

# RECOMENDAÇÕES PARA O USO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

**Maria Alice C. de Goes**

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Av Pedro Calmon, 900. Rio de Janeiro/RJ  
E-mail: agoes@cetem.gov.br

---

## RESUMO

Em geral, os processos de tomada de decisão na indústria e pesquisa mineral têm como base resultados analíticos. A caracterização química de amostras de rochas, minérios brutos, em processamento ou seus produtos finais beneficiados, solos ou sedimentos, é uma etapa essencial de qualquer projeto no setor mineral. A confiança nos resultados de medição química, base do sistema de informação tecnológica, é garantida pelo uso de materiais de referência certificados (MRC). O uso de MRC na calibração de sistemas de medição, avaliação e validação de métodos analíticos, estabelecimento de valores para outros materiais e controle da qualidade é uma prática laboratorial reconhecida por diversas organizações e ratificada em normas internacionais, como, por exemplo, a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 - Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaios e calibração. De modo geral, a demanda por novos materiais de referência e de melhor qualidade excede o disponível no mercado. Existe, entretanto, um número cada vez maior de produtores de material de referência. A demonstração de sua competência técnica em conformidade com a norma ABNT ISO Guia 34:2004 - Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência, constitui, atualmente, requisito básico para garantir a qualidade dos materiais de referência produzidos. Por outro lado, os usuários de MRC devem estar preparados para avaliar a competência técnica dos produtores de material de referência a partir das informações fornecidas em relatórios, certificados e outras declarações. O objetivo deste trabalho é apresentar recomendações e critérios para que os usuários selecionem e façam uso adequado de MRC de amostras minerais.

**PALAVRAS-CHAVE:** controle da qualidade, material de referência certificado, rastreabilidade

## ABSTRACT

Nearly, every decision-making process in mineral research or industry depends on analytical data. Chemical characterizations of rock, ore, in process or final products, soil and sediment samples are addressed as part of any project in a mineral area. Reference materials are an important tool in realizing a number of aspects of measurement quality and are used for method validation, calibration, estimation of measurement uncertainty, training, internal quality control and external quality assurance purposes. The use of reference materials is a laboratory practice recommended by international standards as, for example, ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Generally, the demand for new reference materials of higher quality exceeds supply in terms of the range of materials and availability. There is an increasing number of reference materials producers and a demonstration of their technical competence according to ABNT ISO Guide 34:2004 - General requirements for the competence of reference materials producers, is now a basic requirement for ensuring the quality of reference materials. On the other hand, CRM users must be cautious and seek clear evidence of supplier's competence from technical reports, certificates and statements. This presentation will describe criteria and recommendations for selection and use of the mineral sample reference materials.

**KEY WORDS:** quality control, certified reference material, traceability.

## 1. INTRODUÇÃO

Em geral, os processos de tomada de decisão na indústria e pesquisa mineral têm como base resultados analíticos. A caracterização química de amostras de rochas estereis ou mineralizadas, de minérios brutos, em processamento ou seus produtos finais beneficiados, ou ainda materiais sob estudo ainda na fase de prospecção como, por exemplo, solos ou sedimentos de drenagem, é uma etapa essencial de qualquer projeto no setor mineral.

A qualidade dos resultados de medição química, base do sistema de informação tecnológica, é garantida pelo uso de materiais de referência na validação de métodos, calibração, estimação de incerteza de medição, estabelecimento de valor para outros materiais, treinamento, controle da qualidade e garantia da qualidade. Essas são práticas laboratoriais reconhecidas por diversas organizações e ratificadas em normas internacionais como, por exemplo, a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.

De modo geral, a demanda por novos materiais de referência e de melhor qualidade excede o disponível no mercado. Existe, entretanto, um número cada vez maior de produtores de material de referência. A demonstração de sua competência técnica em conformidade com a norma ABNT ISO Guia 34 (2004) constitui, atualmente, requisito básico para garantir a qualidade dos materiais de referência produzidos. Por outro lado, os usuários de MRC devem estar preparados para avaliar a adequação dos materiais de referência disponíveis a partir das informações fornecidas pelos produtores em relatórios, certificados e outras declarações.

