

Metrologia Química e a Utilização de Materiais de Referência em Medições Químicas

Nilton Pereira Alves
Denilson Nogueira de Moraes

QUIMLAB – Universidade do Vale do Paraíba
Fone (12) 3949-2000
E.mail quimlab@univap.br

RESUMO

Este artigo tem como principal objetivo difundir alguns aspectos referentes às análises químicas que muitas vezes não recebem a devida atenção dos químicos analíticos, principalmente com relação à relevância metrológica dos resultados obtidos. Aborda conceitos importantes de metrologia como rastreabilidade, unidades de medidas, incertezas e padrões, fazendo um paralelo entre a metrologia física e metrologia química, principalmente quanto a utilização correta de padrões químicos ou materiais de referência.

PALAVRAS – CHAVES

Material de Referência, metrologia química, análise química, rastreabilidade

ABSTRACT

Metrological concepts, in most of cases, are ignored by analytical chemists. In this article we show the importance of these aspects in chemical analysis, considering traceability, units of measurement, uncertainty and correctly use of standards and reference materials. We also describe the correlativity and difference between physical and chemical metrology.

KEY WORDS

Reference Material, Chemical Metrology, Chemical Analysis, Traceability

INTRODUÇÃO

Há aproximadamente 10 anos iniciamos estudos referentes à normalização metrológica aplicada à química analítica, atualmente conhecida como Metrologia Química, principalmente no sentido do desenvolvimento de materiais de referência primários e secundários voltados para as principais e mais difundidas técnicas analíticas nos diversos setores industriais. Os materiais de referência são os pilares de sustentação da normalização metrológica em Química ⁽¹⁾. Nosso interesse por esta nova área interdisciplinar da química se deve principalmente às dificuldades associadas ao estudo e aplicabilidade do conceito de rastreabilidade das análises químicas, a padrões reconhecidos e aceitos internacionalmente, conforme determinado por normas de qualidade como a ISO e que são rigorosamente aplicadas à Metrologia Física.

A medição é uma fase entre as muitas operações unitárias envolvidas durante uma análise química e conseqüentemente o seu resultado depende de como estas foram realizadas e principalmente da aplicação de conceitos que chamamos Boas Práticas de Laboratório (BPL), o que evita operações desnecessárias e reforça os cuidados durante as etapas críticas.

As abordagens de conceitos bem definidos em Metrologia Física como unidades de medidas, padrões, cadeias de rastreabilidade e incertezas tornam-se difíceis de serem entendidos quando aplicados à medição química, já que esta possui maior complexidade em decorrência da enorme quantidade de substâncias a serem determinadas em níveis de concentrações de átomos até 100% , dispersos em um universo com um número infinito de matrizes analíticas⁽²⁾. Importante ressaltar que além destes aspectos, outro fator de complexidade existente é que a maioria das medições químicas são realizadas indiretamente, através da medição de uma ou mais propriedades físicas, como por exemplo a emissão ou absorção de luz ou ainda de uma grandeza elétrica, como potencial, resistência ou corrente. Isto torna este tipo de medição, uma medição relativa e nunca absoluta, já que até o presente momento é praticamente impossível identificar ou contar diretamente os átomos ou moléculas, que são os objetivos primordiais da química analítica.

Dizemos portanto que as medições químicas são medições do tipo xy onde x é propriamente o valor da medição química na unidade de interesse, obtida através da medição da propriedade física y e relacionada por uma relação matemática que pode ser mais comumente linear, polinomial ou exponencial.

Apesar da unidade de medição química de quantidade de matéria (mol) estar definida pelo Sistema Internacional de Unidades (SI) ainda é muito pouco utilizada no dia-dia dos laboratórios⁽³⁾. Os laboratórios normalmente expressam os resultados das análises químicas em unidades como ppm, g/L, mg/kg, %, normal e etc. , o que dificulta muitas vezes a rastreabilidade direta das medições ao mol, fato este que analisado do ponto de vista dos físicos e metrologistas, leva à idéia de uma grande desorganização na ciência química. Lembramos ainda que nos laboratórios químicos também são realizadas análises de determinações de propriedades físicas em substâncias químicas, que são mais fáceis de serem realizadas e comparadas com especificações existentes.

Recebemos muitas vezes auditores em nossos laboratórios, que por desconhecerem estas particularidades das análises químicas, freqüentemente fazem uma abordagem semelhante à utilizada em laboratórios físicos, o que nos traz muitas vezes um enorme embaraço em ter que justificar conceitos que são difíceis ou impossíveis de serem aplicados às medições que estamos realizando. Por exemplo, muitos auditores solicitam que se demonstre a rastreabilidade das análises que estão sendo realizadas a um padrão aceito internacionalmente. Esta tarefa é aparentemente fácil quando falamos de termometria ou gravimetria, mas é difícil na maioria das análises realizadas em laboratório por existirem vários tipos de padrões que certificam uma análise ou calibram um equipamento. A figura 1 mostra resumidamente as dificuldades associadas à Metrologia Química e conseqüentemente à execução da rastreabilidade ao SI.

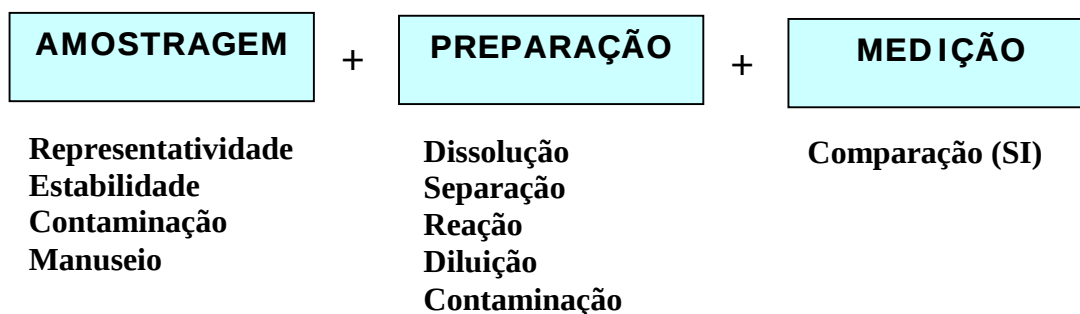


Figura 1 – Metrologia Química

De uma maneira didática podemos definir três categorias de materiais de referência:

1 - Materiais de Referência Certificados (MRC) -

Materiais de Referência (MR), segundo definição da ISO Guide 30, é um material ou substância homogênea que tem uma ou mais propriedades bem estabelecidas para ser usado na

calibração de um equipamento, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais.

Infelizmente não existem materiais de referência para todas as análises químicas realizadas atualmente em laboratórios. Somente estão disponíveis materiais de referência para as técnicas analíticas mais rotineiramente empregadas e para um número muito pequeno de matrizes. Estes materiais de referência são muito caros, já que as etapas de certificações são demoradas e dispendiosas. Poucos são produzidos no Brasil e em sua maioria são produzidos pelo NIST (USA). Estão disponíveis para calibrações de equipamentos como por exemplo os materiais de referência para pH, espectroquímicos para absorção, emissão atômica e UV/Visível e outros diversos para validação de metodologias analíticas como os materiais de referência de ligas, rochas, água e sedimentos. O material de referência certificado (MRC) sempre é acompanhado de certificado de análise, mencionando os valores das grandezas de interesse com as respectivas incertezas e a sua certificação é realizada utilizando metodologias primárias ou intercâmbios laboratoriais.

