

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

- **Material de Referência Certificado, MRC (“Certified Reference Material, CRM”):** material de referência acompanhado de documentação emitida por uma entidade qualificada fornecendo valores de uma ou mais propriedades especificadas e as incertezas e rastreabilidades associadas, usando procedimentos válidos [1].

Existem vários fornecedores de MRC tanto institucionais como privados.



1 Guia ISO/IEC 99; Vocabulário Internacional de Metrologia; Edição Portuguesa; 3º Edição; IPQ; 2008.

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

- **Seleção de um MRC**

- 1) Equivalência do MRC em relação às amostras analisadas no laboratório (matriz & concentrações)
- 2) Rastreabilidade dos valores certificados (ex: rastreabilidade ao SI; a valores obtidos pelo método XPYZ)
- 3) Dimensão da incerteza associada aos valores certificados (esta incerteza deve ser significativamente inferior à alvo da medição). Qual a contribuição de  $U_{MRC}$  para o resultado da medição
- 4) Custo & estabilidade; confiança no fornecedor

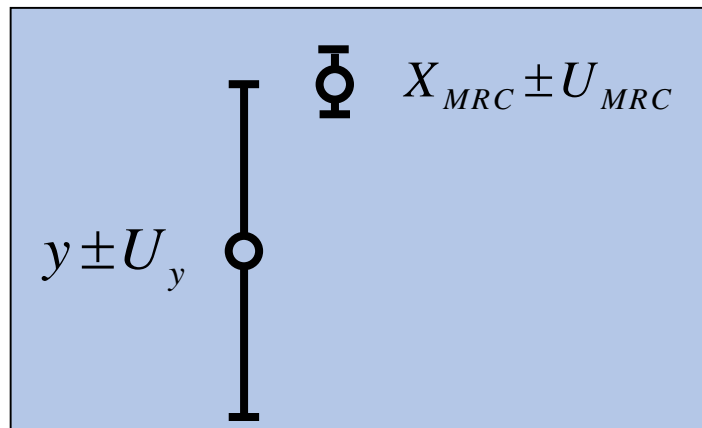
O MRC deve ser produzido, de preferência, de acordo com as ISO 34 e 35; assegurar homogeneidade e estabilidade ao longo do tempo; demonstrar rastreabilidade e incerteza do valor certificado (num relatório de certificação; demonstração da participação em comparações internacionais como as do BIPM)

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

- **Critério**

A avaliação da qualidade do desempenho do laboratório, através da análise de um MRC, deve basear-se na incerteza da medição realizada no laboratório.

O desempenho do laboratório é adequado se a sua estimativa da propriedade medida ( $y \pm U_y$ ) for compatível [1] com o valor certificado expresso com incerteza ( $X_{MRC} \pm U_{MRC}$ ) [1]:



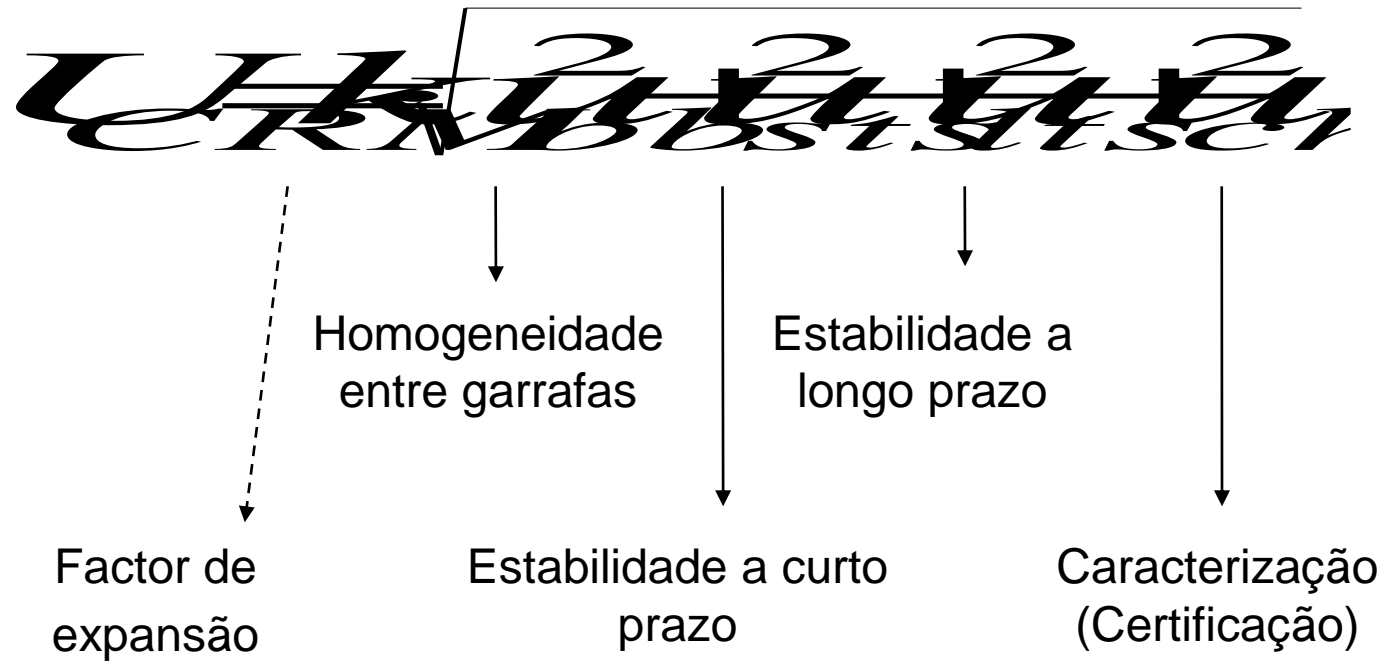
$$|y - X_{MRC}| \leq k \sqrt{\left(\frac{U_y}{k_y}\right)^2 + \left(\frac{U_{MRC}}{k_{MRC}}\right)^2}$$

Em que  $k$ ,  $k_y$  e  $k_{MRC}$  são os factores de expansão da incerteza da diferença, de  $y$  e de  $X_{MRC}$  respectivamente.

