



Ciências
ULisboa

Mestrado em Química
2017-18

Qualidade em Análise Química

Cristina Oliveira
cmoliveira@fc.ul.pt

Sumário

- 1. Introdução histórica**
- 2. Instituições Internacionais e Nacionais**
- 3. Conceitos introdutórios**
- 4. Parâmetros do desempenho do método a controlar**
- 5. Validação de métodos e Controlo da Qualidade de ensaios**
- 6. Rastreabilidade das medições**
- 7. Incerteza da medição**

Cristina Oliveira – cmoliveira@fc.ul.pt

sala 8.3.07

ext. 28317

Ricardo Bettencourt da Silva – rjsilva@fc.ul.pt

sala 8.5.39

ext. 28538

➤ **Trabalho de grupo (3 elementos por grupo) com apresentação oral (20% nota)**

➤ **Exame final (80% da nota)**

Parte teórica (sem consulta) + Parte de resolução de exercícios (com consulta)

➤ **Bonificação de 0 a 2 valores em função da assiduidade e da participação na aula**

Summer School in Measurement Science in Chemistry



It is a program jointly delivered by a consortium of 9 universities.

It offers a broad education in the field of basics of measurement science in chemistry (analytical chemistry).

The academic quality of the program has been recognized by the Chemistry Euromaster quality label.

The mission of the MSC consortium is to contribute to **radical improvement of the education level of analytical chemistry** by being the best international provider of measurement science education in chemistry.

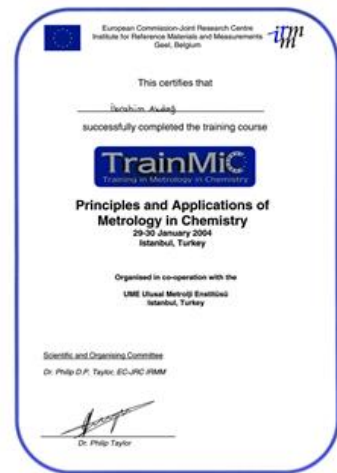
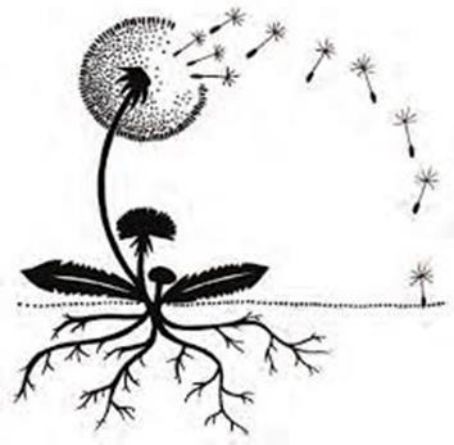
Suplemento ao diploma de Mestrado (<http://msc.ut.ee>)





TrainMiC

Training in Metrology in Chemistry



O que é a Qualidade ?

Exemplos:

- Qualidade da água/ water quality



- Qualidade do ar (air quality)



O que é a Qualidade ?

- Reagentes de qualidade (reagents of quality)