2 - Materiais de Referência Normativos

São padrões geralmente utilizados em calibrações de equipamentos e definidos a partir de convenções de instituições oficiais metrológicas, ou não, de um país e também por fabricantes. Neste caso são preparados pelos usuários seguindo procedimentos operacionais bem determinados para se obter o valor desejado na grandeza de interesse e que geralmente está associada a uma propriedade física. Como exemplo podemos mencionar os padrões de platina/cobalto para escala de cor segundo a American Public Health Association (APHA), padrões de turbidez de formazina segundo ASTM para análise de água, padrões de metais pesados segundo a United State Pharmacopeia (USP) para análise de fármacos, padrões de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para água segundo Standards Methods of the Examination of Water and Wastewater, padrões de textura de gelatina para alimentos segundo AOAC e muitos outros podem ser encontrados. Estes materiais de referência, por serem produzidos pelos usuários, geralmente antes das análises, não deixam de apresentar relevância metrológica, apesar dos métodos não mencionarem e quantificarem as incertezas correspondentes. Mesmo que as normas não mencionem as incertezas, é recomendável que o usuário faça um estudo para suas quantificações nas condições de preparação existente no laboratório ⁽¹⁵⁾. Esta operação pode ser realizada estudando-se somente uma das variáveis envolvidas de cada vez e deixando-se as demais constantes. Este método é conhecido como método das derivadas parciais. Muitos auditores que não são químicos desconhecem esta classe de materiais de referência e suas rastreabilidades são definidas em relação às normas utilizadas.

3 – Materiais de Referência Corporativos

São padrões preparados por uma empresa ou indústria com o propósito de comparar lotes futuros de produção, visando avaliação da homogeneidade de produto ao longo do tempo. Muitas vezes são escolhidos lotes de produtos que apresentam as propriedades físicas ou químicas adequadas para serem realizadas estas comparações. O valor da propriedade que está sendo mensurada, muitas vezes, sequer é conhecida com exatidão ou apresenta unidade definida. É considerado somente que as análises sejam realizadas sempre nas mesmas condições analíticas. Este tipo de padrão é adotado quando não se dispõe de material de referência adequado ou norma técnica referente ao produto que está sendo analisado. São muito utilizados em todos os seguimentos industriais que os empregam basicamente para controle de produção ou produto. Por exemplo podemos citar os padrões de tingimento utilizados pelo setor têxtil, que nada mais são que lotes de fibras ou fios que tingem conforme solicitação do cliente; padrões de filmes, papéis e produtos fotoquímicos utilizados pelas indústrias fotográficas que apresentam o desempenho desejado em um processo de revelação ou fotografia; padrões de cor e turbidez nas indústrias de refrigerantes ou cervejas; padrões de celulose para análise de brancura nas indústrias de papel; e uma enorme quantidade de outros padrões que são específicos dos setores em questão.

A evolução de um material de referência até chegar a um material de referência certificado segue a genealogia mostrada na figura 2:

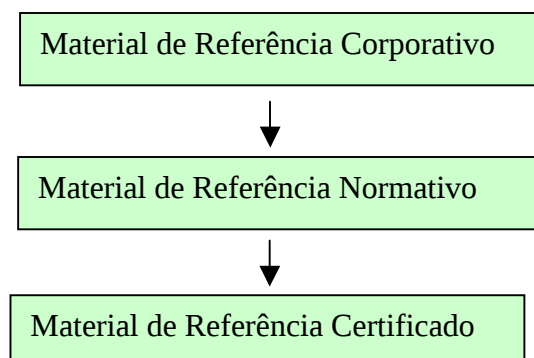


Figura 2 – Genealogia dos Materiais de Referência

Quando várias empresas de um mesmo setor se organizam com objetivo de normalização metrológica elaboram normas técnicas que fazem os materiais de referência corporativos se tornarem materiais de referência normativos e por fim com a demanda crescente destes padrões , instituições metrológicas públicas ou privadas produzem os materiais de referência certificados para comercialização.

A figura 3 mostra resumidamente algumas das principais características dos padrões químicos comparativamente com padrões físicos. A figura 4 mostra a complexidade das medições químicas.

Padrão Físico	• Padrão não destrutivo • Permite medição direta da grandeza de interesse • Possui unidade de medida bem definida • Incertezas bem caracterizadas
Padrão Químico	• A maioria dos padrões empregado são destrutivos. • Medição indireta da grandeza de interesse • Avaliações complexas das incertezas • Unidades de medidas não padronizadas • Valor da grandeza depende da presença de interferentes da matriz, amostragem, preparação de amostra e método analítico

Figura 3 – Padrão Químico versus Padrão Físico

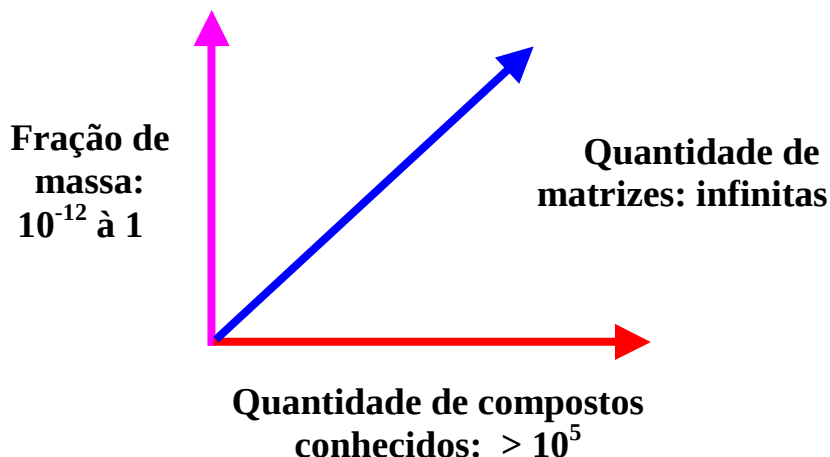


Figura 4 - Complexidade do universo das medições químicas

IMPORTÂNCIA DA METROLOGIA QUÍMICA E DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA NO BRASIL

A crescente necessidade do Brasil se firmar no mercado internacional como exportador está provocando mudanças nos conceitos de produção da classe empresarial brasileira. Aspectos referentes à qualidade são decisivos em um mercado globalizado e só participarão deste mercado países que produzirem segundo normas e especificações técnicas rigorosamente determinadas por organismos internacionais de padronizações como a ISO ⁽⁴⁾.

Além do ganho em qualidade que a normalização metrológica propicia para o setor industrial de um país, devemos ainda considerar o benefício econômico obtido pela redução do retrabalho e desperdício na cadeia de produção, que atualmente representa 10% do PIB dos países em desenvolvimento como o Brasil (Fonte INMETRO). Os gastos com atividades relacionadas à metrologia, como produção de instrumentos e as operações de medições são estimados em aproximadamente 3 a 6% do PIB mundial, segundo especialistas do setor (Fonte INMETRO) ^(5,6).

A defasagem tecnológica que o Brasil se encontra em termos de metrologia aplicada às medições químicas, em relação aos Estados Unidos, é de aproximadamente 100 anos. Isto pode ser evidenciado pelo fato de que o principal órgão metrológico daquele país, o National Institute of Standards and Technology (NIST antigo NBS), iniciou a produção de materiais de referência para atender o setor industrial no início do século XX. Sem sombra de dúvidas as normalizações metrológicas que existem em todos os setores industriais dos Estados Unidos promoveram a tecnologia, a produtividade e a qualidade dos produtos americanos e a consequência direta foi a conquista do mercado mundial ⁽⁷⁻⁹⁾.

O Brasil está passando por momentos críticos em sua economia e vive o dilema entre produzir e exportar produtos agrícolas e matérias-primas de baixo valor agregado ou produzir e exportar produtos acabados de alto valor agregado. Obviamente é mais vantajoso para o país exportar aviões do que minério de ferro. Para conseguir isto há um preço alto a ser pago, que está relacionado com a melhoria da qualidade dos produtos “Made in Brazil”.

