

## Rastreabilidade Metrológica dos Resultados Analíticos

*A rastreabilidade é necessária para permitir a comparação dos resultados.*

Com este folheto, pretendemos esclarecer os laboratórios de ensaio sobre o que é a rastreabilidade dos resultados e como um laboratório a pode demonstrar, através de um exemplo de determinação do mercúrio.



### A rastreabilidade no séc. XIX

Um dia, uma leiteira comprou 1 kg de farinha na mercearia local. No dia seguinte, regressou para vender 1 kg de manteiga ao dono da loja. O merceeiro queixou-se de que faltavam 50 g de manteiga para perfazer 1 kg.  
- *Oh, isso é estranho*, disse a leiteira, *para ter a massa certa, usei o kilograma de farinha que me vendeu ontem para pesar a manteiga!*

### Rastreabilidade hoje

Rastreabilidade é a capacidade de identificar, por exemplo, os antepassados de uma pessoa ou a origem de um produto. A palavra pode ser rastreada ao latim tractus = desenhado ou ao verbo trahere = desenhado.

A rastreabilidade pode referir-se a documentação, e.g. procedimento de amostragem, laboratório, analista, método, etc. Neste documento, tal como na NP EN ISO/IEC 17025, vamos tratar da rastreabilidade dos resultados de medição. Isto significa que estes têm de ser rastreáveis às referências metrológicas<sup>1</sup> utilizadas. Para ser-se específico, vamos utilizar a designação **rastreabilidade metrológica**.

A atual definição do VIM<sup>2</sup> de **rastreabilidade metrológica** é:

*propriedade dum resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição.*

<sup>1</sup>Metrologia é a ciência da medição

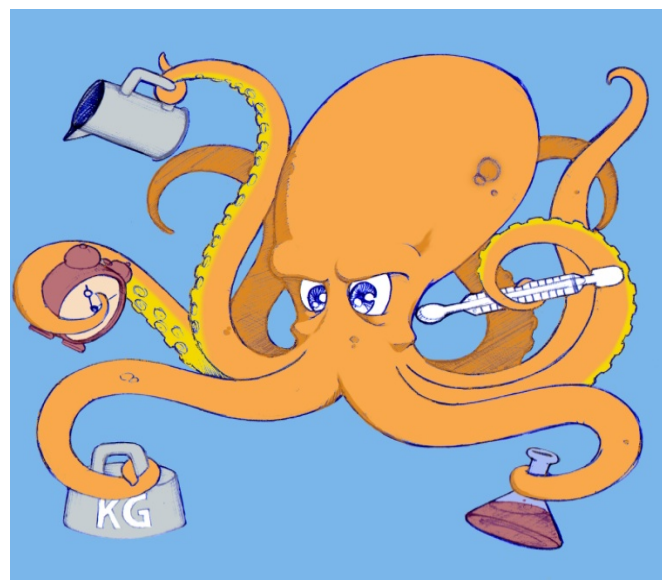
<sup>2</sup>Vocabulário internacional de metrologia - VIM 2012, 1ª edição luso-brasileira – JCGM 200:2012

### As referências

Idealmente as **referências** deverão ser valores de padrões nacionais e/ou internacionais expressos em unidades SI.

A rastreabilidade é conseguida através de **cadeias de calibração**. Para a temperatura e muitas outras grandezas físicas, como a massa e o tempo, a rastreabilidade é estabelecida com relativa facilidade.

Adicionalmente, em química, os padrões de trabalho são substâncias com pureza definida, soluções de substâncias puras e materiais de referência em matriz.



*Analista que não conhece a rastreabilidade dos resultados de medição para volume, tempo, massa, solução de calibração e temperatura.*

### Exemplo de rastreabilidade ao SI - Temperatura

A temperatura de uma amostra pode ser rastreada, através de uma **cadeia de calibrações, até à referência** - um valor SI de temperatura a 0 °C.