## 2. TIPOS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Material de referência (MR) é um material suficientemente homogêneo e estável em relação a uma ou mais propriedades especificadas, estabelecido para ser adequado para o uso pretendido em um processo de medição. Material de referência certificado (MRC) é um material de referência caracterizado por um procedimento metrologicamente válido, acompanhado por um certificado que fornece o valor da propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração da rastreabilidade metroológica (ISO Guide 35, 2006).

Materiais de referência são utilizados para dar suporte a medições envolvendo composição química, biológica, clínica, física, propriedades de engenharia e outras áreas tais como gustação e odor. Eles são caracterizados para "identidade" (estrutura química, tipo de fibra, espécies microbiológicas etc) ou para "valores de propriedade" (quantidade de um constituinte químico especificado, dureza etc). Dentre os tipos de materiais de referência mais comumente encontrados tem-se (ILAC, 2005):

- **Substâncias puras** caracterizadas para pureza química e/ou impurezas em nível traço.
- **Soluções padrão** e misturas de gás, normalmente preparadas gravimetricamente a partir de substâncias puras e usadas com o objetivo de calibração.
- **Materiais de referência de matriz** caracterizados para a composição química de constituintes maiores, menores e traço. Tais materiais podem ser preparados a partir de matrizes naturais contendo os componentes de interesse, ou a partir da preparação de misturas sintéticas.
- **Materiais de referência físico-químicos** caracterizados para propriedades tais como ponto de fusão, viscosidade e densidade ótica.
- **Objetos de referência ou artefatos** caracterizados para propriedades funcionais tais como gustação, odor, número de octanas e dureza. Esse tipo também inclui espécimes microscópicos caracterizados para propriedades tais como tipo de fibra e espécimes microbiológicos.

Os materiais de referência podem ser classificados em (JCGM, 2008):

- **Material de referência primário** caracterizado por procedimento de referência de medição primário.
- **Material de referência secundário** caracterizado por meio da calibração com material de referência primário para a quantidade de mesmo tipo.
- **Material de referência interno ou de trabalho** utilizado rotineiramente para calibrar equipamentos ou sistemas de medição.

## 3. O PAPEL DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA NO ARMAZENAMENTO E TRANSFERÊNCIA DE VALORES DE PROPRIEDADES

Os materiais de referência certificados auxiliam na transferência da medição, no tempo e no espaço, semelhantemente aos instrumentos de medição e medidas materializadas. Os valores de propriedades obtidos por medição

e armazenados pelo MRC durante seu período de validade podem ser utilizados como valores de referência para fins de intercomparação ou transferência (ABNT ISO Guia 33, 2002).

O procedimento para estabelecer os valores de propriedades pode envolver métodos primários, métodos de tendência conhecida, métodos independentes, comparações interlaboratoriais ou uma combinação destes procedimentos. A rastreabilidade, mesmo que não declarada, pode ser descrita, respectivamente, como rastreabilidade ao Sistema Internacional (SI), à padrões internacionais e aos resultados de métodos especificados.

Para que um dado MRC tenha um desempenho adequado no armazenamento e transferência de valores de propriedades, os seguintes critérios técnicos devem ser atendidos:

- O material e os valores de propriedades devem ser estáveis por um período de tempo aceitável, sob condições realistas de armazenamento, transporte e utilização. Os MRC não devem se deteriorar por envelhecimento (oxidação, biodegradação, sedimentação, etc) ou pelo uso (poluição, evaporação e diluição).
- O MRC deve ser suficientemente homogêneo, ou seja, os valores de propriedades medidos em diferentes porções do lote do material devem estar dentro de limites aceitáveis de incerteza.
- A documentação sobre a produção do MRC deve ser clara e estar disponível, incluindo o certificado em conformidade com a ABNT ISO Guia 31(2004)

