

10º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL



10º Simpósio
Internacional de
Qualidade Ambiental

**Padrões Técnicos ajustados à
realidade como condição para
avanços na gestão ambiental**

Farm. Andréa Vidal dos Anjos

Farmacêutica Bioquímica

Técnica Química da Corsan

Avaliadora Líder da Rede Metrológica RS

Avaliadora da CGCRE/INMETRO

Padrões, como viver (e medir) sem o apoio deles??



Rede Metrológica RS

Fundada em 23 DE NOVEMBRO DE 1992

24 anos

Sede na FIERGS



**281 LABORATÓRIOS ASSOCIADOS,
SENDO 196 RECONHECIDOS ISO17025**

MISSÃO:

"Qualificar e fomentar uma rede de laboratórios, disponibilizar serviços em conformidade com critérios internacionais e difundir a cultura metrológica, promovendo parcerias, garantindo sua autossuficiência e contribuindo com o desenvolvimento socioeconômico e tecnológico do País”.



Áreas de atuação da Rede:

- Avaliar e reconhecer competência técnica de laboratórios de calibração e de ensaios pelas normas ISO/IEC 17025 e ISO 15189;
- Realizar Programas de Ensaio de Proficiência;
- Realizar Cursos e Eventos em áreas de Metrologia e Qualidade;
- Dar Consultoria em Metrologia e Qualidade.

Modelo de produção de padrões técnicos no Brasil e no exterior:

Existem Normas Internacionais que orientam a produção de padrões e materiais de referência.

São elas:

ABNT NBR ISO/Guia 34:2012

1a

Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência





- Requisitos para empresas produtoras de materiais de referência;
- Mesma lógica da 17.025 (item 4 – organização e gerenciamento);
- Item 5, requisitos técnicos e de produção até certificados.

ABNT NBR ISO/Guia 33:2015

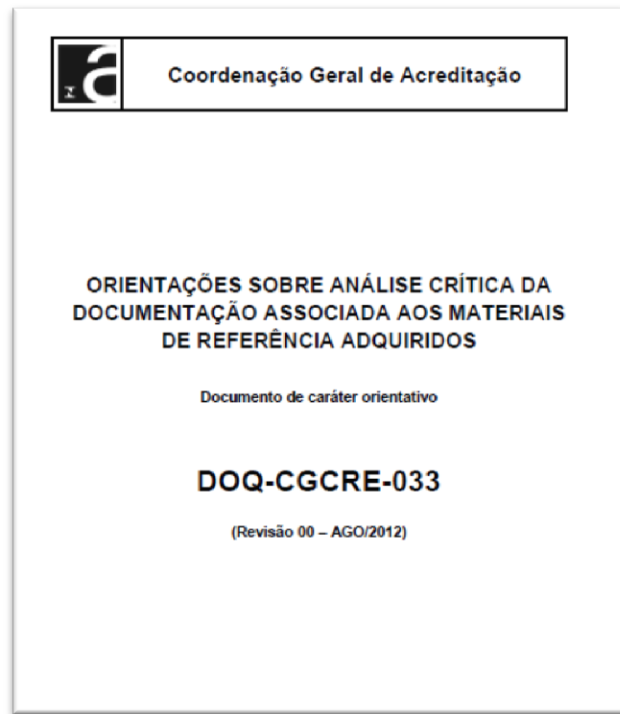
Utilização de materiais de referência certificados

ABNT NBR ISO/Guia 35:2012

Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação

DOQ-CGCRE-033 - revisão 00 de ago/2012

Orientações sobre análise crítica da documentação associada aos Materiais de Referência adquiridos.




Indica o que o rótulo deve conter:

- a) Código do MR ou MRC
- b) Nº do lote / batelada
- c) Informações de segurança
- d) riscos
- e) Dentre outros.

Importante!

