

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE LABORATÓRIOS SUBCONTRATADOS PARTICIPANTES DE PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

M. A. C. de Goes

Coordenação de Processos Mineraiis, Centro de Tecnologia Mineral
Av. Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ, 21941-590. e-mail:agoes@cetem.gov.br

RESUMO

O Centro de Tecnologia Mineral – CETEM - produz materiais de referência certificados de amostras minerais para aplicação na calibração de equipamentos de medição, desenvolvimento, validação ou controle da qualidade de métodos analíticos. A caracterização do lote de material é realizada por meio de um programa de medição interlaboratorial, com a participação de laboratórios subcontratados com competência reconhecida na área mineral, utilizando, sempre que possível, mais de um método analítico independente. Os laboratórios são selecionados com base na capacidade de atender aos requisitos especificados no plano de produção, em termos da sua competência técnica e de requisitos do sistema de gestão da qualidade considerados relevantes. A competência do laboratório subcontratado é avaliada com base em informações sobre a infraestrutura laboratorial ou experiência prévia em medição de matriz semelhante a do candidato a material de referência. O reconhecimento da competência técnica, por meio da obtenção de acreditação, e o desempenho histórico em estudos de intercomparação laboratorial são também considerados. Um material, com matriz compatível com aquela do candidato a material de referência e cujos valores de propriedade se encontram bem estabelecidos e em níveis de concentração adequados, é enviado aos laboratórios para que seja utilizado para o controle da qualidade. Os resultados reportados pelos laboratórios para a amostra controle são utilizados como base na tomada de decisão sobre aceitação/rejeição dos resultados reportados para o candidato a material de referência. O presente trabalho descreve o modelo adotado pelo Programa Materiais de Referência Certificados do CETEM para seleção e avaliação de laboratórios subcontratados.

PALAVRAS-CHAVE: laboratório, desempenho, programa interlaboratorial, material de referência.

1. INTRODUÇÃO

Materiais de referência certificados (MRCs) são materiais suficientemente homogêneos e estáveis com relação a uma ou mais propriedades especificadas, caracterizados por um procedimento metrologicamente válido, e acompanhados por certificado que contém os valores das propriedades certificadas, suas incertezas associadas e uma declaração de rastreabilidade metrológica (ISO Guide 30/Amd 1, 2008). Os MRCs dão suporte às medições, contribuindo para a redução das incertezas relacionadas aos resultados, tornando mais confiáveis as decisões tomadas para o desenvolvimento de processos na área mineral.

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um dos institutos de tecnologia subordinados ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT. Dentre as suas atividades destaca-se a produção de materiais de referência certificados de amostras minerais em conformidade com os requisitos do ISO Guide 34 (2009). Os aspectos técnicos e de apoio envolvidos no planejamento da produção, aquisição e processamento da matéria-prima, avaliação da homogeneidade e da estabilidade, caracterização do lote, atribuição de valores de propriedades, certificação e distribuição dos materiais de referência são coordenados pelo Programa Materiais de Referência Certificados. A caracterização do lote de material é realizada por meio de um programa de medição interlaboratorial, com a participação de laboratórios subcontratados com competência reconhecida na área mineral, utilizando, sempre que possível, mais de um método analítico independente. A Figura 1 mostra o processo de produção de materiais de referência certificados no CETEM.