#### 4. USO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

De modo geral, a exatidão de medições pode ser garantida quando:

- Métodos validados e equipamentos apropriados são utilizados.
- Pessoal qualificado e competente realiza a medição.
- A comparabilidade com medições realizadas em outros laboratórios é assegurada (rastreabilidade e incerteza de medição).
- A evidência de desempenho independente é disponível (ensaio de proficiência).
- Procedimentos de controle da qualidade e garantia da qualidade bem definidos são empregados, envolvendo, preferencialmente, acreditação de terceira parte.

Diferentes tipos de materiais de referência são requeridos para diferentes funções em um processo de medição. A Figura 1 ilustra a utilização de materiais de referência de matriz e soluções padrão em um processo de medição química. A seguir são apresentados alguns exemplos do uso de materiais de referência.

##### 4.1 Calibração

Um material de referência certificado primário, tipo substância pura ou solução padrão, é desejável para a calibração da etapa de medição de um método analítico. As demais etapas anteriores à medição, tais como preparação da amostra, extração do analito, remoção de interferências e mudança de estado do analito não estão cobertas. Portanto, as avaliações das perdas de analito, contaminações, interferências e estimação das respectivas incertezas associadas devem ser consideradas como parte da validação do método.

Alguns outros métodos, tais como análise por espectrometria de fluorescência de raios x, utilizam materiais de referência certificados de matriz para calibração do processo analítico como um todo. Além da semelhança entre as matrizes, a forma do constituinte deve ser a mesma nas amostras e nos MRC e a faixa de concentração analítica deve conter a concentração das amostras.

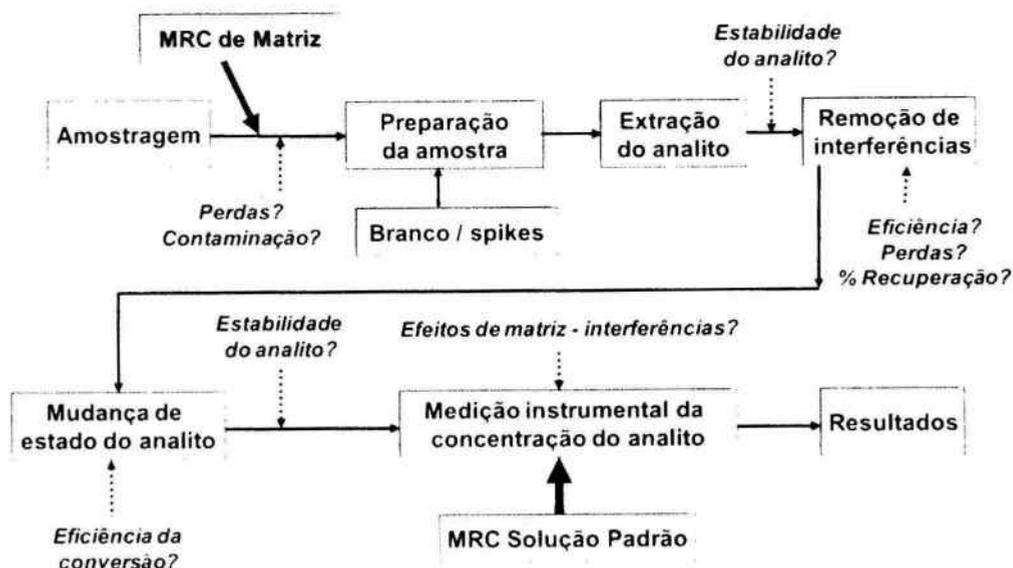


Figura 1 - Ilustração de um processo de medição química

## 4.2 Validação de Métodos

A utilização de materiais de referência certificados de matriz é recomendada no desenvolvimento e validação de um método analítico. A exatidão do método pode ser avaliada dentro dos limites da incerteza do valor certificado e a incerteza do método que está sendo validado. É importante que o MRC forneça valores certificados rastreáveis e que também seja adequado no que diz respeito ao tipo de matriz, concentração do analito etc. E, ainda, um número de MRC com diferentes concentrações do analito de interesse, que cubram toda a faixa de concentração do método, deve ser utilizado na validação.