Identificação unívoca no rótulo e na documentação

	RASTREABILIDADE METROLÓGICA NA ACREDITAÇÃO DE ORGANISMOS DE AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE E NO RECONHECIMENTO DA CONFORMIDADE AOS PRINCÍPIOS DAS BPL	NORMA Nº NIT-DICLA-030	REV. Nº 09
		APROVADA EM NOV/2015	PÁGINA 01/11

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Campo de Aplicação
- 3 Responsabilidade
- 4 Histórico da Revisão
- 5 Documentos Complementares
- 6 Siglas
- 7 Definições
- 8 **Aplicações dos Requisitos com respeito à Rastreabilidade Metrológica**
- 9 Quadro de aprovação

1 OBJETIVO

Esta Norma define os laboratórios fornecedores de serviços de calibração, além de produtores de materiais de referência que podem assegurar rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos Princípios das Boas Práticas de Laboratório.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Esta Norma aplica-se à Dicla aos laboratórios de ensaio, de calibração e de análises clínicas, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência acreditados e postulantes à acreditação e aos avaliadores e especialistas que atuam nos processos de acreditação de OAC. Esta Norma também é aplicável às instalações de teste reconhecidas e

Coleções de culturas

a) Registro no WFCC

Ex: Cepas da Fiocruz possuem.

NIT-DICLA-030 - revisão 09 de nov/2015

Rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação de conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios da BPL.

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

Conceitua:

5 Padrões de Medição - Definição de uma dada grandeza, com um valor determinado e uma incerteza de medição associada, utilizada como referência.

Ex 1: Solução-tampão de referência com um pH de 7,072 e uma incerteza padrão associada de 0,006.

Ex 2: Padrão de medição de massa de 1 kg com uma incerteza-padrão associada de 3 μg .



Fonte: 1ª ed luso-brasileira – 2012 – IPQ –(Inst Português de Qualidade) / INMETRO



5.2 Padrão de medição internacional - reconhecido pelos signatários de acordo internacional, tendo como propósito a sua utilização mundial. Ex: O protótipo internacional do quilograma.

5.3 Padrão de medição nacional - reconhecido por uma entidade nacional para servir dentro de um Estado ou economia, como base para atribuir valores a outros padrões de medição de grandezas da mesma natureza

Fonte: 1ª ed luso-brasileira – 2012 – IPQ –(Inst Português de Qualidade) / INMETRO



5.13 Material de referência – material, homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida em numa medição ou em um exame de propriedades qualitativas.

Certificate of Analysis

Certipur® Certified Reference Material

Producer: Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany.

Accreditation: Merck KGaA is accredited as calibration Laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.

Description of CRM: Calcium standard solution 1000 mg/l Ca

Ord. No.: 1.19778.0500

Lot No.: HC43401078

Composition: Ca(NO₃)₂ in HNO₃ Suprapur® 0.5 mol/l

Certified value and uncertainty: 988 mg/kg Ca ± 4 mg/kg Ca

Mass fraction (w/w) ± expanded measurement uncertainty
The expanded measurement uncertainty U is calculated as $U = k \cdot U_{\text{characterisation}}$, where $k = 2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and $U_{\text{characterisation}}$ is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.

Density: The density of the standard solution is 1.015 g/cm³ at 20°C.

Calculated mass concentration 1002 mg/l Ca

Method of Analysis: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

Traceability: This reference material has been measured applying high precision ICP-OES and is directly traceable to the corresponding NIST SRM® 3109a, lot 050825.
NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.

Storage: Store at +15°C to +25°C tightly closed in the original container.

Application and correct use: This reference material is intended for use as calibration standard for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry and other analytical techniques. Shake well before use and never pipet directly from the original container.

Date of release: 2014/09/02


Minimum shelf life: 2017/08/31

A. Yildirim
Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
(Laboratory manager)

Merck KGaA · Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany; +49 6151 72-0
EMD Millipore Corp. · 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA; +1-781-533-6000

Fonte: 1ª ed luso-brasileira – 2012 – IPQ –(Inst Português de Qualidade) / INMETRO

5.14 Material de referência certificado – é aquele acompanhado de documentação emitida por entidade reconhecida, que fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com incertezas, rastreabilidades associadas e usando procedimentos válidos.



nsilab solutions
protect more. test more.
7212 ACC Blvd. | Raleigh, NC 27617 | 800.234.7837

Certificate of Analysis

Nitrite IC CRM - 1000 mg/L

Catalog Number: IC-031, IC-031-5
 Lot Number: 012516
 Manufacture Date: 01/25/16
 Certified Date: 01/25/16

Expiration: 01/31/2018
 Matrix: Water
 Hazards: Irritant
 (See MSDS)

Bulk Number	Analyte	CAS #	Purity	Certified Concentration (mg/L NO ₂)
W-806H-14	Sodium nitrite	7632-00-0	99.999%	1000 ± 4.60

Packaging, Storage, Instructions For Use

Store tightly capped at 2-8°C.