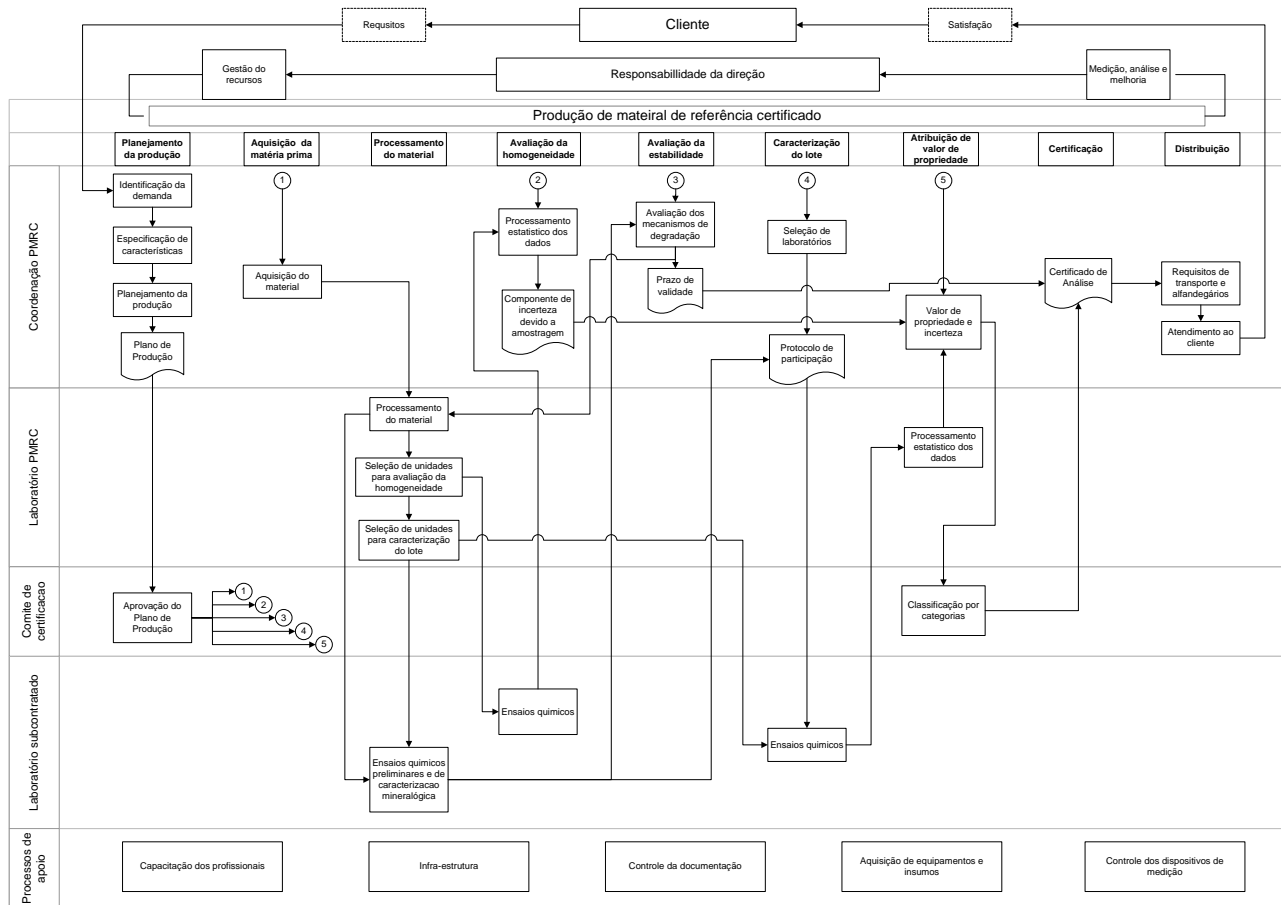


Figura 1 – Processo de produção de materiais de referência certificados no CETEM.

No período 2006 a 2010, O CETEM produziu onze MRCs de bauxita, um MRC de minério de sulfetos de cobre e um MRC concentrado de flotação de sulfetos de cobre. Esses MRCs são utilizados na calibração de equipamentos de medição e no desenvolvimento, validação e controle da qualidade de métodos analíticos, em laboratórios de análise minerais.

2. SELEÇÃO DE LABORATÓRIOS SUBCONTRATADOS

O CETEM mantém atualizado um banco de dados contendo informações sobre o escopo de acreditação/certificação, procedimentos de garantia/controle da qualidade, participação em ensaios de proficiência, tipos de serviços e infraestrutura de laboratórios comerciais, de centro de pesquisas, universidades, serviços geológicos, empresas de mineração e metalurgia etc., que realizam análises minerais e geoquímicas, localizados no Brasil e no exterior. Como exemplo, na Figura 2, são mostradas as informações que contém o cadastro de um laboratório.