## Exemplo - Mercúrio em atum

O resultado de uma medição (fração mássica) do teor de mercúrio numa amostra de atum é  $(4,03 \pm 0,11) \text{ mg kg}^{-1}$ .

O resultado é reportado como Hg total relativo ao peso seco (105 °C, 12 h determinado numa toma de amostra diferente) e a incerteza de medição é reportada com um nível de confiança de 95 % ( $k=2$ ).

Neste caso, o mercúrio foi determinado com um analisador de mercúrio (EAA c/vapor frio) após digestão por microondas.

As amostras foram pesadas numa balança com um certificado de calibração que relaciona a massa medida com a unidade SI, o kg.

O produto da digestão ácida é diluído num balão volumétrico para o qual o fabricante indica a rastreabilidade do volume do balão a um padrão nacional.

A curva de calibração foi realizada a partir de um MRC (Material de Referência Certificado), um padrão de mercúrio com um certificado declarando o valor de  $(0,998 \pm 0,005) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k=2$ ) e com rastreabilidade ao mercúrio puro.

O método foi validado utilizando uma matriz adequada de MRC, com uma concentração total de mercúrio de  $(1,97 \pm 0,04) \text{ mg kg}^{-1}$  ( $k=2$ ). Esta validação é uma verificação do desempenho do método.



Analista **que conhece** a rastreabilidade dos resultados de medição para volume, tempo, massa, solução de calibração e temperatura.

Ilustrações por Douglas Hasbun

## A rastreabilidade demonstrada pelo laboratório

A evidência requerida ao laboratório para demonstrar a rastreabilidade do resultado de mercúrio é a seguinte:

1. concentração da solução de Hg - certificado da solução MRC
2. massa da amostra – certificado de calibração da balança
3. volume do balão volumétrico – certificado do fabricante
4. temperatura de secagem – relatório de ensaio da estufa
5. condições de digestão – verificação de acordo com as especificações
6. tempo de secagem – relógio ou cronómetro vulgar

O ponto 1 requer especial atenção de modo a assegurar a qualidade e a rastreabilidade do padrão (calibrador).

Para os pontos 2, 3 e 6, a rastreabilidade é facilmente conseguida, com incerteza adequada, utilizando equipamento comercial.

Os pontos 4 e 5 requerem atenção adicional do laboratório.

A utilização de um MRC de matriz na validação do método é crucial mas não faz parte da rastreabilidade, uma vez que não é usada na calibração. Se este MRC for utilizado para corrigir a recuperação, deve fazer parte da rastreabilidade. Neste caso, a incerteza associada a este MRC de matriz deve ser incluída no cálculo da incerteza.

## Validação – Rastreabilidade

Incerteza de Medição - Controlo da Qualidade

- A **validação** do método demonstra que o método (conjunto de condições) utilizado neste laboratório, num determinado tempo, era adequado ao uso e que todos os efeitos relevantes foram identificados.
- A calibração de equipamento crítico completa as cadeias de **rastreabilidade** metrológica.
- A **incerteza de medição** é estimada a partir da validação do método e da rastreabilidade.
- O **controlo da qualidade** (interno e externo) assegura que os resultados de medição (incluindo a incerteza) são de qualidade equivalente aos resultados obtidos durante a validação.

## Conclusão

A **rastreabilidade de um resultado de medição** refere-se à **rastreabilidade metrológica** tal como definida no VIM e relaciona o resultado às unidades SI ou a outros padrões/referências reconhecidos.

A rastreabilidade é essencial para a comparabilidade de resultados analíticos. É um requisito da NP EN ISO/IEC 17025.

A rastreabilidade é facilmente atingida através de uma boa prática laboratorial.

## Leitura adicional

Eurachem/CITAC guide on Traceability [www.eurachem.com](http://www.eurachem.com).

VAM guide – Meeting the Traceability Requirements of ISO 17025

[www.vam.org.uk](http://www.vam.org.uk)

Traceability of Measuring and Test Equipment to National Standards, EAL-G12

[www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org)

2016-10-27