Caso nosso país não aumente os investimentos no setor metrológico, dois cenários são vislumbrados: o país não poderá exportar seus produtos por falta de qualidade e por outro lado será obrigado a aceitar mercadorias importadas de qualidade inferior.

Certamente estas ações passam diretamente pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) que possui atualmente um papel muito

importante na economia brasileira, já que a Metrologia é uma das áreas estratégicas do Brasil. Este órgão é responsável por fornecer todos os padrões metrológicos adotados no país.

A demanda metrológica aumentou tanto com as certificações das empresas em ISO9000 que o INMETRO terceirizou seus serviços de calibrações e ensaios, criando a Rede Brasileira de Calibração (RBC) e a Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE). Devido à falta de recursos humanos e financeiros, áreas importantes como a Metrologia Química ficaram sem investimentos do INMETRO. Oficialmente a Divisão de Química do INMETRO somente foi criada no ano 2001, mas as primeiras iniciativas datam 1997⁽¹⁰⁾.

Estes fatos demonstram claramente o crescimento do setor metrológico brasileiro, tendo em vista que pouco menos de 4% do setor industrial possui certificação ISO 9000 (Fonte INMETRO). Basicamente estão certificadas até o momento empresas de grande porte e empresas exportadoras.

Os setores econômicos que apresentam atividade química (petroquímico, farmacêutico e químico), juntos, representaram 5,5% do PIB brasileiro em 1998 ou seja 43 bilhões de dólares (Fonte IBGE). O custo da qualidade envolvida nestes setores em relação às certificações, mão de obra, calibrações e equipamentos para controle de produto e processo ficam entre 5-10% do custo final de produção.

Estes dados mostram claramente a importância da implementação da Metrologia Química para o setor industrial brasileiro, a fim de proporcionar competitividade e qualidade aos nossos produtos em vista da nova realidade econômica que passou a vigorar no final do século XX.

Desde 1996 as indústrias químicas paulistas, principalmente a partir de seu sindicato patronal (SINPROQUIM), vem cobrando ações dos órgãos competentes, como o INMETRO, em relação à normalização da Metrologia Química. Essa cobrança é mais do que justa, visto que, o mesmo já existe para a Metrologia Física e Mecânica. O INMETRO, através da implantação de laboratórios de referências nacionais (LRN) em Xerém (RJ) e com a criação da Rede Brasileira de Calibração (RBC) e da Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE) vem trabalhando para a normalização da metrologia química. Vale lembrar que um dos itens da norma ISO9002 que certifica o setor produtivo, obriga a normalização metrológica e a utilização de materiais de referência com rastrealidades reconhecidas internacionalmente. De acordo com o Plano de Metas das Indústrias Químicas Paulistas para a década 1996-2005, instalado em 31 de julho de 1996, é de vital importância para as indústrias químicas a elevação da qualidade e da competitividade dos produtos químicos produzidos no Brasil, inclusive para atender mercados externos. Isto passa diretamente pela normalização metrológica do setor químico. Estas pressões levaram à criação, em 1998, do Subcomitê Brasileiro de Metrologia em Química (SCBMQ), subordinado ao Comitê Brasileiro de Metrologia (CBM), que possui esta missão e cujo regimento interno foi elaborado em 12/1999 com o auxílio de pesquisadores e profissionais de instituições públicas e privadas.

Para a normalização da Metrologia Química no Brasil, várias etapas deverão ser cumpridas, entre elas, podemos citar: elaboração de normas técnicas referentes à produção, uso e aplicações de materiais de referência, validação de metodologias analíticas, calibrações de equipamentos de medições químicas; formação de profissionais químicos com conhecimentos de metrologia; promover intercâmbios laboratoriais em todos os setores produtivos e de pesquisa; estabelecer padrões nacionais em metodologias primárias; promover a produção de materiais de referência secundários.

Algumas normas e guias referente à normalização em Metrologia Química foram recentemente publicadas e outras estão em fase de elaboração. A figura 5 mostra as principais.

GUIA EURACHEM/CITAC – Determinando a Incerteza na Medição Analítica – Primeira Edição Brasileira	Publicado eletronicamente e em fase de revisão
GUIA PARA EXPRESSÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO (ISO GUM) - Segunda Edição Brasileira	Publicado
ABNT ISO GUIA 30: 2000 - Termos e Definições relacionados com materiais de referência	Publicado
ABNT ISO GUIA 31:2000 - Conteúdo de certificados de materiais de referência	Publicado
ABNT ISO GUIA 32:2000 - Calibração em Química Analítica e uso de materiais de referência certificado	Publicado
ABNT ISO GUIA 33: Utilização de Materiais de Referência Certificados	Em elaboração
ISO GUIDE 34 - General requirements for the competence of reference material producers	A ser elaborada
ISO GUIDE 35 Certification of reference materials - General and statistical principles	A ser elaborada

Figura 5 – Guias e Normas Técnicas

RASTREABILIDADE EM QUÍMICA ANALÍTICA

O conceito de rastreabilidade não é um conceito novo e sempre foi intuitivo a partir do momento que o homem convencionou seus padrões de medidas. Os primeiros padrões utilizados foram padrões de massa, comprimento e volume, pois estavam relacionados com transações comerciais ou demarcações de terrenos. Os antigos egípcios já empregavam os conceitos de rastreabilidade em seus sistemas de unidades. Eles definiram a unidade de comprimento denominada “cubito” e produziram padrões de trabalho em forma de varas que necessitavam em cada lua cheia serem comparados com o antebraço do farão.

Definição de rastreabilidade – Existem várias definições de rastreabilidade, a mais aceita é a seguinte: “ Rastreabilidade é a propriedade de uma medição ou valor de um padrão estar relacionada a referência estabelecida usualmente a padrões nacionais ou internacionais, por meio de uma de comparação ininterrupta, todas com incertezas estabelecidas” ⁽²⁾.

Para que a rastreabilidade a um padrão fosse possível, inicialmente era preciso que este estivesse “ materializado” na forma de um corpo. No século XX muitos destes padrões materializados foram “ desmaterializados” e foram definidos a partir de constantes físicas que independem dos locais e não se desgastam com o tempo. O único padrão materializado que existe até hoje é o da unidade de massa, o quilograma, que é mantido pelo Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) na França . O quilograma padrão consiste de corpo composto de 90% de platina com 10% de irídio na forma cilíndrica com diâmetro e altura iguais e de aproximadamente 39 mm. A perda de uma camada de um átomo da base deste quilograma padrão corresponderia a uma perda de massa de 10 µg, que é considera uma perda considerável e detectável pelas balanças atuais. Cuidados extremos são tomados durante a execução da rastreabilidade de massa dos padrões nacionais, mantidos pelos órgãos metrológicos oficiais, com o quilograma padrão ⁽¹¹⁾.

Em química a única unidade de medida existente é a unidade de quantidade de matéria, denominada “mol”, que foi definida como a quantidade de átomos existentes em 0,012 kg de carbono 12 e corresponde a $6,0221366 \times 10^{23}$ átomos. A sua adoção no Sistema Internacional (SI) foi realizada em 1971 pela 14ª Conferência Internacional de Pesos e Medidas. Da maneira que o mol foi convencionado, praticamente a única maneira atual de determina-lo é indiretamente, através

da massa, que faz da química a “ciência das balanças”. A dificuldade dos resultados analíticos serem rastreados ao mol são decorrentes da própria dificuldade de realização das análises químicas e também da incapacidade tecnológica do desenvolvimento de equipamentos que possam identificar e contar diretamente os átomos ou moléculas de uma amostra.