This certified reference material (CRM) is packaged in low density polyethylene. Allow to equilibrate to room temperature before use. Small aliquots should be poured out of the bottle rather than directly pipetted out of bottle in order to prevent contamination or premature degradation. A 1 mL sample size is recommended. Smaller sample volumes may negatively affect estimated uncertainty.

Traceability Information

Analyte Source Materials: The highest purity analyte source materials are used in the manufacture of this CRM. The actual purity is referenced above. Analyte source material purity and associated uncertainty has been analytically verified against appropriate NIST SRMs, if available.

Method: Certified concentration confirmed by IC analysis against an independent reference standard with n=5.

Balance: All analytical balances are calibrated on a semiannual basis by an ISO 17025 accredited calibration laboratory and are traceable to NIST. Traceable Calibration Certificate available upon request.

All balances are checked daily by an in-house standard operating procedure. The weights used for this daily verification are calibrated annually by an ISO 17025 accredited calibration laboratory and are certified traceable to NIST. Certificate of Calibration and Traceability available upon request.

Thermometer: All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated annually by an ISO 17025 accredited calibration laboratory.

Glassware: All glassware used in the manufacture of our CRMs is Class A. An in-house standard operating procedure is used to verify all glassware prior to it being placed into service. Volumetric pipetors are calibrated every four months by an ISO 17025 accredited calibration laboratory.



ISO Guide 34:2009
 Certificate AR-1671

ISO 9001:2008 UL Registered Firm - Certificate # 10002343 QM08

Page 1 of 2



ISO/IEC 17025:2005
 Certificate AT-1090

2. PURITY OF STARTING MATERIALS

For high purity materials ($P > 99.9\%$) the most appropriate way of purity determination is to quantify the impurities (w_i) and to subtract the sum from 100%. Impurities below the detection limit are considered with a contribution of half of the detection limit (DL_i).

$$P = 100\% - \sum_i w_i - \sum_i \left(\frac{DL_i}{2} \right)$$

Water containing materials were dried to absolute dryness by individual drying conditions (up to 600°C). When drying is impossible due to decomposition water was determined by high-precision KF-titration at Sigma-Aldrich Laborchemikalien, Seelze (Germany). Water TraceSELECT[®] Ultra (18.2 MΩ cm; 0.22 μm filtered, all metallic traces at ng kg⁻¹-level) and acid in TraceSELECT[®] quality was used for preparation.

3. TRACEABILITY MEASUREMENTS

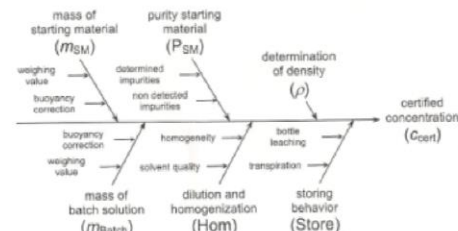
Only internationally accepted reference materials e.g. from NIST (USA) or BAM (Germany) have been carefully selected to provide the basis for traceability to the SI unit mole. When no such reference is available, an elemental metal or an adequate salt of highest available purity is used to confirm traceability to this pure material (and therefore to the SI unit kg).

To underpin the certified gravimetric value all traceability measurements are performed with the most accurate and precise analytical technique available. Therefore titrimetric measurement series are applied whenever possible (corrected for trace impurities). When no titrimetric technique is available, the traceability measurements are performed with another analytical technique, e.g. ICP-OES or AAS.

Reference and applied technique used for traceability measurements of the starting material: NIST SRM 728 / complexometric titration
 bottled solution: BAM 365 / complexometric titration

4. UNCERTAINTY EVALUATION

All uncertainties are calculated according to Eurachem/CITAC Guide^[1] and reported as combined expanded uncertainties at the 95% confidence level. For gravimetric preparation the uncertainty contributions are illustrated by the following cause-effect diagram^[2].



Typical contributions:

$u(m_{SM}) < 0.01\%$
 $u(m_{Batch}) < 0.01\%$
 $u(P_{SM}) < 0.05\%$
 $u(Hom) < 0.03\%$
 $u(Store) < 0.17\%$
 $u(\rho) < 0.05\%$

Combined uncertainty^[3]:

$u_c(C_{cert}) < 0.2\%$

Expanded uncertainty:

$U(C_{cert}) < 0.4\%$

CRM operations:

S. Matt

S. Matt

Certification body:

K.-D. Schmidt, Ph.D.