Laboratório		Reconhecimento			Comentários
Tipo	Actlabs, CA	Padrão	Organismo	Validade	
Área de Atuação	Geochemical analysis and assaying	9001	-	-	ISO/IEC 17025 includes ISO 9001 and ISO 9002 specifications.
País	CANADA	17025	SCC 673	29/04/2014	Scope of accreditation: CAN-P-1758 (Forensics), CAN -P-1579 (Mineral Analysis) and CAN-P-1585 (Environmental).
Endereço Postal	Activation Laboratories Ltd. - Corporate Headquarters 1336 Sandhill Drive Ancaster, Ontario L9G 4V5 Canada	Ensaio de Proficiência Continued participation in proficiency testing programs like CANMET's PIP-MAL.			Garantia da Qualidade / Controle da Qualidade The accreditation program includes ongoing audits which verify the QA system and all applicable registered test methods. Actlabs' accredited in-house methods are fully validated before being used on client samples. As part of our Quality System, we maintain a schedule for the maintenance and calibration of equipment used in the laboratory.
Site	www.actlabs.com	Serviços / Infraestrutura			
Contato Geral	Tel: + 1.905.648.9611 Fax: + 1.905.648.9613	Analyses can be purely instrumental (INAA or DNC) or can be produced by chemical treatment such as fusion or acid digestion with final analyses commonly by AA, XRF, ICP, ICP/MS titration or gravimetric methods. Having a wide variety of technologies allows the lab to verify "analytical technology bias". It is possible to get some multi-element assays, for example, major oxides, base metal suites, REE, P2O5-Nb2O5-Y2O3-ZrO2-U3O8-ThO2, PGE, W-Mo-In and Au-Ag, but generally the suite is much reduced from those of geochemical packages. This type of analysis also includes a higher level of repeats and certified international reference materials so it becomes readily apparent as to what the precision and accuracy of the analyses are. Assays are also typically higher in cost than geochemical analyses. see Actlabs_Brochure			
Data	Contato	Função	e-mail	Telefone	Comentários
24/08/2008	Dr. Eric Hoffman	General Manager	erichoffman@actlabsint.com	(905) 648-9611	

Figura 2 – Registro do cadastro de um laboratório

Na etapa de planejamento da produção de um material de referência, os laboratórios a serem subcontratados para a realização das análises químicas nas etapas de avaliação da homogeneidade, avaliação da estabilidade e caracterização do lote do material de referência são selecionados com base na capacidade de atender aos requisitos especificados no plano de produção, em termos da sua competência técnica e de requisitos do sistema de gestão da qualidade considerados relevantes. A competência do laboratório subcontratado é avaliada com base em informações sobre a infraestrutura laboratorial ou experiência prévia em medição de matriz semelhante a do candidato a material de

referência. O reconhecimento da competência, técnica por meio da obtenção de acreditação segundo a ISO 17025 (2005) e/ou certificação segundo a ISO 9001 (2008), e o desempenho histórico em estudos de intercomparação laboratorial são também considerados.

Os programas de medição interlaboratoriais para caracterização de materiais de referência, coordenados pelo CETEM, contam com a participação de laboratórios subcontratados com competência reconhecida na área mineral. Os laboratórios participantes do programa de medição interlaboratorial para certificação de materiais de referência de bauxita, realizado no período de setembro de 2008 a março de 2009, são apresentados na Figura 3.