1 Guia ISO/IEC 99; Vocabulário Internacional de Metrologia; Edição Portuguesa; 3ª Edição; IPQ; 2008.

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

Incerteza Expandida  $U_{CRM}$  da concentração média de 1 unidade, após armazenamento durante (algum) tempo e após transporte



### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

#### Exemplo de um certificado



#### CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - BD273

O valor certificado é rastreável ao SI

O certificado é válido por um ano após envio.  
A quantidade mínima de amostra a usar é de 1 g.

TOASTED BREAD		
	Mass Fraction	
	Certified value <sup>1)</sup> [ng/g]	Uncertainty <sup>2)</sup> [ng/g]
Acrylamide	425	29
<small>1) Unweighted mean value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI. 2) Expanded uncertainty with a coverage factor of k = 2, according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.</small>		

This certificate is valid for one year after purchase.  
Sales date:  
The minimum amount of sample to be used is 1 g.

#### NOTE

European Reference Material ERM®-BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-orm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, December 2008

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emons  
Unit for Reference Materials  
EC-JRC-IRMM  
Retieseweg 111  
2440 Geel, Belgium



Registration No. 268-TEST  
ISO Guide 34 for the  
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.  
Page 1 of 2

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

#### Como manusear um MRC

- ✓ Verificar a adequabilidade ao uso
- ✓ Seguir as “Instruções de utilização” dadas pelo fornecedor
- ✓ Cumprir a recomendação de toma mínima de ensaio
- ✓ Respeitar a temperatura de armazenamento (-20 °C, +4 °C, +20 °C)
- ✓ Ter em atenção a humidade (ex. actividade biológica)
- ✓ Corrigir os resultados na base indicada (ex: massa seca, se necessário)
- ✓ Evitar contaminações
- ✓ Nos casos em que está indicado a preparação da amostra, deve-se aplicar o protocolo em conformidade
- ✓ Não usar um CRM para além do seu prazo de validade (salvo prolongamento do período de validade do certificado)

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

Utilização do MRC para:

- ✓ Calibração como parte de um processo de medição
  - Substâncias puras
  - CRM de matriz (ex. análise de aço por XRF)
- ✓ Validação do procedimento de medição
- ✓ Controlo da qualidade e garantia da qualidade
- ✓ Comparação com materiais “in-house”

### 5.8 Análise de Materiais de Referência Certificados

- **Frequência**

Tendo em conta os preços dos MRC e o facto do CQ poder ser efectuado utilizando ferramentas mais baratas, a frequência de análise de MRC pode ser semestral ou anual.

No entanto, nalguns métodos de ensaios os MRC são usados em rotina.

A utilização de um MRC, não garante que o resultado da medição seja de certeza correcto





### Exercícios:

1. Um laboratório de uma indústria vidreira da República Checa está a pensar implementar o controlo externo da qualidade dos ensaios. Indique quais as vantagens que teriam com esse processo e que tipo de acções de controlo externo lhes recomendaria?
2. O laboratório do exercício anterior participou num teste de aptidão para a determinação de chumbo em estudos de migração daquele metal. Este laboratório obteve um “z-score” de -1,3 e um “En-score” de 0,7. Que informações sobre o desempenho do laboratório se podem obter através destes dados?
3. O mesmo laboratório participou num teste de aptidão para a determinação de cádmio em extractos acéticos de estudos de migração de metais de vidrados de pratos. Este laboratório obteve um “zeta-score” de -3,1 e um “En-score” igual a 1,5. Destes dados que informações sobre o desempenho do laboratório se podem obter?

### Exercícios:



4. Um laboratório participou num teste de aptidão de análise química de águas de consumo humano, tendo reportado um teor de nitritos de  $(0,91 \pm 0,12)$  mg L<sup>-1</sup> utilizando um factor de expansão de 2 para um nível de confiança de 95%.
- Considerando que o valor de referência do item analisado é  $(0,961 \pm 0,017)$  mg L<sup>-1</sup> e que o desvio padrão de referência é 10% da melhor estimativa do valor de referência (neste caso 0,961 mg L<sup>-1</sup>), calcule os z-score e En-score obtidos.
  - Considerando os valores dos z-score e En-score, o que se pode concluir sobre a qualidade do resultado reportado pelo laboratório?
5. Um laboratório pretende comprar um material de referência certificado MRC e para tal pediu um orçamento a um fornecedor. No orçamento encontra-se a seguinte informação:

MRCA:  $(221 \pm 18)$  mg g<sup>-1</sup> (para um factor de expansão de 3 e nível de confiança de 99%)

MRCB:  $(320 \pm 10)$  mg g<sup>-1</sup> (para um factor de expansão de 2 e nível de confiança de 95%)

Em face deste orçamento diga, justificando, por qual dos materiais optaria de modo a obter a produção de resultados menos incertos.