especialmente para materiais de referência biológicos.

Nota - Entende-se que por serem organizações de ampla utilização por outros produtores para produção de materiais de referência, os OAC podem utilizar os materiais de referência comercializados pela ATCC e DSMZ, mesmo que não



*estejam incluídos no escopo de acreditação da referida organização segundo a norma ISO 17034.”*

### 3. Atribuição de valor a outro MR

Segundo ABNT ISO GUIA 33:2019 – Materiais de referência – Boas práticas no uso de materiais de referência, item 11.1.1:

*“Especialmente em calibração de equipamentos, os MRC são normalmente utilizados para o preparo de outros MR por meio de mistura, diluição ou outro meio. O(s) valor(es) de propriedade para o MR recém preparado é(são) parcialmente baseado(s) no(s) valor(es) de propriedade do MRC utilizado para o seu preparo. Estas aplicações são abordadas sob o título genérico “atribuição de valores a outros materiais”. Métodos de preparo incluem a gravimetria e a volumetria.”*

ABNT ISO GUIA 33:2019	Atribuição de valor a outro MR
Especificação da propriedade de interesse	Requerido
Valor de propriedade	Requerido
Declaração de incerteza	Requerido
Nível de homogeneidade especificado	Requerido
Nível de estabilidade especificado	Requerido
Declaração de rastreabilidade metrológica	Requerido
Instruções para uso	Requerido
Data de validade do certificado	Requerido

Veja agora o exemplo contido no DOQ-CGCRE-016 - Orientações para a seleção e uso de materiais de referência com foco em ensaios químicos, rev 03 que ilustra essa questão:



*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.*

Isso é possível?

**A resposta é: Não!**

*De acordo com a Tabela A.1 do anexo A do ISO Guia 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.*

Entendido?

Então vamos falar agora, sobre o conteúdo mínimo que os documentos relacionados aos materiais de referência devem possuir.

## 4. Documentação relacionada aos materiais de referência



A ABNT ISO Guia 31 - Materiais de referência – Conteúdo de certificados, rótulos e documentação associada, de 2017 estabelece o conteúdo mínimo que os documentos relacionados aos materiais de referência devem possuir.

O ideal, é que essas informações sejam verificadas antes do uso do MR, de forma a garantir que aquele material é realmente adequado ao uso pretendido.

De forma a facilitar a informação, a Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro elaborou o documento orientativo chamado DOQ-CGCRE-033 - Orientações sobre análise crítica da documentação associada aos materiais de referência adquiridos. Este documento traz uma tabela adaptada do ISO Guia 31, que apresentada de forma resumida as informações mínimas que devem constar na ficha de informação do produto e no certificado de MRC.

Observe:

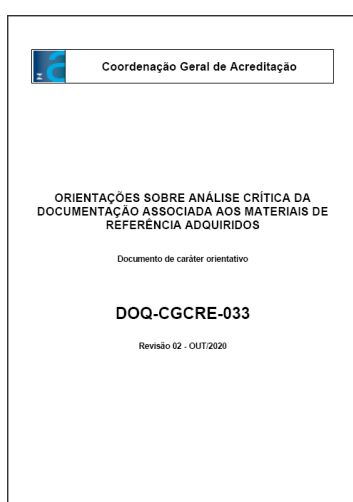


Conteúdo	Ficha de Informação de Produto	Certificado de MRC
Título do documento	Mandatório	Mandatório
Identificação única	Mandatório	Mandatório
Nome do material de referência	Mandatório	Mandatório
Nome e dados de contato do produtor de MR	Mandatório	Mandatório
Uso pretendido	Mandatório	Mandatório
Quantidade mínima de amostra	Mandatório quando aplicável	Mandatório quando aplicável
Período de validade	Mandatório	Mandatório
Comutatividade	Mandatório quando aplicável	Mandatório quando aplicável
Informação de armazenamento	Mandatório	Mandatório
Instruções para manuseio e uso	Mandatório	Mandatório
Número de página	Mandatório	Mandatório
Versão do documento	Mandatório	Mandatório
Descrição do Material	Recomendado	Mandatório
Propriedades de interesse, Valores de propriedade e incertezas associadas	Opcional	Mandatório
Rastreabilidade metrológica	Opcional	Mandatório

Agora vejamos o que o DOQ-Cgcre-033 traz de informações a respeito de cada um destes itens.

Obs.: A numeração apresentada a seguir é relativa ao DOQ-Cgcre-033, ok?