ISO Guide 34

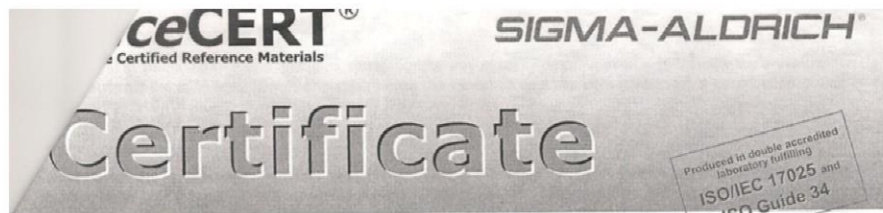


ISO/IEC 17025



ISO 9001

[1] ISO Guide 31:2000, "Reference materials - Contents of certificates and labels"
 [2] ISO Guide 35:2006, "Reference materials - General and statistical principles for certification"
 [3] Eurachem/CITAC Guide, 3rd Ed. (2012), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"
 [4] Eurachem/CITAC Guide, 1st Ed. (2003) "Traceability in chemical measurement"
 [5] Reichmuth, A., Wundert, S., Weber, M., Meyer, V. R. (2004), "The uncertainty of weighing data obtained with electronic analytical balances", Microchimica Acta 148: 133-141.
 [6] Calculated by combination of the squared contribution values



This certificate is designed in accordance with ISO Guide 31^[1].

Object of certification: **Calcium standard for AAS**
 Product No.: **69349**
 Lot: **BCBQ6058V**
 Composition: Calcium carbonate (pure material) in 2% HNO₃ (prepared from HNO₃ TraceSELECT[®] and water TraceSELECT[®] Ultra, 18.2 MΩ cm, 0.22 μm filtered)
 Density at 20°C: ρ = 1012 kg m⁻³ u_c(ρ) = 0.5 kg m⁻³
 Intended use: Calibration of AAS, ICP, spectrophotometry or any other analytical technique.
 Storing and handling: This reference material shall be stored between 5°C and 30°C. Before every use of the material the bottle must be shaken well and its temperature has to be 20°C. If storage of a partially used bottle is necessary, the cap should be tightly sealed and the bottle should be stored at reduced temperature (e.g. refrigerator) to minimize transpiration rate.
 Expiry date: **SEP 2018**
 Certificate issue date: 13 OCT 2015
 Bottle opening date: -----

Certified value traceable to SI unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 ^[2] and Eurachem/CITAC Guide ^[3]		
Constituent	Certified value at 20°C and expanded uncertainty [U = k u _c ; k = 2]	
Calcium	988 mg kg⁻¹ ± 4 mg kg⁻¹	1'000 mg L⁻¹ ± 4 mg L⁻¹

1. CONCEPT OF CERTIFICATION AND TRACEABILITY STATEMENT

To guarantee top reliability of the values for this TraceCERT[®] certified reference material three independent procedures were followed. The values have to agree in the range of their uncertainties, but the impurity corrected value from the gravimetric preparation has been chosen as certified value^[4]:

- Gravimetric preparation using pure materials is a practical realization of concentration units, through conversion of masses and mole fraction to mass fraction^[4]. If the purity of the materials is demonstrated and if contamination and loss of material is strictly prevented this approach allows highest accuracy and small uncertainties. The certified value of TraceCERT[®] reference materials is based on this approach and directly traceable to the SI unit kilogram.

Therefore comprehensively characterized materials of highest purity are used (see paragraph 2). All balances are certified by DKD and calibrated with OIML Class E2 (up to 12 kg) and F2 (up to 64 kg) weights. The bulk solution was homogenized by overhead tumbling in a PVDF container for at least 6 hours. A peristaltic pump with perfluorinated polymer tubings was used for bottling.

- The starting material is measured against a certified reference material (e.g. NIST or BAM) followed by gravimetric preparation using balances calibrated with SI-traceable weights. Consequently the value calculated by this unbroken chain of comparisons is traceable to the reference to which the starting material is compared.
- Whenever applicable the bottled TraceCERT[®] calibration solution is compared to a second reference which is independent from the first reference.

ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005

**Requisitos gerais para a
competência de laboratórios de
ensaio e calibração**

Requisito 5.6 - Rastreabilidade de medição

5.6.1 “*Todo equipamento utilizado em ensaios e/ou calibrações, incluindo equipamentos para medições auxiliares (por ex: condições ambientais), que tenha efeito significativo sobre a exatidão ou validade do resultado do ensaio, calibração ou amostragem, deve ser calibrado antes de entrar em serviço. O laboratório deve estabelecer um programa e procedimento para a calibração dos seus equipamentos.*”

Nota: Convém que tal programa inclua um sistema para seleção, uso, calibração, verificação, controle e manutenção dos padrões, dos materiais de referência usados como padrões e do equipamento de medição e de ensaio usado para realizar ensaios e calibrações.”

5.6.2.1 – Requisitos específicos para Calibração



- Rastreabilidade ao SI dos seus próprios padrões por cadeia ininterrupta de calibrações ou comparações.
- A ligação ao SI pode ser obtida por referência aos padrões nacionais (primários ou secundários).
 - Se a calibração não puder ser realizada nas unidades SI:
 - ✓ *Uso de materiais de referência certificados;*
 - ✓ *Uso de métodos especificados e/ou padrões consensados;*
 - ✓ *Participação em programa de comparações interlaboratoriais é requerida sempre que possível.*

5.6.2.2 – Requisitos específicos para Ensaio

- Mesmos requisitos para calibração.
- Se a calibração não puder ser realizada nas unidades SI:
 - ✓ *Uso de materiais de referência certificados;*
 - ✓ *Uso de métodos especificados e/ou padrões consensados;*
 - ✓ *Participação em programa de comparações interlaboratoriais é requerida sempre que possível.*

5.6.3 – Padrões de referência e materiais de referência

5.6.3.1 – Padrões de referência – uso para calibrações. Devem ser calibrados antes e depois de qualquer ajuste.

5.6.3.2 – Materiais de referência – se possível, devem ser rastreáveis às unidades SI, ou a materiais de referência certificados.

5.6.3.3 – Verificações intermediárias – são necessárias à manutenção da confiança na situação da calibração dos padrões de referência, primário, de transferência e de trabalho.

Materiais de referência - rastreáveis ao SI (cartas controle)



Padrões de referência - para Calibrações (curvas)



Requisito 5.9 – Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração

- a) Uso regular de materiais de referência certificados e/ou controle interno da qualidade utilizando materiais de referência certificados;
- b) Participação em programas de comparação interlaboratorial ou de ensaios de proficiência;**
- c) Ensaios ou calibrações replicadas, utilizando-se os mesmos métodos ou métodos diferentes;
- d) Reensaio ou recalibração dos itens retidos;
- e) Correlação de resultados de características diferentes de um item.

**Qual a
proposta
do painel**



**Ajustar os Padrões
Técnicos à realidade,
para que se possa
avançar na gestão
ambiental**



Dificuldades para aquisição de padrões técnicos certificados, rastreáveis e com certificado ISO/Guia 34 no Brasil:

- Preço elevado para aquisição de padrões internacionais devido às taxas de importação;
- Falta de interesse de empresas importadoras nesses itens;
- Impossibilidade de importação direta por empresas públicas;
- Não participação de empresas em processos licitatórios;
- Se participam, prazo de entrega superior 90 dias;
- Pequeno número de fabricantes brasileiros já acreditados pela ABNT ISO/Guia 34.

Ótimo!

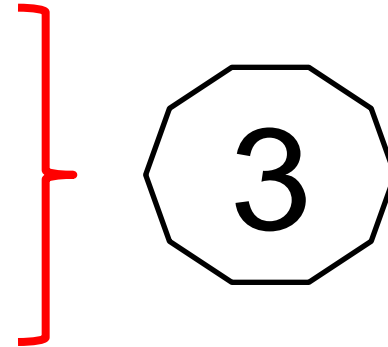


- Exemplos de dificuldades encontradas:
 - a) Alguns fabricantes possuem o mesmo padrão com e sem ISO Guia 34. Muda preço.
 - b) DBO não tem padrão nacional. Já há importado mas muito caro.
 - c) Turbidez – não há padrão. Recurso? Diferentes lotes.
 - d) Biológicos – muitas vezes há dificuldade até em transporte.
 - e) Faixa de conc do padrão diferente da faixa de uso.
 - f) Padrões na matriz adequada. Os interferentes da matriz podem interferir no padrão.