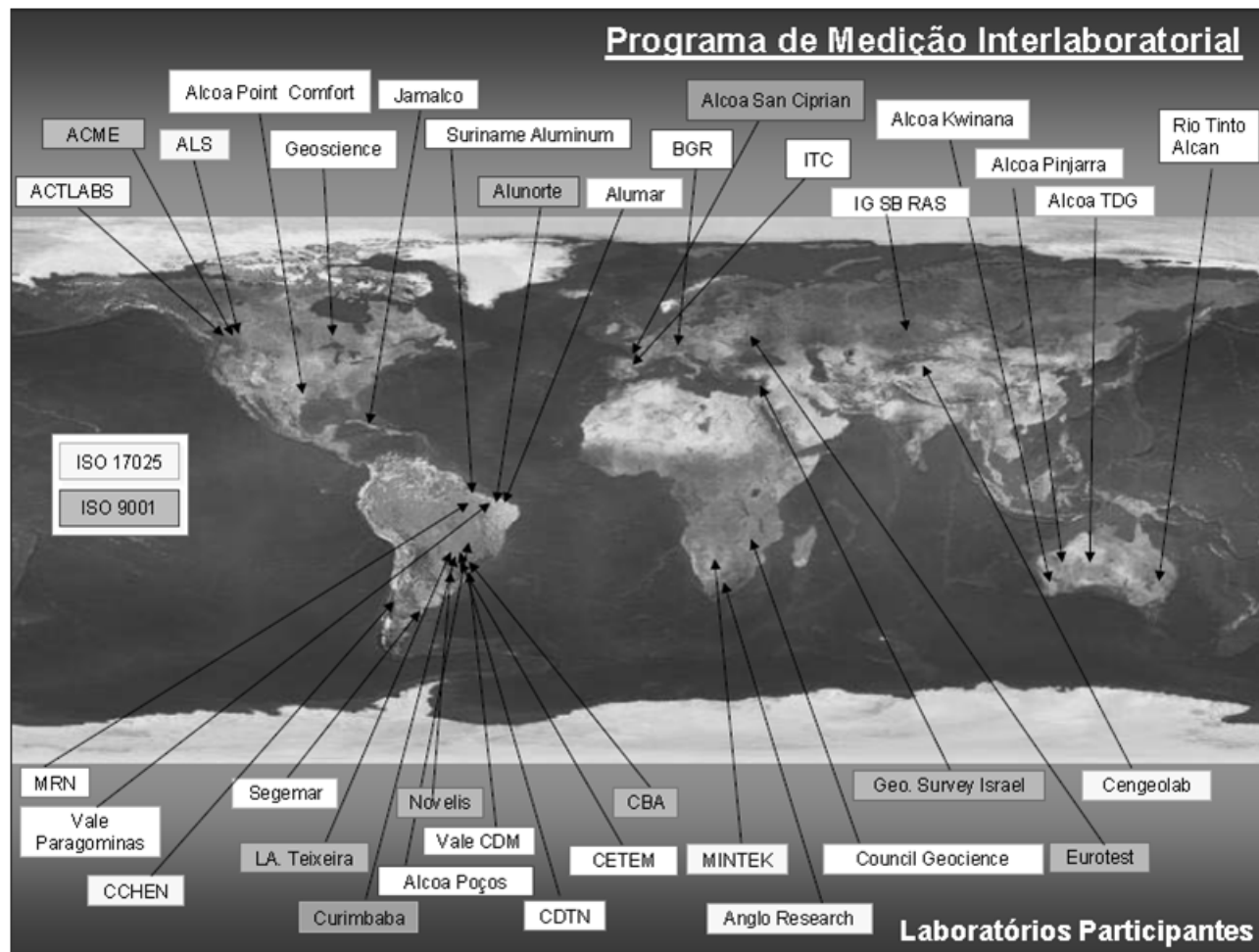


Figura 3 – Laboratórios participantes do programa de medição interlaboratorial.

3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE LABORATÓRIOS SUBCONTRATADOS

O protocolo do programa de medição interlaboratorial inclui o envio de um material para o controle da qualidade, com matriz compatível com aquela do candidato a material de referência e cujos valores de propriedade se encontram bem estabelecidos e em níveis de concentração adequados, junto com o candidato a material de referência a ser caracterizado. Os resultados reportados pelos laboratórios para a amostra controle e outros materiais de referência certificados disponíveis no laboratório são utilizados

como base na tomada de decisão sobre aceitação/rejeição dos resultados reportados para o candidato a material de referência.

O processo de avaliação de um dado laboratório se inicia com a verificação do atendimento ao critério de aceitação para a diferença entre os resultados da medição no material controle da qualidade e no material de referência certificado e os respectivos valores de referência, conforme expresso na equação (ISO 5725-2, 1994)

$$|\bar{x}_m - V_{ref}| < 2\sqrt{u_m^2 + u_{V_{ref}}^2} \quad (1)$$

em que \bar{x}_m é a média das medições, V_{ref} é o valor de referência (valor alvo do material controle da qualidade ou valor certificado do material de referência certificado), u_m é a incerteza padrão de medição e $u_{V_{ref}}$ é a incerteza padrão associada ao valor de referência.

