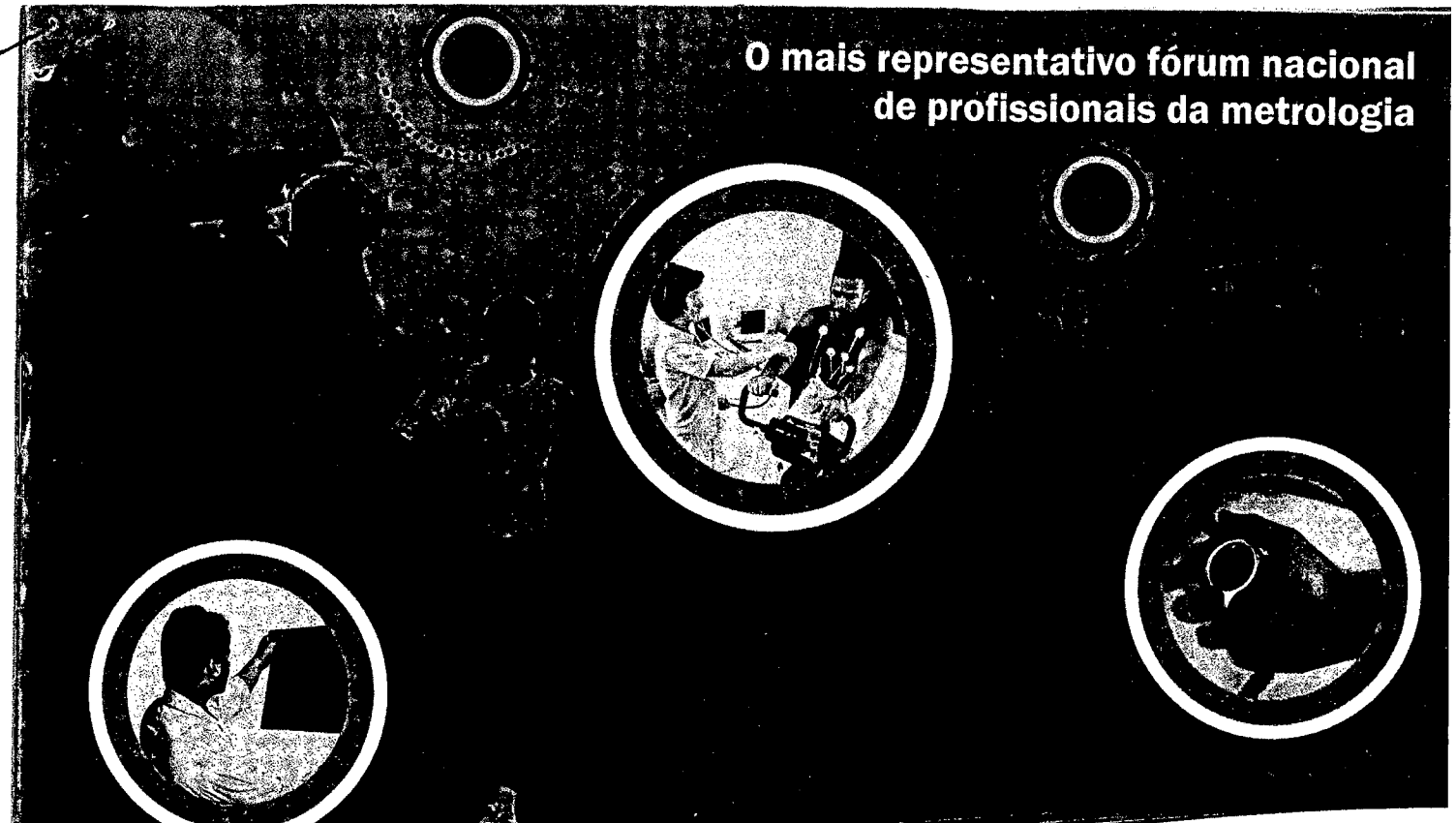
O mais representativo fórum nacional
de profissionais da metrologia