## 4.3 Verificação do Uso Correto de um Método

A aplicação bem sucedida de um método validado depende do seu correto uso, no que diz respeito à habilidade do operador e adequação de equipamentos, reagentes e padrões. Materiais de referência podem ser usados para treinamento, verificação de métodos não utilizados frequentemente e averiguação de todo processo quando resultados inesperados são obtidos.

## 4.4 Controle da Qualidade e Garantia da Qualidade

Um material de referência interno, com matriz e composição similares aos da amostra, pode ser adequado para uso como material controle da qualidade. Neste caso, a homogeneidade e estabilidade do material são essenciais. Os mesmos requisitos se aplicam às amostras utilizadas em ensaios de proficiência, em que se avalia o desempenho de medições em diferentes laboratórios.

## 5. SELEÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Apesar de existir um grande número de produtores de materiais de referência, a demanda por novos materiais de referência e de melhor qualidade excede o disponível comercialmente. É raro se ter muitas alternativas de MRC para uma dada aplicação. Entretanto, caso isto ocorrer, o usuário deve saber escolher o material disponível mais adequado.

É recomendado que os valores de propriedades e a incertezas associadas de um MRC sejam estabelecidos em conformidade com os Guias ISO 31, 34 e 35 (2004, 2006), as quais estabelecem requisitos para a produção de materiais de referência e materiais de referência certificados. Os certificados de análise devem conter todas as informações pertinentes ao emprego do MRC, incluindo fatores como: condições recomendadas para o armazenamento, instruções para a utilização, valores das propriedades certificadas e sua incerteza associada e prazo de validade.

Entretanto, nem sempre todos os dados sobre os valores certificados e suas incertezas estão disponíveis para o usuário. Neste caso, os usuários devem ser cautelosos e buscar obter do produtor, evidências da rastreabilidade dos valores certificados e da competência dos laboratórios envolvidos no processo de certificação.

A demonstração da competência técnica dos produtores de materiais de referência em conformidade com a norma ABNT ISO Guia 34 (2004) constitui, atualmente, requisito básico para garantir a qualidade dos materiais de referência produzidos.

Na seleção de um MRC, o critério “adequação à finalidade que se propõe” é tanto ou mais importante que o critério “menor incerteza do valor certificado”. Outros fatores que devem ser considerados são a extensão do suprimento, o custo relativo e a disponibilidade do MRC.

A adequação de um material de referência depende de detalhes da especificação analítica. Os fatores a serem considerados incluem (EURACHEN/CITAC GUIDE, 2003):

- O analito de interesse.
- A faixa de concentração da medição.
- A semelhança de matrizes e interferências potenciais
- Tamanho de amostra
- Homogeneidade e estabilidade do material
- Incerteza de medição
- Procedimentos de caracterização e certificação (medição e estatístico)

## 7. REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT ISO Guia 33: Utilização de materiais de referência certificados. Rio de Janeiro, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT ISO Guia 31: Materiais de Referência - Conteúdo de certificados e rótulos. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT ISO Guia 34: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaios e Calibração. Rio de Janeiro, 2005.
- EURACHEN/CITAC GUIDE: Traceability in Chemical Measurement - A guide to achieving comparable results in chemical measurement. 2003.
- INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION. ILAC-G9: Guidelines for the selection and use of certified reference materials. Silverwater, 2005.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION. ISO GUIDE 35: Reference materials - General and statistical principles for certification. Geneva, 2006.
- JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY / WORKING GROUP 2. JCGM 200: International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3<sup>rd</sup> edition, 2008.