Em seguida, é verificado se o padrão de distribuição dos resultados observados para o material controle da qualidade e para o material de referência certificado é o mesmo para a medição no candidato a material de referência. A decisão sobre a aceitação/rejeição dos resultados do laboratório em questão leva em consideração a maior ou menor semelhança do nível de concentração no material controle da qualidade/material de referência certificado com o nível de concentração no candidato a material de referência. Os resultados reportados por outros laboratórios utilizando o mesmo método analítico e os resultados para materiais de referência certificados com matriz e nível de concentração mais adequados.

3.1.Exemplo da Avaliação do Desempenho de Laboratórios na Certificação do Material de Referência BXPA-4 (Bauxita – Miltônia, Pará)

Caracterização do teor de TiO_2 – Os resultados de medição no candidato a material de referência de bauxita (BXPA-4) e no material de controle da qualidade de bauxita (CQ - 1,42 % TiO_2) são mostrados, nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Neste caso, o nível de concentração de TiO_2 no BXPA-4 e no CQ diferem apenas cerca de 8%. Observa-se que os resultados de medição dos laboratórios L6 e L24 são valores extremos tanto para o CQ quanto para o BXPA-4, quando comparados aos resultados de outros laboratórios utilizando o mesmo método de análise e/ou métodos de análise diferentes. Os laboratórios L15 e L33, apesar de reportarem valores extremos no CQ e no BXPA-4 os resultados de medição apresentam dispersão em torno do valor de consenso. Por outro lado, o valor de consenso de TiO_2 obtido para o BXPA-4 é confirmado pelos resultados dos laboratórios L3 e L4 reportados para aos materiais de referência certificados IPT 131 (1,77 % TiO_2) e Alcan BXT-03 (1,05 % TiO_2), respectivamente. Pelo exposto, os resultados dos laboratórios L6 e L24 não foram incluídos nos cálculos do valor de propriedade do BXPA-4.

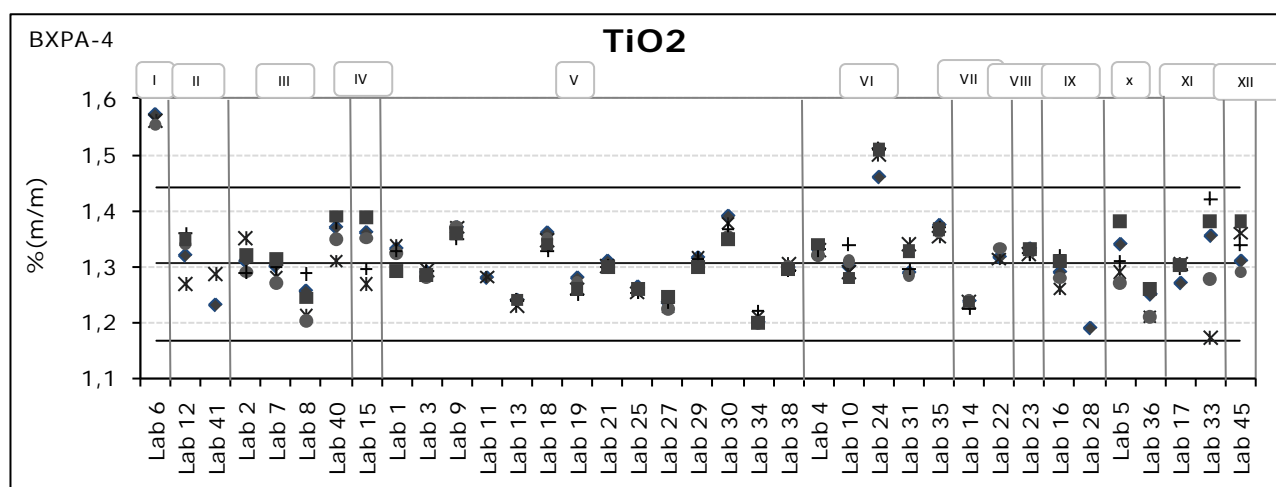


Figura 4 – Resultados de medição de TiO₂ no candidato a material de referência de bauxita BXPA-4
 Métodos de análise: I – DA(HCl-HNO₃-H₂SO₄)/ICP-OES; II – F(Li₂B₄O₇-LiBO₂)/ICP-OES; III- F(Na₂CO₃-Na₂B₄O₇)/ICP-OES; IV – INAA; V – F(Li₂B₄O₇-LiBO₂)/XRF; VI – F(Li₂B₄O₇)/XRF; VII – F(LiBO₂)/XRF; VIII - F(Na₂B₄O₇)/XRF; IX - F/XRF; X - DA(HCl-HNO₃-H₂SO₄)/SPH; XI – F(LiBO₂)/ICP-OES; XII – F(Na₂CO₃-Na₂B₄O₇)/SPH