ENQUALAB - 2008

Congresso da Qualidade em Metrologia

09 a 12 de junho de 2008
Grand Mercure Ibirapuera – SP

PROGRAMA

13647

programação 11 de junho

sala A

METROLOGIA EM QUÍMICA
08h30
O uso de materiais de referência certificados para garantir a comparabilidade dos resultados das medições químicas (Olívio P. Junior/IPEN)
09h15
Caracterização de KCL e soluções de HCL por titulação coulométrica para o monitoramento da qualidade da água. (Paulo P. Borges, Isabel Cristina S. Fraga, Sidney P. Sobral, Júlio Cesar Dias, Bianca de S. R. Marques, Vanderléa de Souza- Inmetro.)

10h00 COFFEE BREAK

METROLOGIA EM QUÍMICA
10h30
Implantação do sistema primário de medição de condutividade eletrolítica no Inmetro.
(Isabel C. S. Fraga, Paulo P. Borges, Bianca S. R. Marques, Wiler B. S. Junior, Carla M. Ribeiro, Sidney P. SobraL, Jéssica C. Lopes, Júlio C. Dias e Vanderléa de Souza - Inmetro)
11h15
A carta de controle como ferramenta metrológica na comparabilidade entre a área operacional e a laboratoriai na indústria do xisto. (Rochellis Pacheco e ,Erasto Gaertner - PETROBRAS)

12h30 ALMOÇO

METROLOGIA EM QUÍMICA
14h00
Desenvolvimento de estudos de repetitividade e reprodutibilidade aplicados em ensaios de polímeros. (Filipe de Medeiros Albano - Rede Metrológica RS, Ana Paula Azeredo e Tammy Souza - Braskem)
14h45
Efeitos do armazenamento sobre a representatividade de amostras de petróleo quanto à característica de volatilidade.
(Kátia S. Pereira, Maurício C.dos Santos, Juliana B. Tamanqueira, Bernadete Adão, Rosa C. U. Vasconcellos, Ana C.A.J. do Nascimento, Cristina F. B. Camacho - Petrobras)
15h30
Análise de Compostos C1 e C2 em amostras de hidrocarbonetos liquefeitos.
(Nilson T. Vaggione, Claudio T. Della Volpi,Fabíola M. Nakagami, Guilherme M. de Oliveira, Luciano F.Pereira,Silvia L. Vianna - White Martins)

16h15 COFFEE BREAK E SEÇÃO PÔSTER

sala B

AUTOMAÇÃO
08h30
Qual a contribuição da automação para um laboratório de ensaios?
(Edilson Tsutomu Kishimoto e José Carlos T. de B. Moraes - Poli-USP.)
09h15
Automação de workflow em laboratórios.
(Charles R. Stempniak; Felipe Marcon; Sérgio Kawanami - AUTOMA)

10h00 COFFEE BREAK

INCERTEZA DE MEDIÇÃO
10h30
Comparação das diferentes técnicas para exclusão de "outliers" (Elcio Cruz de Oliveira - Petrobras/Transpetro)
11h15
Cálculo da incerteza de medição do ângulo de rotação do plano de polarização da luz devido a um padrão de quartzo.
(Ana Paula D. Alvarenga, Karoline de Souza, Edmara Medeiros Borges, Ricardo S. França, Hakima Belaidi.- Inmetro)

12h30 ALMOÇO

INCERTEZA DE MEDIÇÃO
14h00
Incerteza de Medição: alternativas para o Diagrama de Ishikawa e para o gráfico das contribuições individuais. (Paulo Afonso L. Silva - Instituto Militar de Engenharia)
14h45
Cálculo de incerteza de ensaio de tração com os métodos de GUM clássico e de Monte Carlo.
(Bernardo J. G. de Aragão, Edmilson S.Silva - CPqD)
15h30
Incerteza na medição de BSW e na determinação da vazão em poços da Estação Monte Alegre - RN. (Walter Link - IPT/UFRN)