### “10.1.1 Título do Documento



Segundo a ABNT NBR ISO 17034, a nomenclatura para os MR deve ser:

**a) para material de referência certificado: certificado de material de referência.**

**b) para material de referência não certificado: ficha de informação do produto.**

Com isso, os usuários teriam mais facilidade na identificação de cada tipo e material. Entretanto, essa prática ainda não é harmonizada internacionalmente, portanto, o usuário deve estar atento ao conteúdo do documento como um todo, para garantir a aquisição correta do MR. Um erro muito comum, é a aquisição de MR com documentação associada denominada “certificado de análise”, que não



garante que o material tenha sido produzido conforme as orientações da norma ABNT NBR ISO 17034 e, portanto, não garante a rastreabilidade metrológica adequada.

### 10.1.2 Identificação Unívoca do MR

Todo o MR, assim como a documentação associada a este, deve conter uma **identificação que permita sua distinção clara** de qualquer outro MR ou documento emitido pelo mesmo produtor.

Essa identificação deve conter uma denominação e/ou codificação, associado ao número de lote, que permita sua clara distinção. Eventualmente, o lote pode ser apresentado de modo associado à denominação ou codificação do material. Exemplos: Inmetro (DIMCI MRC 8298.0001), NIST (SRM 41.a).

### 10.1.3 Nome do Material de Referência

É obrigatório que o documento do MR apresente seu nome.

O documento de MR deve **descrever claramente o tipo de material**, em detalhe suficiente para que se possa **distingui-lo de outros materiais ou matrizes similares**. Pode ser detalhada a localização de jazidas de minerais, referências a especificações técnicas, níveis de analitos, etc. Exemplos:

- a) Minério de Ferro (Carajás)
- b) Aflatoxina em leite em pó integral
- c) Aço de liga leve
- d) Solução Multielementar de Metais em Água Sintética

### 10.1.4 Nome e Dados de Contato do Produtor de MR

Os documentos do MR devem declarar os dados de contato do produtor.

Exemplos desses dados, podem incluir:

- a) Endereço postal completo;



- b) Número de telefone e/ou fax;
- c) Endereço de e-mail e página da Internet.

#### 10.1.5 Uso Pretendido

A declaração do principal uso pretendido deve estar contida no documento do MR.

Esta declaração deve permitir que usuário possa decidir se o MR em questão é adequado ou não, às suas necessidades.

**Exemplos de uso pretendido** que podem estar **descritos na ficha de informação do produto** podem incluir:

- a) controle do processo de medição;
- b) verificação de desempenho de equipamentos e de métodos;
- c) para verificar variabilidade entre operadores do OAC;
- d) para investigar impacto de mudanças no processo de medição (de instalações, de pessoal).

**Exemplos de uso pretendido** que podem estar **descritos no certificado do material de referência** podem incluir:

- a) calibração de instrumentos ou sistemas de medição;
- b) transferência de valor de propriedade para diferentes materiais;
- c) validação de métodos;
- d) a determinação do fator de recuperação em operações de separação da matriz como extração.

É importante esclarecer que esses são apenas alguns exemplos de uso, não se limitando ao exposto aqui. Cabe ao usuário, com o devido conhecimento de seu processo de medição, julgar a adequação do uso pretendido declarado no documento do MR, em relação à sua necessidade.

#### 10.1.6 Quantidade Mínima de Amostra



Quando um material de referência é preparado, o produtor deste MR utiliza-se de quantidades definidas de amostra nos seus estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização. Nesses casos, **se o valor de propriedade e sua incerteza associada somente puderem ser garantidos utilizando-se essa quantidade mínima de amostra**, isso deve estar declarado no certificado do MR. É importante ressaltar que, **quando este valor estiver declarado e o usuário não utilizar a quantidade mínima de amostra recomendada, o valor de propriedade e sua incerteza declarada não estão garantidos**, ou seja, a rastreabilidade metrológica não pode ser garantida.

Portanto, se um produtor fez todos os estudos de um MRC, com 10 g de amostra, e essa é a quantidade mínima de amostra declarada no certificado do material de referência, o usuário deve utilizar 10 g do MRC de forma a prover a rastreabilidade do valor de propriedade numa curva de calibração, por exemplo. Caso o usuário utilize uma quantidade inferior à declarada no certificado do MR, a rastreabilidade fica comprometida.