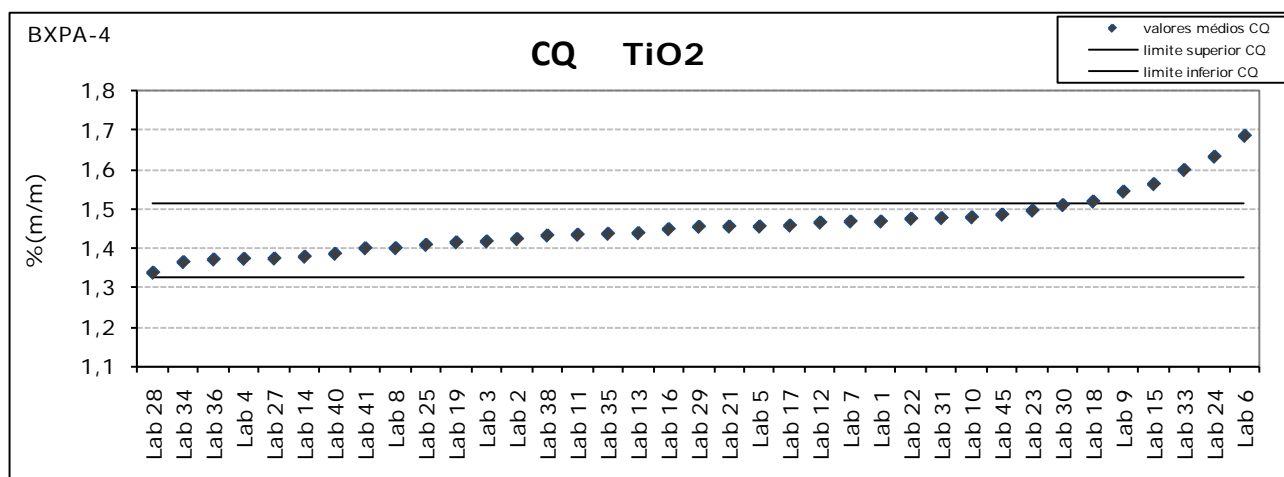


Figura 5 – Resultados de medição de TiO₂ no material controle de qualidade

Caracterização do teor de Fe₂O₃ – Os resultados de medição no candidato a material de referência de bauxita (BXPA-4) e no material controle da qualidade de bauxita (CQ - 12,8 % Fe₂O₃) são mostrados nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Neste caso, o nível de concentração de Fe₂O₃, no BXPA-4 e no CQ, diferem cerca de 45%. Observa-se que os resultados de medição dos laboratórios L4, L27, L28, L42 e L33 são valores extremos para o CQ, entretanto, apenas os resultados de medição do laboratório L33 são valores extremos para o BXPA-4. Os resultados de medição dos laboratórios L5 e L35, apesar de atenderem ao critério de aceitação para o CQ, são discrepantes quando comparados aos resultados de outros laboratórios utilizando o mesmo método de análise e/ou métodos de análise diferentes. Por outro lado, o valor de consenso de Fe₂O₃ obtido para o BXPA-4 é confirmado pelos resultados dos laboratórios L11, L18, L25 e L32 para o material de referência certificado NIST SRM

696 (8,70 % Fe_2O_3) e pelos resultados do laboratório L1 para o material de referência certificado NIST SRM 69b (7,14 % Fe_2O_3). Pelo exposto, os resultados dos laboratórios L5, L33 e L35 não foram incluídos nos cálculos do valor de propriedade do BXPA-4.