Empresas acreditadas como Produtores de Materiais de Referência

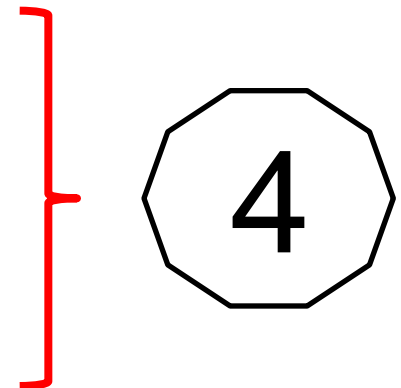
- **Área ambiental:**

- ✓ Digicrom (pH e condutividade);
- ✓ Visomes (pH e condutividade);
- ✓ Controllab (pH e condutividade).



- **Outras áreas:**

- ✓ SENAI/CETEPO (elastômeros / borrachas);
- ✓ White Martins (gases);
- ✓ Air Liquide (gases);
- ✓ Laboratório Bruch (anemia equina).



Fonte: www.inmetro.gov.br

Como a Rede Metrológica
pode participar e auxiliar na
adequação dos padrões
técnicos à nossa realidade?

Com o conhecimento da necessidade de buscar alternativas para esta questão, uma das áreas de atuação da Rede Metrológica são os **Programas de Ensaios de Proficiência - Interlaboratoriais**

ÁREAS DOS PEP DA REDE METROLÓGICA RS



Ensaio: Área Ambiental (águas)



- Físico-Química geral (Meio Ambiente);
- Compostos Voláteis;
- Cromatografia Iônica;
 - Microbiologia;

Ensaio: Área Ambiental (águas)



- Amostragem (água superficial e subterrânea);
- Ecotoxicologia;
- Hidrobiologia;
- Agrotóxicos

Amostragem de água superficial



Amostragem de efluente e rede de distribuição



Meio Ambiente e Microbiológico





Durante os programas podem ser produzidos padrões associados. Podem ser fornecidos como auxílio para os laboratórios nos controles de qualidade.



PEPs Customizados

- Ensaio em lonas de freios;
- Agrotóxicos em geléias;
- Micotoxinas em amendoim;
- Análise de Inseticidas;
- Ensaio em fornos, fogões e aquecedores;
- Calibração em geral.

PEPs in company:

Fumo;

PP/PE/EVA;

Sangue;

Água e Esgoto.

**+ EP da AGÊNCIA NACIONAL DE
ÁGUAS**



**Além dos Programas de
Ensaio de Proficiência
da área ambiental
existem outros nas
seguintes áreas:**

Calibração



- Temperatura
- Dimensional
- Pressão
- Torque
- Eletricidade
- Tempo
- Massa

Ensaio: Agropecuária e Alimentos



- Azeite de Oliva
- Bebidas (vinhos, cachaça, sucos, espumante, cerveja, destilados)
 - Vacina Aftosa
 - Anemia Equina
 - Sanidade Aviária
- Resíduos Med. Vet.
 - Grãos (Arroz, feijão)
- Sementes (soja, trigo)
 - Carnes (patê)

Ensaio: Materiais e Produtos



- Corrosão em Metais;
- Móveis;
- Ensaio Mecânicos;
- Metalografia;
- Carvão;
- Saneantes;
- Combustíveis.



Vantagens de PEPs

- É uma avaliação externa e independente da qualidade dos ensaios;
- As amostras enviadas são como “padrões” para verificação da exatidão dos laboratórios;
- Propicia a identificação da necessidade de treinamento dos analistas;
- Favorece a comparação regular do desempenho do laboratório com os outros participantes;
- Propicia a verificação intermediária das calibrações, sendo ferramenta de análise para extensão de intervalo de calibração;



Vantagens de PEPs

- Favorece análise crítica de toda a sistemática do laboratório, desde o recebimento da amostra até o resultado final;
- Pode ser utilizado como ferramenta de divulgação do laboratório;
- Excelente instrumento para demonstração de competência técnica do laboratório;
- Boa relação custo x benefício;
- Permite testar o padrão na matriz de interesse;
- Lab pode buscar programa cuja faixa de concentração seja a de seu interesse.

Não temos ciência do que não conhecemos.
Não temos como agir sobre o que não
conhecemos.
Não conhecemos o que não procuramos.
Não procuramos o que não questionamos.
Não questionamos o que não medimos.
Se não medimos, não gerenciamos.

***Como saber se estamos medindo certo (sem
padrões e sem interlaboratoriais)??***

Fonte: **Autor desconhecido** - página do Facebook do Lab. São Lucas – Três Lagoas –
Mato Grosso do Sul

Obrigada!

andrea.anjos@corsan.com.br

andrea.vanjos@gmail.com