- Produtos de qualidade /products of quality

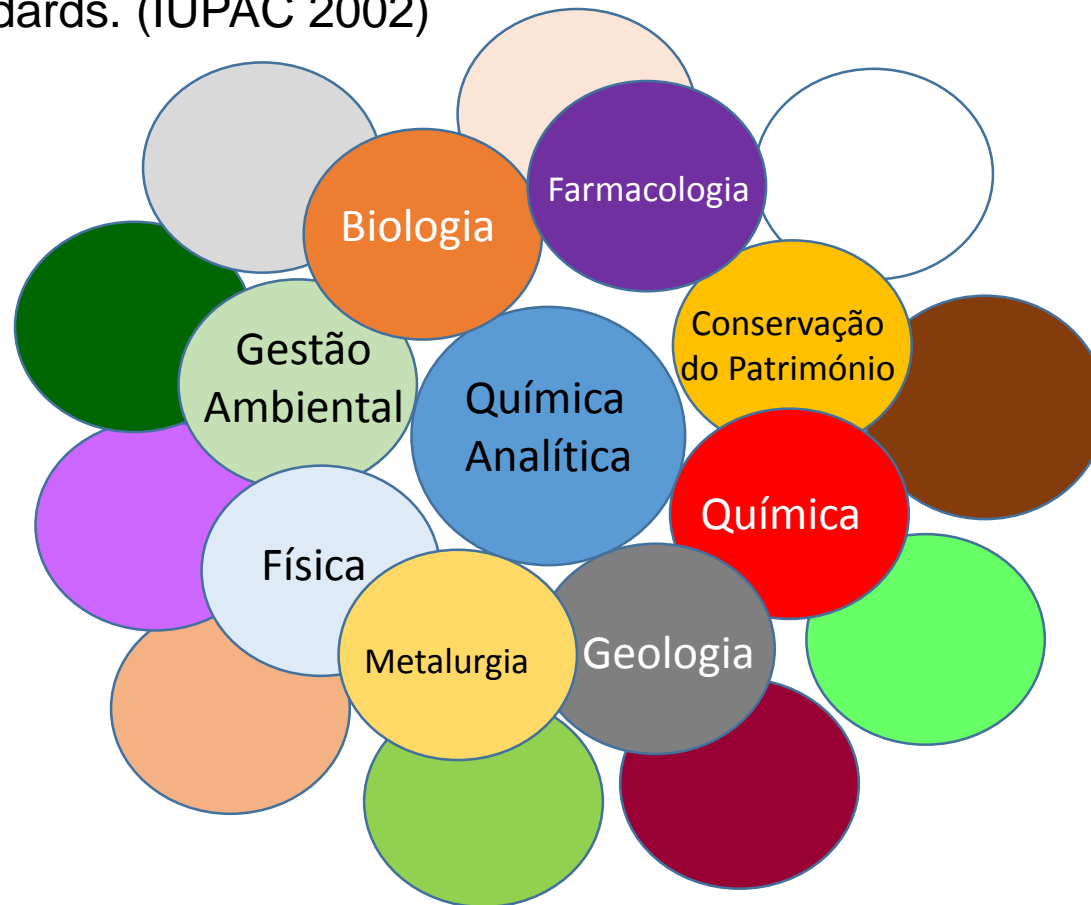


O que é a Qualidade ?

- **Qualidade** é o grau de utilidade esperado ou adquirido de qualquer coisa, verificável através da forma e dos elementos constitutivos do mesmo e pelo resultado do seu uso. A palavra "qualidade" tem um conceito **subjectivo** que está relacionado com as percepções, necessidades e resultados em cada indivíduo. Diversos fatores, como a cultura, modelos mentais, tipo de produto ou serviço prestado, necessidades e expectativas influenciam diretamente a percepção da qualidade

- **ADEQUAÇÃO ao fim em vista (Fitness for the Purpose)**

- Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments, and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time, as well as on the value of these measurements, *i.e.*, their uncertainty, validation, and/or traceability to fundamental standards. (IUPAC 2002)



Actualmente todas as actividades humanas estão dependentes de um boletim de análise química...

- As **antigas unidades de medida portuguesas** - origem nas unidades de medida romanas, árabes e outras.
 - peso e de capacidade - árabe
 - padrão de peso, moldado em ferro fundido ou em granito - arrátel - 353 - 459 g.
- D. Pedro I (1357–67) - para os pesos sólidos - medidas de Santarém
 - para os líquidos - as de Lisboa
- D. João II (1481–95) - adopta como padrão de peso – o marco de Colônia – feito em ferro forjado e servia para pesar ouro e prata .
- D. Manuel I (1495) -



Marco Padrão Manuelino. 1499

Breve introdução histórica : unidades de medida

Medidas lineares

Nome	Subdivide-se em	Valor em varas	Valor em cm
Braça	2 varas	2	220
Toesa	6 pés	1 4/5	198
Vara	5 palmos	1	110
Côvado	3 palmos	3/5	68
Pé	12 polegadas	3/10	33,48
Polegada	12 linhas	1/44	2,54
Linha	12 pontos	1/480	0,229
Ponto		1/5760	0,019

Medidas itinerárias

Nome	Valor em m
Légua de 18 ao grau	6173
Légua de 20 ao grau/légua métrica	5555/5000
Milha terrestre/marítima	1609/1852