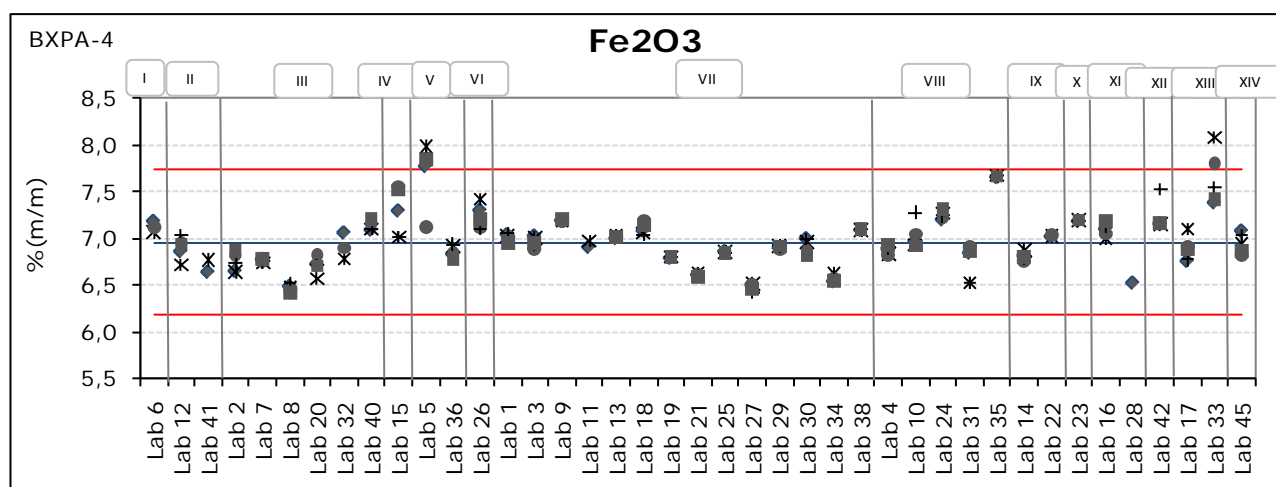


Figura 6 – Resultados de medição de Fe_2O_3 no candidato a material de referência de bauxita BXPA-4
Métodos de análise: I – DA($\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$)/ICP-OES; II – F($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$)/ICP-OES; III- F($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)/ICP-OES; IV – INAA; V – DA($\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$)/TIT; VI - F(Na_2CO_3)/TIT; VII - F($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$)/XRF; VIII – F($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)/XRF; IX – F(LiBO_2)/XRF; X - F($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)/XRF; XI - F/XRF; XII - F($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)/FAAS; XIII – F(LiBO_2)/ICP-OES; XIV – F($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)/SPH

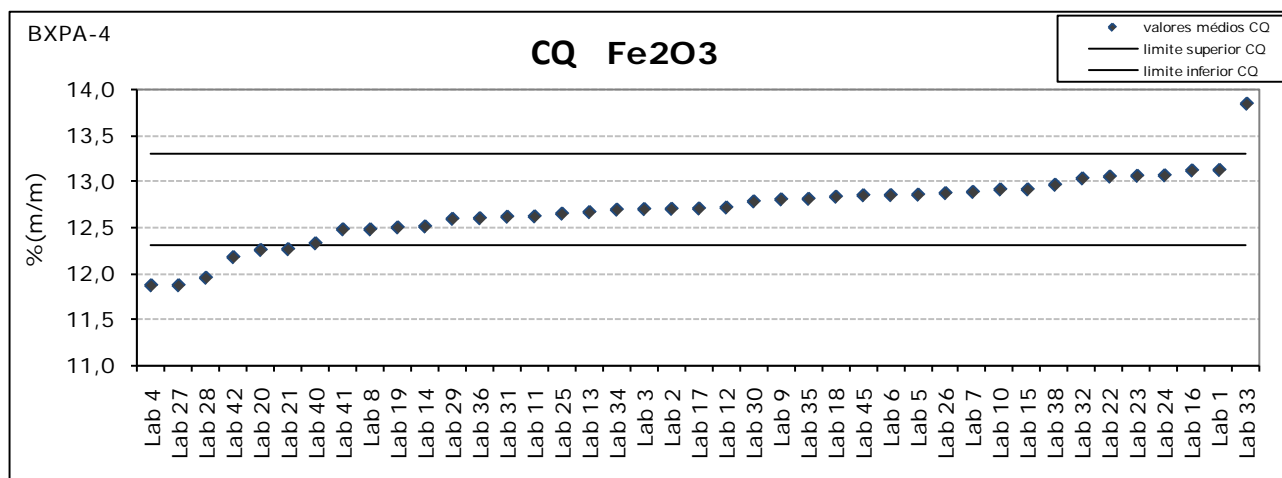


Figura 7 – Resultados de medição de Fe_2O_3 no material controle da qualidade.