16h15 COFFEE BREAK E SEÇÃO PÔSTER

sala C

METROLOGIA LEGAL
08h30
Contribuição da Metrologia Legal na produção.
(Luiz Carlos - Inmetro)
09h15
A Metrologia Legal como diferencial de qualidade para os instrumentos de medição em um mundo globalizado. (Luzia Gomes e Silva/ Inmetro, Fernando Toledo Ferraz - Latec)

10h00 COFFEE BREAK

METROLOGIA LEGAL
10h30
Metrologia Legal e Avaliação da Conformidade - Uma abordagem no cenário brasileiro.
(Alexandre Sobral - IPEM/SP)
11h15
Impacto das perdas, financeira e técnica, decorrentes do diferencial entre a pressão de entrega do gás natural pela distribuidora de gás canalizado e, a pressão de entrada do gás natural para uso veicular no compressor do posto. (Manoel M. Pantaleão - CEG, Mauricio Cruz Soares de Almeida - Petrobras)

12h30 ALMOÇO

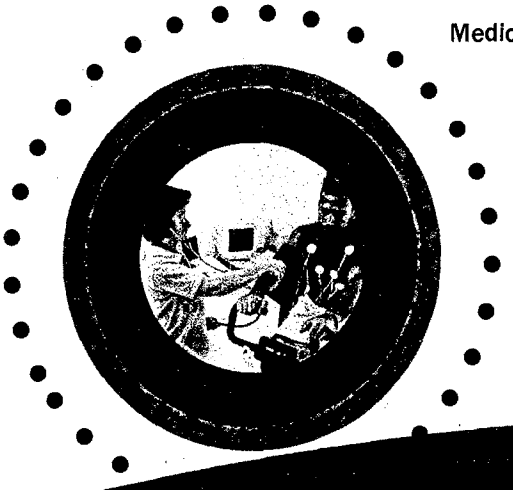
METROLOGIA LEGAL
14h00
A Supervisão Metrológica e as novas formas de atuação aplicadas à Metrologia Legal.
(Alexandre Barbosa Portella, Emmanuel Paiva de Andrade - Inmetro)
14h45
Oficinas autorizadas para Metrologia Legal
(Valmir João Ditomaso - Ipem-SP)
15h30
A importância de controle da Metrologia Legal em produtos pré-medidos de alimentos
(Paulo Roberto Lopes e Heline de Campos Coelho - Ipem-SP))

16h15 COFFEE BREAK E SEÇÃO PÔSTER

PROGRAMA SUJEITO A ALTERAÇÕES

áreas de destaque do ENQUALAB 2008

Química
Mecânica
Elétrica
Petróleo / Gás
Alimentos
Medicina Esportiva



data e local de realização

09 a 12 de junho de 2008

Grand Mercure Ibirapuera
R. Joinville, 515 - Ibirapuera
São Paulo - SP

solenidade de abertura

9 de junho

18h30 - Recepção dos convidados

19h00 - Solenidade de abertura

19h30 - **Palestra Magna:**
A importância da metrologia no esporte
Turíbio Leite de Barros Neto - *Fisiologista do São Paulo Futebol Clube e Coordenador do Centro de Medicina da Atividade Física e do Esporte (EPM).*

20h30 - Coquetel

inscrições para o congresso

categoria	investimento
Associado (REMESP, SBM, e Redes Metrológicas)	R$ 560,00
Não Associado	R$ 760,00
Estudantes (Graduação)	R$ 180,00

inscrições para o congresso visite nosso site **www.remesp.org.br/enqualab**

transporte aéreo e hospedagem

secretaria e organização

IDEA Eventos
Tel: 11 5539 3560 ou 5083 1099
E-mail: remesp@ideaeventos.com.br
Página do evento: www.remesp.org.br/enqualab

ENQUALAB-2008 – Congresso da Qualidade em Metrologia
Rede Metrológica do Estado de São Paulo - REMESP
09 a 12 de junho de 2008, São Paulo, Brasil

O uso de materiais de referência certificados para garantir a comparabilidade dos resultados das medições químicas