Somente o produtor do MR pode especificar um procedimento para a utilização de subamostras representativas do MR; entretanto, como isso não é uma obrigatoriedade, caso não haja nenhuma declaração no documento do MR, **a quantidade mínima de amostra declarada deve ser respeitada**.

### 10.1.7 Período de Validade

O período de validade deve ser sempre declarado no documento do MR. É importante saber que o período de validade somente pode ser definido pelo produtor do MR e é determinado através dos estudos no desenvolvimento do material. Sendo assim, a adequação do seu uso, passado o período de validade, não é garantida.

Alguns pontos importantes que devem ser levados em consideração são, em primeiro lugar, a questão da revalidação do MR, que consiste numa extensão do prazo de uso deste MR, com a garantia da adequação ao uso. Esse tipo de situação é possível, desde que seja realizada pelo produtor do MR, e somente por ele. Cabe esclarecer que tal revalidação depende totalmente do produtor do MR, sendo que cabe somente a ele a decisão por estender ou não o prazo de validade. Além dessa decisão, cabe também verificar se a extensão do prazo de validade mantém as características iniciais do MR, ou seja, se seus valores de propriedade não sofreram nenhuma alteração.

**A utilização de MRC com prazo de validade superior ao definido pelo produtor do MR é aceita pela Cgcre, desde que esse MR não seja utilizado com a finalidade de assegurar rastreabilidade**



**metrológica.** Entretanto, o usuário deve comprovar a homogeneidade e a estabilidade do material em relação à(s) propriedade(s) relacionada(s) ao seu uso no processo de medição. (Cunha et al., 2009)

### 10.1.8 Comutatividade

De acordo com a definição do ABNT NBR ISO Guia 30:2016, a comutatividade é a propriedade de um material de referência demonstrada pela equivalência das relações matemáticas entre os resultados de diferentes procedimentos de medição para um MR e para amostras representativas do tipo que se pretende medir. Em outras palavras, a comutatividade demonstra se o MR vai ser apropriado ao uso para aquele OAC, uma vez que materiais e métodos comutáveis, apresentam respostas similares.

Entretanto, apesar de descrito como mandatório no ABNT NBR ISO Guia 31, isso ocorre somente quando aplicável e essa situação não é ainda bem esclarecida. Portanto, caso o usuário não se sinta confortável com a falta dessa informação deve solicitar ao produtor mais esclarecimentos.

Lembrando que, de acordo com as orientações do ISO Guide 35, a comutatividade não é requerida para todos os MR. Cabe ao usuário avaliar essa necessidade e cobrar do PMR, se necessário.

### 10.1.9 Informação de Armazenamento

Essa é uma informação importante para a manutenção das características originais do MR.

São as condições básicas que o usuário deve atender para garantir a confiabilidade dos resultados dos seus ensaios e/ou calibrações. Tais condições englobam a temperatura de armazenamento e a exposição à luminosidade, entre outros.

### 10.1.10 Instruções para manuseio e uso

São também instruções importantes, que devem ser seguidas pelo usuário, de forma a **manter as características e propriedades originais do MR**. Entre essas instruções, podemos citar aquelas relacionadas para assegurar a homogeneidade do conteúdo do recipiente do MR, para a correta abertura do recipiente do MR, condições para secagem do MR ou de correções de massa seca,



*instruções para redução do tamanho de partículas do MR, instruções adequadas para reconstituição de um MR sólido em uma solução, entre outros.*

### **10.1.11 Número de Página**

*O documento do MR deve conter o número da página e o número total de páginas.*

Exemplo: Página 1/10, página 2/10, página 03/10. Isto é importante para que seja possível verificar com facilidade, se o documento está completo.

### **10.1.12 Versão do Documento**

*É importante que o documento do MR possua a informação sobre **qual é a versão do documento em questão**. Essa versão pode ser um número, uma data de aprovação ou outro tipo de identificação.*

Agora vamos a uma observação importante:

Quando se tratar de um MRC, além de tudo isto, são requeridas, ainda, as seguintes informações no certificado:

### **10.2.1 Descrição do Material**

*Caso o nome do MRC já dê uma ideia detalhada do seu conteúdo, uma descrição mais geral pode ser suficiente para entendimento. Caso o nome do MRC não dê esse detalhamento, ele deve **estar contido no certificado, com informações suficientes para que o usuário possa definir a adequação deste MRC ao seu uso pretendido.***

### **10.2.2 Propriedade de Interesse, Valor de Propriedade e Incerteza Associada**

*A propriedade de interesse, seu valor certificado e sua incerteza associada devem estar claramente declarados no certificado do MRC.*



Caso haja outros valores informativos não declarados no certificado, como, por exemplo valores nominais, valores indicativos ou valores informativos que não tenham sido certificados, **é importante que os valores certificados estejam distintamente indicados como tal, de forma a não confundir o usuário final.** No caso de valores atribuídos a materiais de referência não certificados, por exemplo, valores indicativos ou informativos, a declaração das incertezas associadas é extremamente recomendada de modo a maximizar os usos desses materiais.