Existem casos complexos em química relativos a como realizar esta rastreabilidade e também à própria medição e que ainda estão obscuros, por exemplo, nos casos de determinações de atividades iônicas em solventes, como a determinação de pH. Para contornar estes problemas foram convencionadas escalas operacionais e que somente podem ser utilizadas em determinadas circunstâncias. Por ser a escala de pH operacional e definida pela IUPAC, muitas modificações estão sendo propostas com o objetivo de torná-la mais exata e também ser aplicada em meios não aquosos ⁽¹³⁾.

Vários modelos de rastreabilidades ao mol estão sendo propostos para as medições químicas baseados em métodos primários ou materiais de referência de alta pureza. A figura 6 mostra em forma esquemática um modelo para rastreabilidade das análises químicas ao padrão de prata de alta pureza ⁽²⁾.

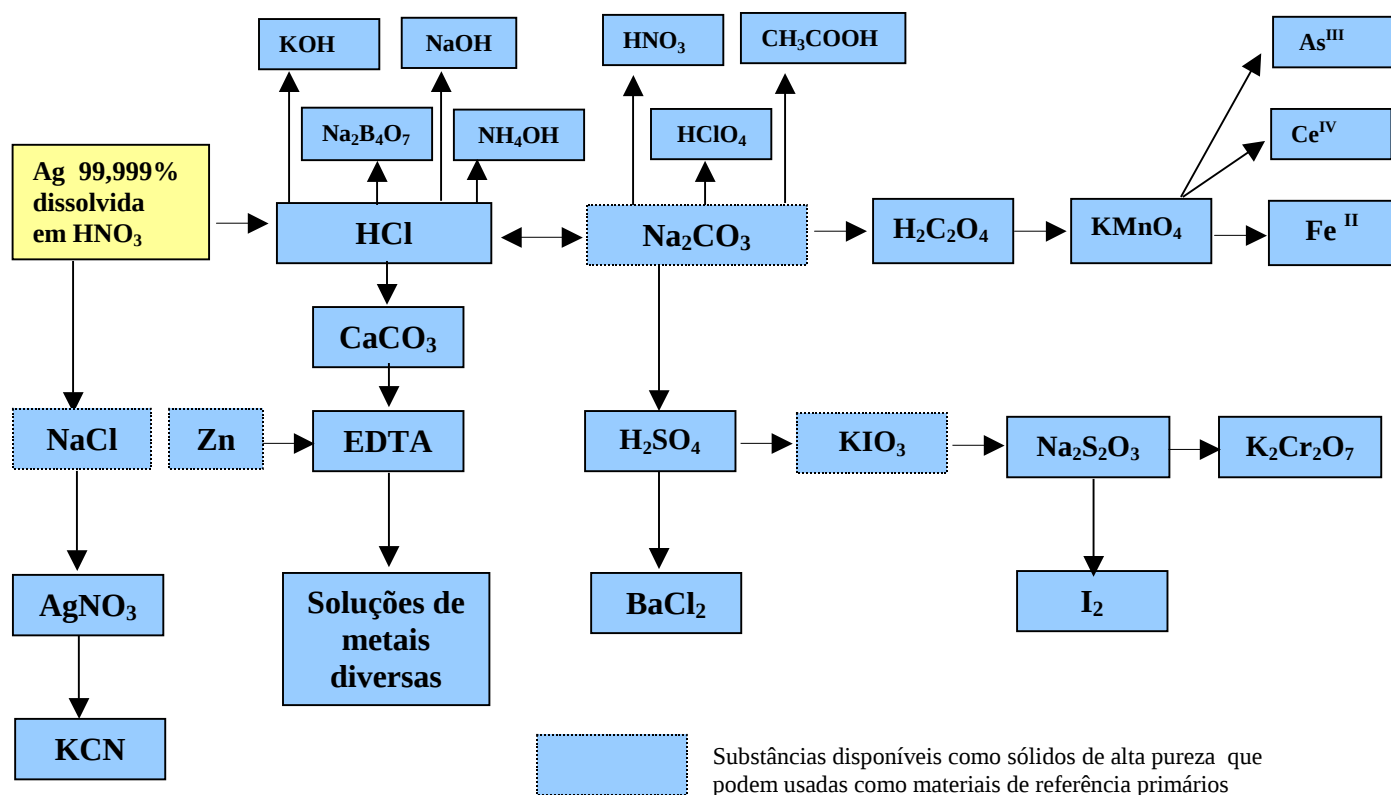


Figura 6 – Modelo proposto de rastreabilidade ao padrão Prata

A figura 7 exemplifica um modelo de demonstração de rastreabilidade em análises químicas:

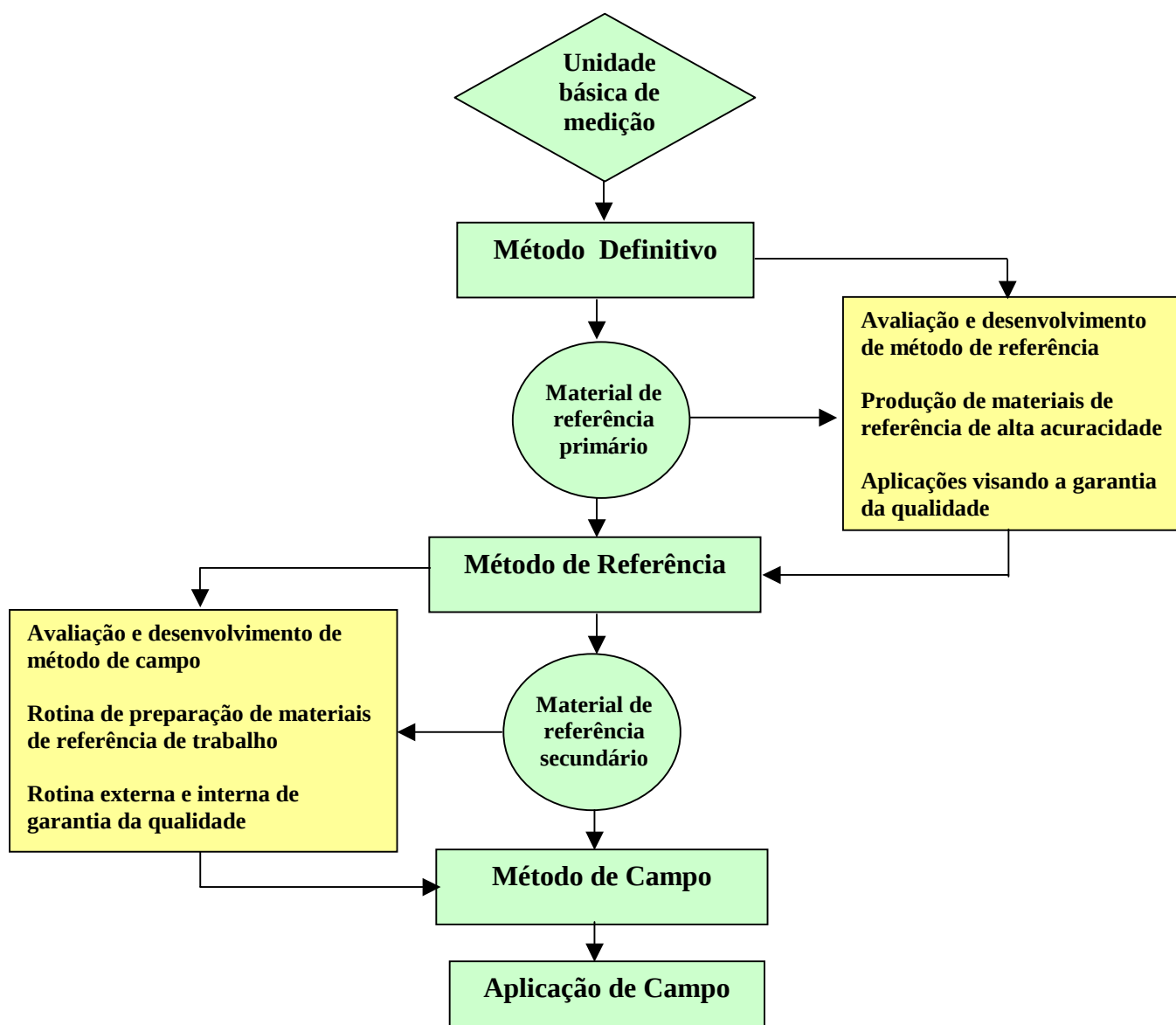


Figura 7 – Demonstração de rastreabilidade em análises químicas

Como aplicação deste modelo citamos a cadeia de rastreabilidade para medidas de pH, definida pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) que está baseada na metodologia primária para determinações da atividade do íon hidrogênio pelo método eletrométrico, utilizando o eletrodo reversível sensível ao íon hidrogênio, conhecido como Eletrodo Padrão de Hidrogênio. A figura 8 mostra a rastreabilidade das medições de pH segundo este modelo ⁽¹²⁾.

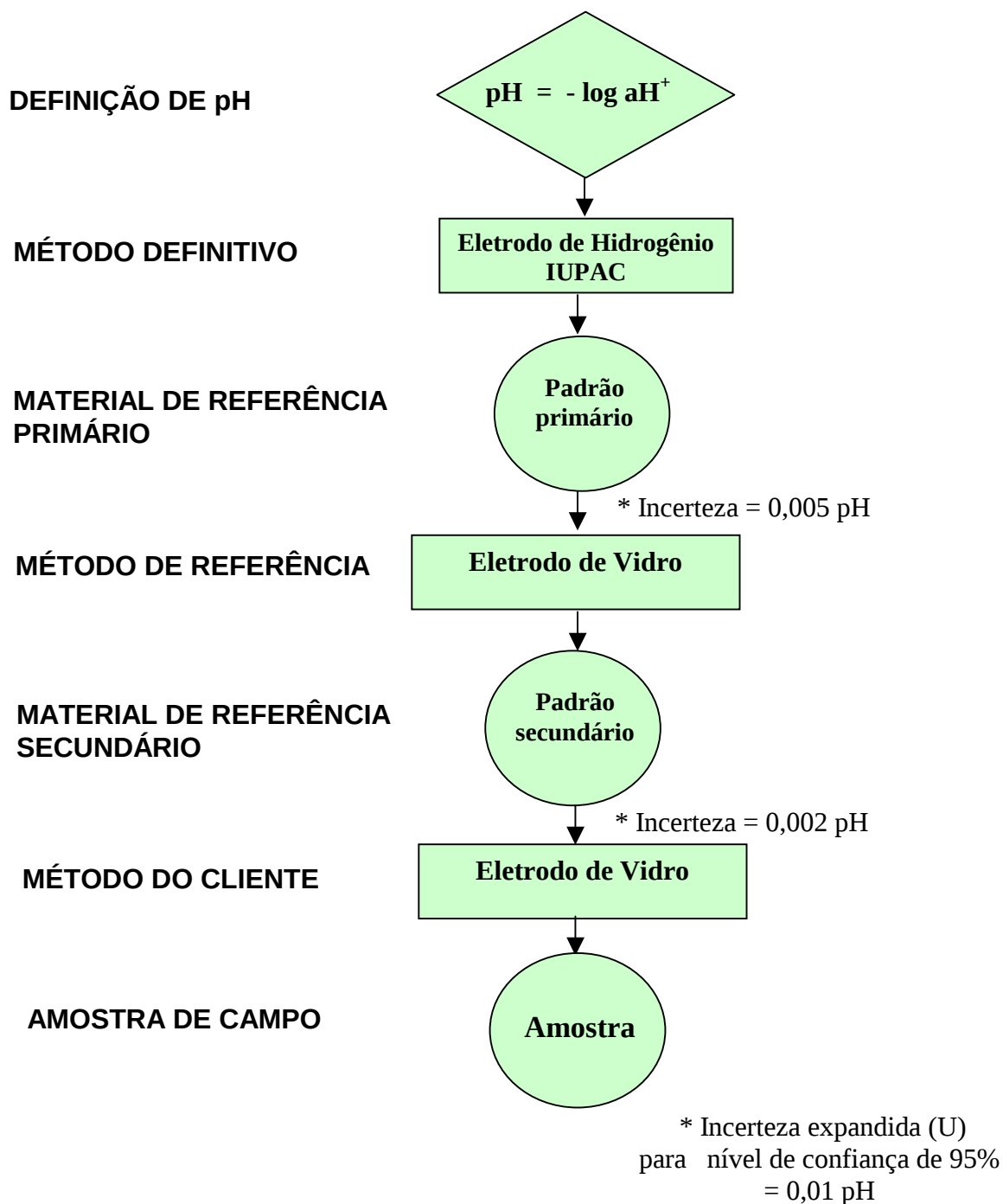


Figura 8 – Rastreabilidade das medições de pH

Sempre que possível deve-se demonstrar a rastreabilidade das análises químicas a materiais de referência analisados utilizando métodos considerados primários de elevado valor metrológico como a gravimetria, volumetria, coulometria e a diluição isotópica com espectrometria de massa (IDMS)⁽³⁾. Mesmo com a adoção de materiais de referência normativos ou corporativos, a elaboração de modelos de fluxogramas como este, auxiliam o entendimento de como está situada a medição realizada no laboratório em um contexto metrológico mais abrangente.

A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA EM ANÁLISES QUÍMICAS

Muitos laboratórios, com o objetivo de melhorarem a qualidade das análises realizadas ou garantirem rastreabilidades aos resultados, adquirem materiais de referência certificados (MRCs) com a convicção de que estes propósitos serão atingidos. Isto é um grande engodo uma vez que estes objetivos somente serão atingidos se o material de referência for adequado à utilização e às condições em que se pretende realizar as análises. De uma maneira geral os valores certificados em um material de referência somente são válidos se for utilizado pela mesma técnica e metodologia que o certificou. Um exemplo comum é dos materiais de referência de rochas, minerais e sedimentos empregados em análises geoquímicas e que muitos clientes adquirem, cujos valores são certificados para concentrações totais de elementos. Após as aquisições estes, mesmos clientes verificam que as análises desejadas apresentam etapas de lixiviações com substâncias como ácido cítrico, EDTA, água ou ácidos diluídos e os resultados esperados devem expressar as concentrações de elementos lixiviáveis presentes na amostras, como ocorre em análise de solo. Conseqüentemente estes MRCs de nada servem já que não fornecem, as concentrações de elementos lixiviáveis e sim totais.

É muito importante que o usuário certifique-se de que o MRC que está sendo adquirido apresente matriz e características físicas e mecânicas semelhantes ao das amostras a serem analisadas para que as operações unitárias como dissolução e diluição, envolvidas nas análises sejam sujeitas as mesmas condições analíticas. Muitos materiais de referência não são adquiridos prontos para utilização e necessitam muitas vezes de preparações que exigem rigorosas condições laboratoriais, que podem não existir e equipamentos ou reagentes específicos que o usuário deverá adquirir. Portanto estes aspectos devem ser contemplados e caso fiquem proibitivos, é recomendado que o cliente utilize um material de referência secundário pronto para uso e que geralmente é mais adequado às condições rotineiras. Dois exemplos podem ser mencionados neste caso:

Padrões de pH e íons para atividade iônica – Estes materiais de referência são comercializados em forma de sais e para que possam ser utilizados na forma de soluções necessitam ser preparados previamente através de etapas de secagem, pesagem e diluição. Além disso as soluções preparadas apresentam validade muito curta, uma vez que estão sujeitas a contaminações microbiológicas. Estes materiais de referência, portanto, não são operacionais nas análises rotineiras de laboratórios e campo e somente devem ser utilizados em condições que necessitem elevada acuracidade. Os materiais de referência de pH, para fornecerem os valores certificados com incertezas expandidas (U) de 0,005 pH, necessitam de banhos termostáticos com controle de temperatura de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, o que não é utilizado na maioria das análises, pois incertezas de 0,02 pH já atendem a maioria das especificações. Padrões secundários prontos para uso com validade de 1ano e incertezas de 0,01 pH são mais recomendados nestes casos e estão disponíveis comercialmente.

Padrões organometálicos para absorção/emissão atômica – Estes materiais de referência são comercializados na forma sólida e para serem utilizados devem ser previamente secados em dessecador contendo pentóxido de fósforo para poderem ser dissolvidos em solventes orgânicos como xileno, óleo mineral ou querosene. Durante a fase de dissolução são adicionados aditivos como ácidos carboxílicos graxos, β -dicetonas e aminas para aumentar a estabilidade da solução, prevenindo precipitação. A preparação das soluções padrões contendo os metais solúveis em meio orgânico são gravimétricas (mg/kg), geralmente em concentrações de 500 a 5000mg/kg e para serem utilizadas devem ser diluídas antes das análises para uma faixa de trabalho adequada.

O National Institute of Standards and Technology (NIST) recomenda que só seja utilizado um material de referência primário se a necessidade justificar, para que não haja desperdício de recursos caros, finitos e de difícil certificação. Este órgão possui programa para incentivar empresas

e laboratórios a produzirem materiais de referência secundários, já que são estes que suprem quase toda a demanda do setor industrial americano.

O prazo de validade dos materiais de referência e dificuldades de importação são fatores concorrentes que dificultam sua utilização pelo setor industrial. Muitos destes materiais são considerados produtos perigosos e no caso de materiais biológicos e radiativos necessitam autorizações especiais para importação. Os processos de importações por estes motivos são lentos e podem levar meses e caso o usuário não fique atento ao prazo de validade do material que estará sendo embarcado correrá o risco de receber material vencido.

Geralmente os prazos de validades de materiais de referência em soluções são relativamente curtos podendo ser de alguns meses até 2 anos e no caso de materiais de referência sólidos como metais, ligas e minerais pode ser superiores a 5 anos. O NIST comercializa ainda hoje ligas metálicas certificadas a mais de 30 anos, dada a estabilidade desses materiais de referência.

Para que o prazo de validade seja respeitado, o usuário deve seguir recomendações de armazenagem descritas no certificado do material de referência para impedir degradação. Salvo recomendações especiais as condições de armazenagem são as mesmas adotadas para amostras, que são condições normais de temperatura e umidade, além de serem mantidos nos frascos originais.

O guia seguinte mostra resumidamente alguns parâmetros que devem ser observados na compra de materiais de referência:

a) Uso adequado

O material de referência é adequado ao propósito da análise ?

São adequadas as exatidões e incertezas declaradas no material de referência ?

O propósito de utilização do material de referência não está sendo superestimado em relação a necessidade analítica real?

O equipamento a ser utilizado apresenta condições de realizar as análises conforme recomendações descritas no certificado material de referência?

São necessários aquisições de equipamentos e materiais para utilização do material de referência?

A forma física do material de referência é aquela que o usuário necessita?

Um material de referência secundário não atenderia as especificações do usuário?

b) Prazo de validade

Qual o prazo de importação do material de referência?

Qual o prazo de validade do material de referência que esta sendo adquirido?

O prazo de validade restante após o seu recebimento é suficiente para realização das análises desejadas?

É possível recertificar o material de referência após vencimento do seu prazo de validade e como?

c) Quantidade

A quantidade a ser adquirida é adequada para as necessidades analíticas?

O usuário conhece as formas de comercialização e embalagens disponíveis?

As quantidades adquiridas são de um mesmo lote?

Qual o prazo de entrega da quantidade adquirida?

d) Custo

A relação custo-benefício justifica a utilização de qual tipo de material de referência, primário ou secundário?

Existem outros fornecedores do material de referência a ser cotado?

Itens como câmbio, frete, despesas alfandegárias e desembaraços estão computados no custo do material de referência?

MATERIAIS DE REFERÊNCIA DISPONÍVEIS PARA AS TÉCNICAS ANALÍTICAS MAIS COMUNS

Atualmente estão disponíveis comercialmente vários tipos de materiais de referência com composição química ou estequiometria certificadas para as principais técnicas analíticas encontradas em laboratórios químicos. Estão disponíveis também inúmeros materiais de referências com propriedades físicas ou mecânicas certificadas. A maioria destes padrões são produzidos em países como os Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha, que possuem demandas consideráveis para justificarem suas produções. Em 1970 o Departamento de Nacional de Metrologia da França criou um banco de dados contendo todos os materiais de referência disponíveis até o momento e foram codificados com o Code of Reference Materials conhecido atualmente como COMAR. Este banco de dados conta hoje com aproximadamente 10.700 materiais de referência catalogados com base nas suas aplicações, composições e propriedades. Somente o órgão americano NIST é responsável pela produção de 13% dos materiais de referência catalogados. A figura 9 mostra a evolução dos registros do COMAR e a figura 10 os classifica por setor.

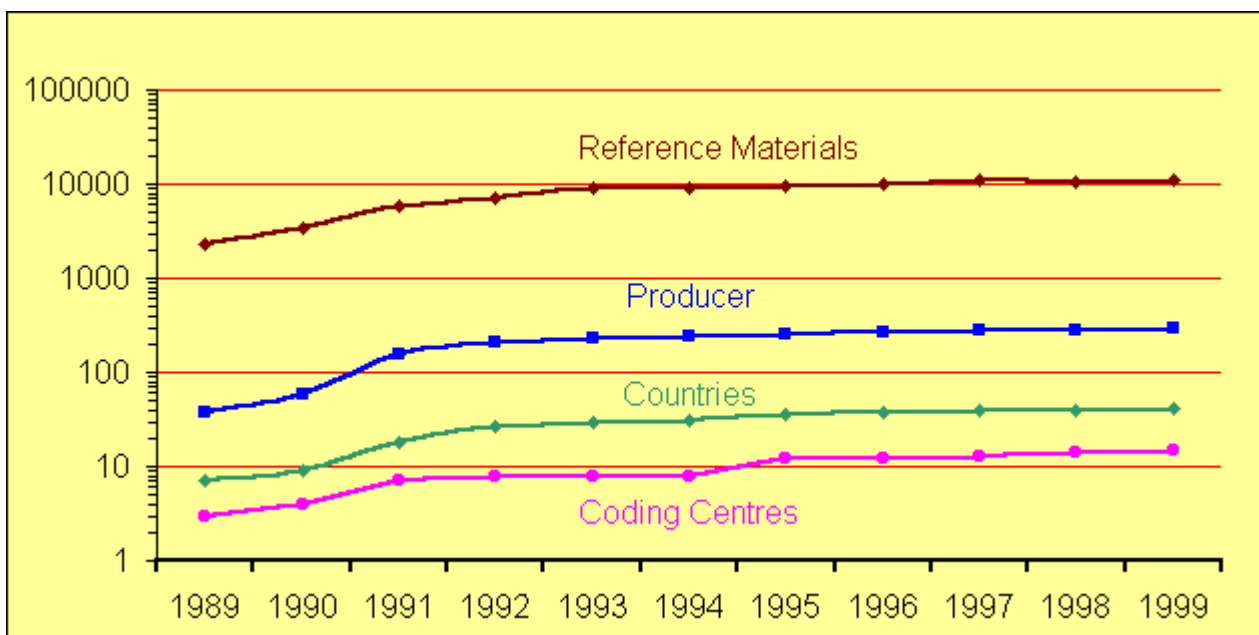


Figura 9 – Evolução do registro de materiais de referência COMAR

Comar - Distribuição de Materiais de Referência por Setor

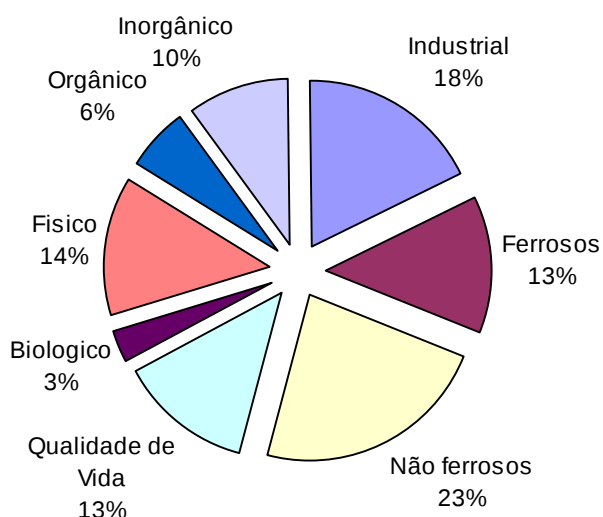


Figura 10 – Materiais de Referência COMAR por setor

A figura 10 classifica didaticamente os materiais de referência quanto aos métodos analíticos mais comuns empregados em análises de composição química com as principais técnicas associadas:

Métodos	Técnicas associadas
Clássicos	Volumetria e gravimetria
Eletroquímicos	Potenciometria, voltametria, condutimetria, coulometria, polarografia e amperometria, etc..
Espectroquímicos	Fluorescência de raios-X, espectrofotometria de UV-Visível, absorção atômica, emissão atômica, fluorescência, infravermelho, colorimetria, etc...
Separação	Cromatografia líquida, gasosa, troca iônica, eletroforese, etc...

Figura 11 - Classificação de MRs quanto aos métodos e técnicas

Referências bibliográficas no final do artigo mencionam MRs para outros métodos como os nucleares, térmicos e propriedades coligativas que também são empregados em análise de composição.

MRCs - métodos clássicos

Os materiais de referência certificados disponíveis para estes métodos são mais conhecidos como padrões primários para volumetria e são necessários às padronizações de soluções titulantes, sendo as soluções titulantes os padrões secundários. Apresentam elevada pureza química, fórmula estequiométrica conhecida e estabilidade nas condições ambientais. As análises gravimétricas não requerem padrões uma vez que as pesagens são realizadas diretamente na forma gravimétrica desejada.

A figura 12 mostra quais os MRCs que o NIST disponibiliza. São conhecidos como Standard Reference Material (SRM). Todos comercializados na forma de pós.

Material de Referência Certificado	Aplicação	Pureza (%)	Referência NIST
Hidrogenoftalato de potássio	Acidimetria	99,996	SRM 84j
Ácido Benzoico	Acidimetria	99,9958	SRM 350 a
Tris(hidroximetil)aminometano	Acidimetria	99,98	SRM 723c
Carbonato de sódio	Acidimetria	99,9796	SRM 351
Trióxido de Arsênio	Redutometria	99,9926	SRM 83d
Oxalato de Sódio	Redutometria	99,971	SRM 40h
Cloreto de Potássio	Argentimetria	99,9817	SRM 999 a
Carbonato de Estrôncio	Complexometria	99,98	SRM 987
Dicromato de Potássio	Oxidimetria	99,984	SRM 136e

Figura 12 - MRCs NIST para métodos clássicos

O SRM999a além de ter o teor de KCl certificado também apresenta certificação quanto ao teor de potássio e cloreto.

MRCs - métodos eletroquímicos

Alguns materiais de referência certificados estão disponíveis para calibrações de equipamentos que medem concentrações ou atividades iônicas, através de grandezas elétricas, como pHmetros, condutivímetros e medidores íon seletivos. São utilizados em formas de soluções e alguns são preparados a partir de sais ou misturas de sais. Necessitam de cuidados especiais de manuseio conforme descrição nos certificados de análises para que sejam obtidos os valores certificados. Os MRCs de condutividade são empregados para calibração da constante geométrica da célula de medição.

A figuras 13 mostra alguns materiais de referência certificados disponíveis para esta categoria:

Material de Referência Certificado	Aplicação	Valor certificado*	Referência NIST
Hidrogenoftalato de potássio	pH	4,006	SRM 185g
Diidrogenofosfato de sódio + Hidrogenofosfato de potássio	pH	6,860	SRM 186If + SRM 186IIf
Tetraborato de sódio	pH	9,180	SRM 187d
Hidrogenocarbonato de sódio + Carbonato de sódio	pH	10,015	SRM 191b + SRM 192b
Tetraoxalato de potássio	pH	1,681	SRM 189a
Carbonato de cálcio	pH	12,46	SRM2193
Cloreto de sódio	pNa e pCl	0 a 3	SRM 2201
Cloreto de potássio	pK e pCl	0,04 a 3	SRM 2202
Fluoreto de potássio	pF	-0,1 a 4	SRM 2203
Hidrogenoftalato de potássio	pD	4,518	SRM 2185
Diidrogenofosfato de sódio + Hidrogenofosfato de potássio	pD	7,428	SRM 216I + SRM 216II
Hidrogenocarbonato de sódio + Carbonato de sódio	pD	10,732	SRM 2191a + SRM 2192a
Cloreto de potássio e cloreto de sódio (solução)	Condutividade eletrolítica	5 a 100.000 μ S/cm	SRM 3190 a 3199

* Valores à 25°C

Figura 13 - MRCs NIST para métodos eletroquímicos

MRCs - métodos espectroquímicos

Os materiais de referência certificados pertencentes a este grupo se destinam a calibrar parâmetros óticos de espectrofotômetros e também para elaboração de curvas de calibração. Estão disponíveis em formas sólidas (filtros) ou em soluções aquosas como no caso das soluções de metais para absorção/emissão atômica. As soluções metálicas são produzidas a partir de fontes metálicas de alta pureza em matriz ácida, principalmente de ácido nítrico. Estão disponíveis em concentrações de 1.000 à 10.000 mg/kg e a partir de diluições volumétricas ou gravimétrica se preparam as soluções de trabalho mono ou multielementares. Os padrões organometálicos apresentam-se na forma sólida, geralmente de ciclohexanobutiratos, benzoilacetatos ou etilhexanoatos metálicos e após solubilização em xileno ou querosene são empregados para análises de metais em óleos e combustíveis por absorção/emissão atômica. As figuras 14 e 15 mostram alguns destes MRCs disponíveis.