Olívio Pereira de Oliveira Junior

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, SP, Brazil, oliviojr@ipen.br

Resumo: A qualidade dos produtos agrícolas ou industrializados que adquirimos, do ambiente em que vivemos ou do estado de nossa saúde vem sendo verificada no mundo atual por meio de resultados de medições químicas. É exatamente por esse motivo que a confiabilidade dos resultados das medições químicas tornou-se um tema relevante não somente para a comunidade científica dedicada à realização das análises, mas para a sociedade em geral. Para que os resultados das medições químicas sejam efetivamente confiáveis, a ponto de permitir a tomada de decisões corretas, uma série de conceitos e práticas no âmbito da metrologia devem ser implantados nos laboratórios analíticos.

Palavras chave: metrologia em química, rastreabilidade metrológica, comparabilidade metrológica, material de referência certificado

1. INTRODUÇÃO

A vida na sociedade urbana e globalizada do mundo atual requer que os resultados de medição sejam comparáveis no tempo e no espaço. Esta necessidade pode ser facilmente verificada tanto em nossa vida pessoal, quando desejamos comparar os resultados de medição do teor de colesterol em nossos exames de saúde periódicos, como nas grandes transações internacionais, quando a qualidade de um produto declarada no laudo do seu fabricante deve ser confirmada no laboratório analítico do comprador.

2. RASTREABILIDADE DOS RESULTADOS

A comparação de dois resultados de medição é uma tarefa simples, mas deve atender a um requisito básico para ser metrologicamente válida: ambos os resultados devem estar relacionados a uma mesma referência.

É a necessidade de comparar rigorosamente dois resultados de medição que tornou o conceito da rastreabilidade tão importante no âmbito da metrologia. O vocabulário internacional de metrologia (VIM) [1] o define da seguinte forma: "propriedade de um resultado de medição, por meio do qual o resultado pode ser relacionado a uma referência, através de uma cadeia contínua e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição".

O sistema de referências mais aceito internacionalmente é o Sistema Internacional de Unidades (SI) [2]; entretanto, não se pode deixar de reconhecer que existem algumas áreas onde o SI ainda não é utilizado, como nos casos da escala delta para medições isotópicas de gases, da escala de PH e da escala de octanagem para classificação do petróleo.

A tabela abaixo apresenta as grandezas, símbolos e unidades de medida que compõem o SI.

Tabela 1 Grandezas de base no SI

Grandeza	Unidade	Símbolo
Tempo	segundo	s
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Intensidade corrente elétrica	ampere	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de matéria	mol	mol
Intensidade luminosa	candela	cd

Entre os diversos aspectos importantes que influenciam a confiabilidade das medições, pode-se seguramente afirmar que o princípio da rastreabilidade é essencial porque ele respalda o analista quando este declara oficialmente o resultado de uma medição [3].

3. O QUE É MESMO UMA MEDIÇÃO?

Neste momento é importante recordar qual é o verdadeiro significado de uma medição. A medição nada mais é do que uma comparação entre o valor de uma grandeza de base com o valor dessa grandeza em uma certa amostra.

Para entender melhor essa comparação na área da química analítica, nada melhor do que recorrer à velha e eficiente balança de pratos, onde a massa do padrão (quilograma) colocado em um prato é comparada com a massa da amostra.

15647

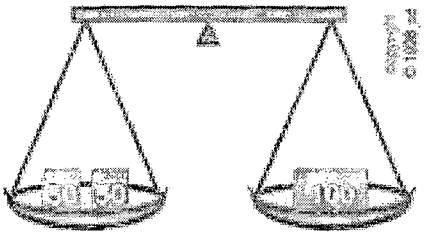


Figura 1. Balança de pratos

4. COMPARABILIDADE METROLÓGICA

Isto nos permite chegar à definição da comparabilidade metrológica oferecida pelo VIM: "comparação de resultados de medição, para grandezas de um determinado tipo, que são rastreáveis metrologicamente à mesma referência".

Fica então evidente que a rastreabilidade metrológica é a condição necessária para a comparabilidade entre dois resultados de medição obtidos por laboratórios diferentes ou mesmo em períodos de tempo diferentes.

É também fundamental a avaliação da incerteza de medição em cada medida efetuada, de acordo com os procedimentos sugeridos pela norma ISO-GUM[4].

5. RASTREABILIDADE EM MEDIÇÕES QUÍMICAS

Para garantir a rastreabilidade metrológica dos resultados de medições químicas é portanto necessário fazer uma comparação, ou seja, medir o valor da grandeza desejada na amostra e em um padrão, que no campo das medições químicas deve ser chamado de material de referência.

Ao fazer essa operação, torno o valor obtido em minha amostra rastreável ao valor da grandeza contida no material de referência utilizado. Se este material de referência for certificado, então o valor de tal grandeza estará diretamente relacionado ao SI ou a um outro sistema de referências internacionalmente aceito[5].

Um material de referência é definido no VIM da seguinte forma: "material, suficientemente homogêneo e estável com relação às propriedades especificadas, que foi preparado para ser adequado ao uso desejado na medição ou no exame de propriedades nominais".

Quando esse material de referência "vem acompanhado por documentação expedida por um órgão autorizado e fornecendo um ou mais valores de propriedades específicas com incertezas associadas e rastreabilidade, utilizando procedimentos válidos", ele passa a ser definido pelo VIM como material de referência certificado.

Mesmo as técnicas instrumentais mais sofisticadas utilizadas na moderna química analítica, reconhecidas por produzir resultados de medição com altíssima precisão ou repetibilidade, necessitam dos materiais de referência certificados para poderem fornecer resultados de medição exatos.

No entanto, é importante ressaltar que a preparação, caracterização e certificação de materiais de referência certificados é uma atividade muito complexa e onerosa, da qual se ocupam alguns institutos governamentais e pouquíssimas empresas privadas. É realmente muito difícil manter um programa contínuo e diversificado de produção de materiais referência certificados. A tabela 2 apresenta os mais proeminentes produtores deste tipo especial de material.

Tabela 2. Produtores de materiais de referência certificados no exterior

Fabricante	País	Website
NIST	EUA	http://www.nist.gov
IRMM	Bélgica	http://irmm.jrc.ec.europa.eu
BAM	Alemanha	http://www.bam.de
LCG	Inglaterra	http://www.lgc.co.uk

No Brasil, algumas instituições governamentais de pesquisa tem se dedicado a este tema, produzindo materiais de referência certificados para as áreas alimentícia, ambiental, energética, mineral e metalurgica [6]. Alguns exemplos bem sucedidos estão citados na tabela 3.

Tabela 3. Produtores de materiais de referência certificados no Brasil

Fabricante	Material	Espécies certificadas
CETEM	Bauxita	Al_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5, TiO_2,
CENA-USP	Café	Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na,
CTMSP	Urânio	^{234}U, ^{235}U, ^{236}U, ^{238}U
IPEN	Peixe	Hg, Me-Hg, Cd. Pb, As
INT	PH	H^+
IPT	Minério Fe	P, S, SiO_2, AL_2O_3

Um exemplo de como a rastreabilidade metrológica pode ser estabelecida por meio da utilização de materiais de referência é apresentado no anexo 1. Os valores de razão isotópica medidos nos materiais de referência de urânio produzidos e caracterizados no Brasil (MRI 0.5, 0.7, 1.0, 2.5, 3.5, 4.5 e 6.5) estão em relação direta com os valores nos materiais de referência primários (MRP 82, 83, 118, 119, 102, 103, 104, 105, 106 e 107) produzidos no Institute for Reference Materials and Measurement (IRMM-JRC-EU) na Bélgica [7].

6. TIPOS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Existem alguns tipos diferentes de materiais de referência, usualmente conhecidos como padrões de calibração:

6.1 Padrões de soluções orgânicas ou inorgânicas

São os padrões analíticos de elementos químicos ou substâncias puras, utilizadas para preparar soluções em diversas concentrações, para construir curvas de calibração nas técnicas de espectrometria por absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) ou espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS).

6.2 Padrão de elementos em uma matriz

Este é o caso de um elemento químico ou substância com concentração certificada presente em uma matriz de alta pureza. Este padrão é empregado na técnica analítica que utiliza a mesma matriz no padrão de calibração e na amostra (matrix matching), sendo aplicado na análise de alimentos, materiais biológicos, novos materiais, ligas metálicas, solos e sedimentos.

7. APLICAÇÕES

Um material de referência certificado pode ter diversas aplicações no âmbito da química analítica. Eis algumas delas:

Calibração de instrumentos analíticos

Este é o caso já citado onde padrões de elementos químicos puros são utilizados para construir curvas de calibração para uma determinada técnica analítica.

7.2 Validação de procedimentos analíticos

Neste caso o material de referência é utilizado para realizar estudos que visam determinar as seguintes características de um procedimento analítico: limite de detecção, limite de quantificação, faixa de trabalho, sensibilidade, precisão , exatidão, linearidade, robustez e seletividade.

7.3 Controle de qualidade

Neste caso o material de referência é utilizado como amostra de controle, para verificar se os resultados obtidos em um determinado dia estão em conformidade com os resultados obtidos nos ensaios de validação do procedimento analítico.

7.4 Desenvolvimento de material de referência secundário

Em alguns casos utiliza-se o material de referência primário, que por definição foi caracterizado utilizando-se um procedimento de medição de referência primário para certificar uma propriedade em um material de referência secundário.

7.5 Estudos comparativos entre métodos e técnicas diferentes

Neste caso, os resultados de medição produzidos por métodos analíticos diferentes como, por exemplo, espectrometria AAS e ICP-AES, são comparados por meio do uso de um material de referência certificado.

O mesmo ocorre quando se deseja comparar os resultados produzidos por técnicas analíticas diferentes, como ICP-MS e LA-ICP-MS, utilizando um mesmo material de referência certificado.

CONCLUSÃO

Resultados de medições químicas confiáveis e comparáveis no tempo e no espaço, como requer o mundo moderno, somente podem ser obtidos utilizando os conceitos e práticas da metrologia.

A rastreabilidade metrológica é um dos mais importantes conceitos a serem aplicados para se obter a tão desejada comparabilidade metrológica dos resultados de medição.

REFERÊNCIAS

[1] International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms, International Standardization Organization (ISO), 3 rd edition, Switzerland, 2007.

[2] The International System of Units, Bureau International des Poids et Mesures, (BIPM), 7 th edition, France, 1998.

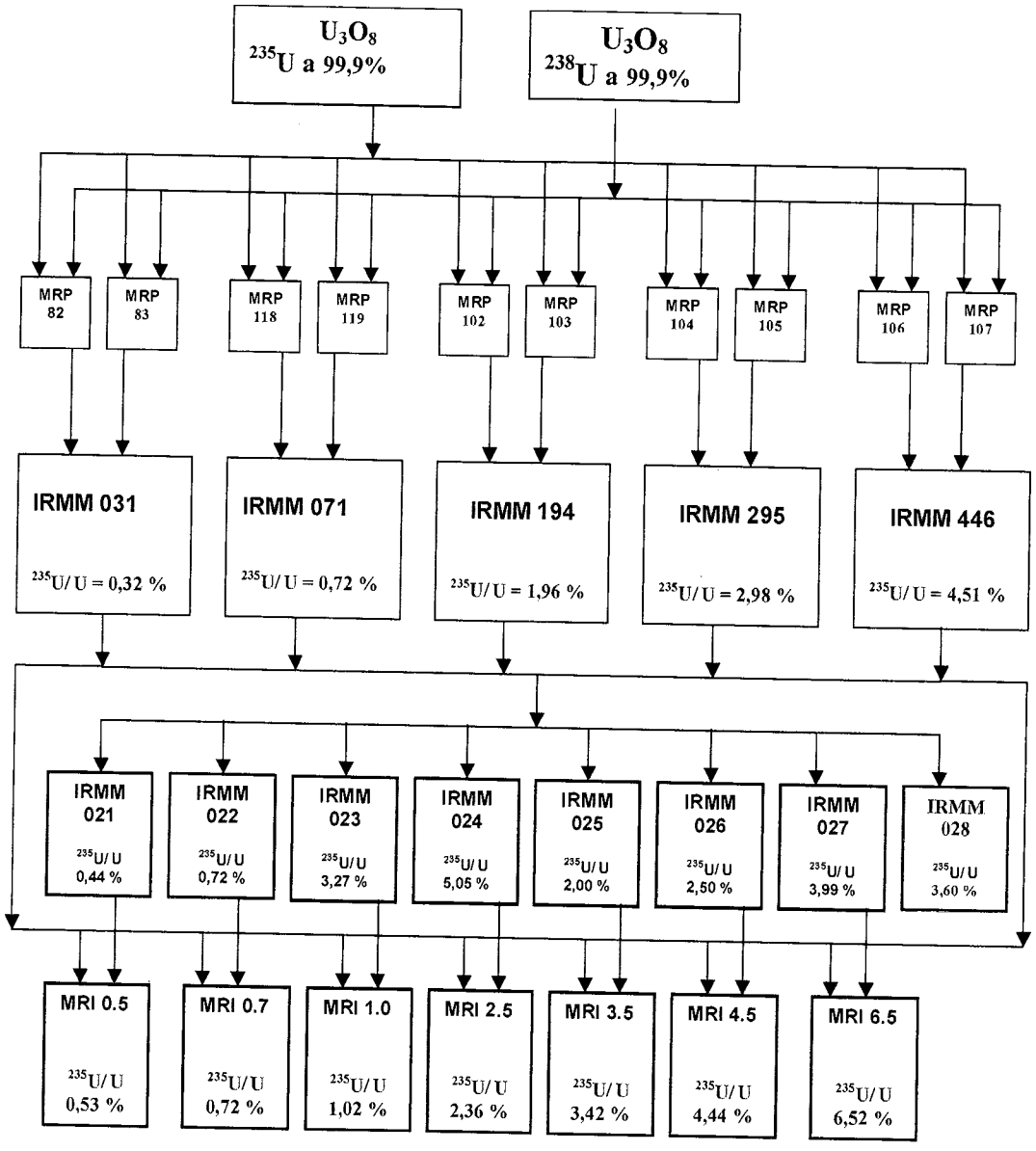
[3] Metrological Traceability of Measurement Results in Chemistry (IUPAC Recommendations 2008), IUPAC-Tr-030.23, Project 2001- 010-3-500, Draft Report.

[4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Standardization Organization (ISO), 1st edition, Switzerland, 1993.

[5] Traceability in Chemical Measurement, A Guide to Achieving Comparable Results in Chemical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide, Switzerland, 2003.

[6] Building Competence in Chemical Metrology for the Brazilian Society, Proceedings of the IV METROCHEM, São Paulo, Brazil, 2007.

[7] Pereira de Oliveira Junior, O., De Bolle, W., Alonso, A. M., Kühn, H., Richter, S. and Wellum, R., A New Set of Uranium Isotope Reference Materials for the Improvement of Nuclear Safeguards in South America, Symposium on Safeguards and Nuclear Management, ESARDA 29th Annual Meeting, Aix en Provence, France, 22-24 May 2007.



Hierarquia metrológica

Material de referência isotópico	Identificação
Primário	82, 83, 118, 119, 102, 103, 104, 105, 106, 107
Secundário	IRMM 031, 071, 194, 295, 446
Secundário	IRMM 021, 022, 023, 024, 025, 026, 027, 028
Secundário	IRMM 0.5, 0.7, 1.0, 2.5, 3.5, 4.5, 6.5

ANEXO 1 **Cadeia da rastreabilidade metrológica para amostras de urânio**