### 10.2.3 Rastreabilidade Metrológica

Por definição, o MRC **deve apresentar a declaração da rastreabilidade metrológica.** Essa declaração deve informar a especificação clara do mensurando e a escala de medição para a qual o valor de propriedade é rastreável.

A rastreabilidade metrológica é definida como a propriedade de um resultado de medição, pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência por meio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza da medição. A caracterização de um MRC **deve ser idealmente rastreável ao SI ou a uma escala internacionalmente aceita.**

No caso de Materiais de Referência Certificados para propriedades físicas, é normalmente possível estabelecer uma cadeia ininterrupta de calibrações instrumentais que relacionam a medição às unidades de base do SI, realizada em um Instituto Nacional de Metrologia.

Para as medições químicas ou biológicas, os métodos utilizados para a caracterização do MRC são os responsáveis pela demonstração da rastreabilidade metrológica. De forma mais comum, a rastreabilidade é demonstrada através de métodos de medição de referência; utilização de diferentes métodos de medição; utilização de medições por diferentes laboratórios competentes; transferência de valores entre MRC estritamente similares; entre outros. **Essa rastreabilidade deve estar devidamente descrita no certificado, de forma que o laboratório consiga identificar se este MRC atende ao seu uso pretendido.** Para PMR acreditados, essa informação consta, inclusive, nos seus certificados de acreditação, disponíveis nos sites dos organismos acreditadores, tais como a Cgcre.

### 10.2.4 Métodos de Medição para Mensurandos Método Dependente



*Este é um requisito que nem sempre é aplicável. Mas, **se a definição do mensurando depende do método de medição, essa informação deve ser declarada no certificado do MRC**. A informação pode ser descrita de forma completa no certificado ou pode ser informada uma referência onde o usuário possa acessar a descrição completa do método de medição.*

### **10.2.5 Nome e Função dos Representantes Oficiais dos Produtores de MR**

*O certificado do MRC deve trazer de forma clara **quem são os responsáveis pelas informações constantes nesse documento**. Essa é uma informação que pode não parecer ter grande impacto no resultado do laboratório, mas é obrigatória para o produtor de material de referência. Cabe esclarecer que o nome do representante pode ser o nome da organização responsável pela produção do MRC. Também cabe esclarecer que **uma assinatura não é obrigatória no certificado**.*

Lembre-se de realizar a análise crítica da documentação (e registrá-la) se isso for pertinente à atividade que está sendo realizada!

E assim finalizamos nosso curso de Seleção e Uso de Materiais de Referência.

Durante as aulas aprendemos os principais conceitos relacionados aos materiais de referência e a diferença entre material de referência e material de referência certificado. Aprendemos ainda, sobre o que é e a importância da rastreabilidade metrológica e a importância de se entender a propriedade a ser avaliada para então se fazer a correta seleção do material de referência.

Estudamos, também, quando devemos selecionar um material de referência ou material de referência certificado para controle de precisão, controle de tendência, atribuição de valor a outro MR e calibração de escalas convencionais. E finalizamos nossa aula e curso estudando sobre a documentação necessária que deve acompanhar os materiais de referência.

Esperamos que tenham gostado!

Até a próxima!



## Referências bibliográficas

ABNT ISO Guia 30:2016 – Materiais de referência – Termos e definições selecionados

ABNT ISO Guia 31:2017 – Materiais de referência – Conteúdo de certificados, rótulos e documentação associada

ABNT ISO GUIA 33:2019 – Materiais de referência – Boas práticas no uso de materiais de referência

DOQ-CGCRE-033 - Orientações sobre análise crítica da documentação associada aos materiais de referência adquiridos, rev 02

DOQ-CGCRE-016 - Orientações para a seleção e uso de materiais de referência com foco em ensaios químicos, rev 03

NIT-Dicla-030 - Rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL