

---

# Avaliação da exatidão de um método analítico usando material de referência certificado

---

Camila Cardoso de OLIVEIRA<sup>1</sup>, Daniel GRANATO<sup>1</sup>,  
Alice Momoyo SAKUMA<sup>1</sup>, Maria Cristina DURAN<sup>1</sup>,  
Miriam Solange Fernandes CARUSO<sup>1</sup>, Maria de Fátima  
Henriques CARVALHO<sup>2</sup>, Marcia Liane BUZZO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Materiais de Referência – Instituto Adolfo Lutz

<sup>2</sup>Núcleo de Contaminantes Inorgânicos – Centro de Contaminantes  
– Instituto Adolfo Lutz

---

Na validação de métodos de ensaio e no controle da qualidade analítica dos resultados, o uso de materiais de referência certificados (MRCs) é a forma mais adequada para avaliar a exatidão. Para esta avaliação, compara-se a diferença entre o valor médio dos resultados das medições efetuadas no MRC e o valor certificado com a incerteza expandida dessa diferença. A incerteza expandida é obtida por meio da incerteza combinada dos valores certificado e medido<sup>1,2</sup>.

## Expressão de resultados

Todo resultado de medição está associado a uma incerteza<sup>3</sup>. Assim, o resultado de uma medição só pode ser conhecido dentro dos limites dessa incerteza.

A incerteza padrão do valor de referência ( $u_{MRC}$ ) é obtida dividindo-se a incerteza expandida do valor de referência ( $U_{MRC}$ ) pelo fator de abrangência, ambos indicados no certificado do MRC. Geralmente, o fator de abrangência é igual a 2, pois considera um intervalo de confiança de, aproximadamente, 95%.

Para estimar a incerteza associada a cada medição ( $u_m$ ), são necessários: conhecimentos de todas as particularidades do método analítico para identificação das prováveis fontes de incerteza; manutenção e calibração de equipamentos; utilização de reagentes adequados; emprego de materiais de referência apropriados, quando disponíveis, etc.

Na falta de cálculos de incerteza completos, existem várias aproximações de  $u_m$ , como:

1. O desvio padrão em condições de precisão intermediária;
2. O desvio padrão em condições de reprodutibilidade, por exemplo, dos relatórios de certificação ou de uma comparação interlaboratorial;
3. O desvio padrão das medições em condições de repetibilidade.

## Comparação dos resultados do laboratório com o valor certificado

Para avaliar a exatidão do método usando um MRC, o analista deve:

- Efetuar medições em um MRC;
- Calcular o valor médio dessas medições ( $C_m$ );

- Calcular o valor absoluto da diferença entre o valor médio medido e o valor certificado ( $\Delta_m$ ) por meio da Equação 1:

Equação 1:  $\Delta_m = |C_m - C_{MRC}|$ ,

em que  $C_{MRC}$  = valor certificado do MRC;

- Calcular a incerteza padrão de  $\Delta_m$  ( $U_{\Delta m}$ ) conforme a Equação 2:

Equação 2:  $u_{\Delta m} = \sqrt{u_m^2 + u_{MRC}^2}$ ,

em que  $u_m$  = incerteza padrão dos resultados da medição e  $u_{MRC}$  = incerteza do valor certificado;

- Calcular a incerteza expandida de  $\Delta_m$  ( $U_{\Delta m}$ ) por meio da Equação 3:

Equação 3:  $U_{\Delta m} = 2 \cdot u_{\Delta m}$

### Interpretação dos resultados

Se a diferença entre o resultado da medição e o valor certificado for menor ou igual à sua incerteza expandida, ou seja, se  $\Delta_m \leq U_{\Delta m}$ , conclui-se que o método apresenta exatidão adequada. A Figura 1 mostra que o método apresenta bias dentro dos limites da incerteza.

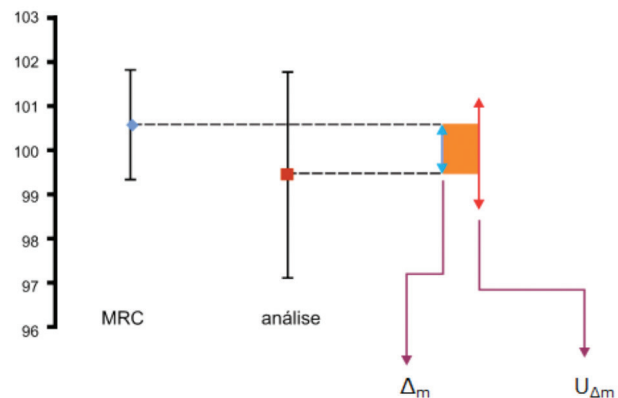


Figura 1. Interpretação de resultados

### Comentários

O procedimento apresentado é recomendado pela norma ABNT ISO Guia 33: 2002 para a avaliação da exatidão. Desta forma, os analistas devem, sempre que possível, utilizar MRCs, pois fornecem valores certificados com rastreabilidade e incertezas associadas obtidas por procedimentos válidos, ou seja, de acordo com a norma ABNT ISO Guia 34: 2012 para a competência de produtores de MRC.

### REFERÊNCIAS

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT ISO Guia 33- Utilização de materiais de referência certificados. Rio de Janeiro; 2002.
2. Linsinger T. Application note 1: Comparison of a measurement result with the certified value. European Reference Materials; 2010.
3. International Organization for Standardization. ISO/IEC Guide 98-3 - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). Genebra; 2008.
4. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT ISO Guia 34 - Requisitos Gerais para Competência de Produtores de Material de Referência. Rio de Janeiro; 2002.