Material de Referência Certificado	Propriedade certificada	Faixa (nm)	Referência NIST
Perclorato de Holmio	Comprimento de onda	240 a 650	SRM 2034
Iodeto de potássio (stray light)	Transmitância	240 a 280	SRM 2032
Dicromato de potássio	Absortividade aparente	235 a 350	SRM 935a
Filtros de Perclorato de cobalto e Niquel	Absorbância	300 a 680	SRM 931f
Filtros de vidro	Transmitância	440 a 635	SRM 930e
Filtros de metal em quartzo	Transmitância	250 a 635	SRM 2031a
Poliestireno	Comprimento de onda	3 a 18 μ m	SRM1921
Sulfato de quinino	Emissão	375 a 675	SRM 936 a

Figura 14 – MRCs para calibração de espectrofotômetros

Material de Referência Certificado	Aplicação	Parâmetro Certificado	Referência NIST
Soluções aquosas de metais	AA/ICP-AES e UV/Vis	Concentração	SRM 3101 a 3169
Soluções multielementares	AA/ICP-AES	Concentração	SRM 3171 e 3172
Compostos organometálicos	AA/ICP-AES	% metal	SRM 1051 a 1080

Figura 15 – MRCs de composição para curvas de calibração em espectrofotômetros

Materiais de referência de ligas metálicas para fluorescência de raios-X (XRF) e emissão ótica também estão disponíveis em formas de discos, principalmente para as principais ligas metálicas utilizadas no setor metalúrgico.

MRCs - métodos de separação

Nesta categoria incluímos todos os materiais de referência certificados empregados em análises cromatográficas como a cromatografia líquida (HPLC), cromatografia de íons (IC) e cromatografia gasosa (GC) com os mais diversos tipos de detectores. São produzidos principalmente para calibrações de cromatógrafos destinados às análises ambientais como solo e água. Apresentam em suas formulações vários componentes orgânicos, agrupados por famílias e dissolvidos em solventes orgânicos como iso-octano, hexano e metanol. As incertezas relacionadas às concentrações das substâncias nestes padrões se relacionam com a pureza dos compostos orgânicos de partida e fatores gravimétricos ou volumétricos inerentes à etapa de diluição. Existem empresas especializadas nos Estados Unidos que disponibilizam comercialmente uma grande gama de misturas multi-componentes e inclusive produzem com as substância e concentrações solicitadas pelo usuário. A figura 16 mostra alguns destes MRCs.

Material de Referência Certificado	Propriedade certificada	Valores nominais	Referência NIST
Hidrocarnonetos poliaromáticos (PAH)	Concentração (22 comp.)	10 mg/kg	SRM 1491
Pesticidas organoclorados	Concentração (15 comp.)	300µg/kg	SRM 1492
Bifenilas policloradas (PCB)	Concentração (20 comp.)	300µg/kg	SRM 1493
Nitro PAH	Concentração (7 comp.)	10µg/kg	SRM 1587
Fenóis	Concentração (7 comp.)	15 a 60 µg/kg	SRM 1584
Hidrocarbonetos organoclorados	Concentração (7 comp.)	300µg/L	SRM 1639
Dibenzo-p-dioxinas e Dibenzofuranos em água	Concentração (28 comp.)	Diversos em µg/kg	SRM 1974a

Figura 16 – MRCs de composição para cromatografia

A lista das substâncias presentes nos correspondentes SRMs pode se consultada no site do NIST. Estão disponíveis outros SRMs contendo PCBs, PAHs, dioxinas, pesticidas organoclorados e hidrocarbonetos organoclorados em água que são empregados para validação de metodologia analítica.

MRCs - Informações Adicionais

Consultas referentes ao catálogo completo contendo aproximadamente 1300 materiais de referência certificados produzidos pelo NIST podem ser feitas no site www.nist.gov ou solicitados diretamente pelo email srminfo@nist.gov ou por correspondência no endereço:

Standard Reference Materials Group
National Institute of Standards and Technology
100 Bureau Drive, Stop 2322
Gaithersburg, MD 20899-2322
USA

Consultas ao COMAR podem ser feitas no site www.comar.bam.de/

CONCLUSÃO

A utilização adequada de materiais de referência conduzem a melhorias significativas dos resultados analíticos, seja por meio da calibração dos instrumentos ou validações das metodologias empregadas. Os materiais de referência são somente um dos itens necessários à confiabilidade metrológica das análises químicas e por isso outros fatores tão importantes como a aplicação de conceitos de Boas Práticas de Laboratório e treinamentos dos analistas são também imprescindíveis.

Da mesma maneira que o uso dos materiais de referência devem ser incentivados durante todas as etapas da rotina analítica, seus abusos também devem ser coibidos. É comum laboratórios justificarem os seus resultados em função da utilização de MRCs, sendo que estes não garantem sozinhos esta confiabilidade, ocasionando uma falsa idoneidade. Os materiais de referência podem produzir os resultados esperados se estiverem aliados ao conhecimento correto de sua utilização, aplicações e limitações. Podemos mencionar alguns usos abusivos no emprego de materiais de referência em virtude principalmente de falta de conhecimento dos usuários ⁽¹⁴⁾:

- Utilização do MRC em uma faixa de concentração errada
- Utilização do MRC em matriz analítica diferente
- Utilização do MRC em matriz analítica diferente e em faixa de concentração errada
- Utilização do MRC em técnicas analíticas não recomendadas

Somente com o conhecimento adequado dos conceitos metrológicos e estatísticos, aliados à complexidade da química analítica é que os analistas químicos poderão ter o completo domínio das medições químicas e das suas fontes de incertezas, para realizarem operações que realmente agreguem valor às análises em termos de resultados mais precisos e exatos e ao mesmo tempo deixarem de se preocupar com fatores que poderiam ser desprezados.

Neste sentido, os autores deste artigo, esperam contribuir para a disseminação de conhecimentos básicos à correta utilização de materiais de referência nas atividades rotineiras dos laboratórios químicos brasileiros.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Taylor J.K., “ Handbook for SRM Users” - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 1993
- (2) De Bièvre P. “Traceability of measurement to SI: How does it lead to traceability of quantitative chemical” Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, Berlin, Springer, 1996, 159
- (3) De Bièvre P. and Taylor P.D. P., “Traceability to the SI of amount-of-substance measurement: from ignoring to realizing, a chemist’s view” Metrologia, 1997, 34, 67
- (4) “Metrology and Standardization in Less-Developed Countries: The Role of a National Capability for Industrializing Economies” NBS Special Publication 359, Washington, 1971
- (5) Frota, M.N., Valcov, L. e Caldas, R., “Programa RH-Metrologia - Documento Básico. Programa Nacional para Formação e Capacitação de Recursos Humanos em Metrologia”, INMETRO/MICT, CAPES/MEC e CNPq/MCT, Brasil, 1999
- (6) Frota, M.N., Valcov, L. e Caldas, R., “Programa RH-Metrologia - Resultados e Avaliação da Fase I. Programa Nacional para Formação e Capacitação de Recursos Humanos em Metrologia”, INMETRO/MICT, CAPES/MEC e CNPq/MCT, Brasil, 1999
- (7) “NIST at 100 – Foundation for Progress”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 2001
- (8) “Responding to National Needs”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 2000
- (9) “A Unique Institution – The National Bureau of Standards 1950-1969” National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 1999
- (10) “Metrology in Chemistry - A New Challenge for the Americas”, INMETRO, Rio de Janeiro, Brasil, 1998
- (11) Frota, M.N., Ohayon, P. ., “Padrões e Unidades de Medida – Referência metrologicas da França e do Brasil”, LNM-INMETRO, 1998
- (12) “The Measurement of pH – Definition, Standards and Procedures”, IUPAC, 2001
- (13) Conington, R.G., “The quantity pH”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 444, 1998, 293
- (14) Jenks, P.J., “Use, abuse, and availability of certified reference materials”, Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry, 352, 1995, 3
- (15) “Guia para a expressão da incerteza de medição” , 2ª Edição, ABNT/INMETRO/SBM, 1998

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo recursos financeiros investidos nas pesquisas em andamento e também a Universidade do Vale do Paraíba pelo apoio e comprometimento nos projetos desenvolvidos pela equipe.