Estatística z score – A estatística z score (ISO 13528, 2005) possibilita a avaliação da exatidão dos seus resultados de um laboratório e a comparação de seu desempenho com os demais participantes. Um valor de z superior a 3 ou inferior a -3 indica um desempenho insatisfatório do laboratório na realização do processo de medição. Por outro lado, um valor de z compreendido entre 3 e 2 ou -2 e -3 deve ser considerado como um sinal de advertência. A Figura 8 mostra os valores de z -score para as medições de TiO_2 no candidato a material de referência de bauxita BXPA-4.

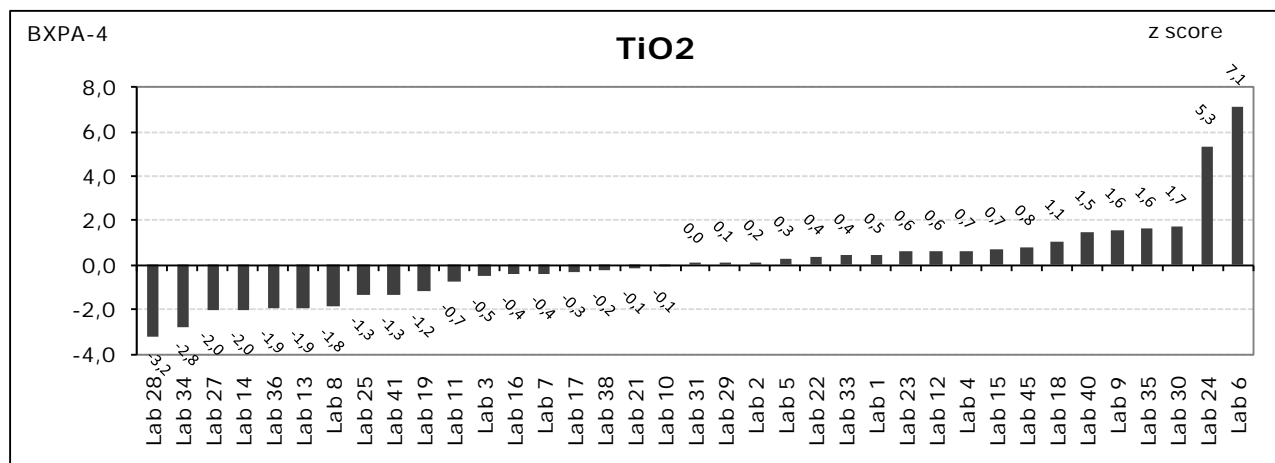


Figura 8 – Valores z-score para medição de TiO_2 no BXP4-4.

4. CONCLUSÕES

A qualidade dos materiais de referência certificados produzidos pelo CETEM é garantida pelo sistema de gestão em conformidade com o ISO Guia 34:2009. São mantidos registros de todos os laboratórios subcontratados, incluindo evidências da sua competência técnica e resultados das avaliações realizadas. A descrição dos métodos analíticos utilizados e os resultados reportados pelos laboratórios em programas interlaboratoriais anteriores são mantidos e permitem avaliação técnica posterior.

Como resultado deste processo, um relatório de avaliação da proficiência do laboratório para as medições realizadas é elaborado e encaminhado aos laboratórios participantes. O CETEM, na qualidade de produtor de materiais de referência certificado, tem responsabilidade na subcontratação dos laboratórios e, portanto, procura, desta forma, apoiar as ações que estes venham a tomar para o aprimoramento de suas atividades, com base nas evidências objetivas de sua competência técnica na participação em programas de medição interlaboratorial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração.

ABNT NBR ISO 9001:2008 – Sistemas de gestão da qualidade – Requisitos.

ISO 13528:2005 – Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons

ISO Guide 30 / Amd 1:2008. Terms and definitions used in connection with reference materials. Amendment 1 Revision of definition for reference material and certified reference material.

ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence of reference material producers.

ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) measurement methods and results – Part 2: Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.