Medidas de peso

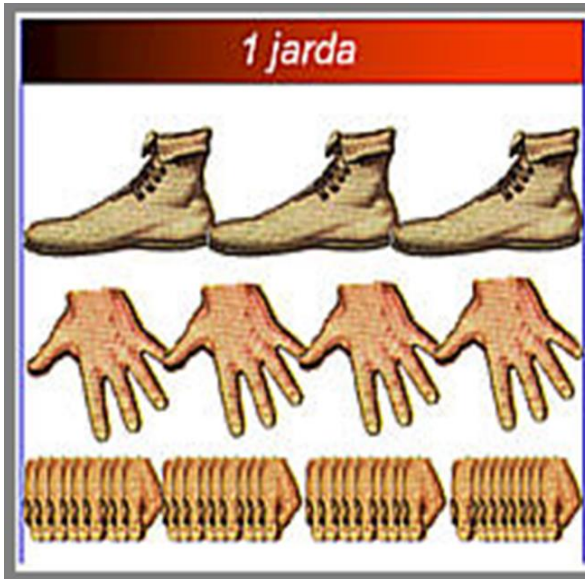
	Tonelada	Quintal	Quintalejo	Arroba	Arrátel / Libra	Marco	Onça	Oitava	Escrópulo	Quilate	Vintém-de-Ouro	Grão	Quilograma
Tonelada	1	13 ½	27	54	1.728	3.456	27.648	221.184	663.552	3.981.312	7.077.888	15.925.248	793,0774 kg
Quintal	$\frac{74}{999}$	1	2	4	128	256	2.048	16.384	49.152	294.912	524.288	1.179.648	58,7465 kg
Quintalejo	$\frac{1}{27}$	$\frac{1}{2}$	1	2	64	128	1.024	8.192	24.576	147.456	262.144	589.824	29,3732 kg
Arroba	$\frac{1}{34}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	32	64	512	4.096	12.288	73.728	131.072	294.912	14,6866 kg
Arrátel/Libra	$\frac{1}{1.728}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	1	2	16	128	384	2.304	4.096	9.216	458,9568 g
Marco	$\frac{1}{3.456}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{2}$	1	8	64	192	1.152	2.048	4.608	229,4784 g
Onça	$\frac{1}{27.648}$	$\frac{1}{2.048}$	$\frac{1}{1.024}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	1	8	24	144	256	576	28,6848 g
Oitava	$\frac{1}{224.184}$	$\frac{1}{16.384}$	$\frac{1}{8.192}$	$\frac{1}{4.096}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{8}$	1	3	18	32	72	3,5856 g
Escrópulo	$\frac{1}{663.552}$	$\frac{1}{49.152}$	$\frac{1}{24.576}$	$\frac{1}{12.288}$	$\frac{1}{384}$	$\frac{1}{192}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{3}$	1	6	$10 \frac{2}{3}$	24	1,1952 g
Quilate	$\frac{1}{3.981.312}$	$\frac{1}{294.912}$	$\frac{1}{147.456}$	$\frac{1}{73.728}$	$\frac{1}{2.304}$	$\frac{1}{1.152}$	$\frac{1}{144}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{6}$	1	$1 \frac{7}{9}$	4	199,20 mg
Vintém-de-Ouro	$\frac{1}{7.077.888}$	$\frac{1}{524.288}$	$\frac{1}{262.144}$	$\frac{1}{131.072}$	$\frac{1}{4.096}$	$\frac{1}{2.048}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{3}{32}$	$\frac{9}{16}$	1	$2 \frac{1}{4}$	112,05 mg
Grão	$\frac{1}{15.925.248}$	$\frac{1}{1.179.648}$	$\frac{1}{589.824}$	$\frac{1}{294.912}$	$\frac{1}{9.216}$	$\frac{1}{4.608}$	$\frac{1}{576}$	$\frac{1}{72}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{4}{9}$	1	49,8 mg

Breve introdução histórica : unidades de medida

- 2 Marcos = 1 Libra/£ (pt:Arrátel; ing: Pound) $\approx 453,59$ g
- 1 Libra= 15-16 ounces (onças) ≈ 454 g
- 1 ounce = 30,2 g



Breve introdução histórica : unidades de medida



- 1 jarda = 3 pés
- 3 pés = 4 palmos
- 4 palmos = 36 polegadas

$$= 91,44 \text{ cm}$$

$$= 36 \times 2,54 = 91,44 \text{ cm}$$



- The Convention of the Metre (Convention du Mètre) is a treaty that created the International Bureau of Weights and Measures (BIPM), an intergovernmental organization under the authority of the General Conference on Weights and Measures (CGPM) and the supervision of the International Committee for Weights and Measures (CIPM). **The BIPM acts in matters of world metrology, particularly concerning the demand for measurement standards of ever increasing accuracy, range and diversity, and the need to demonstrate equivalence between national measurement standards.**
- The Convention was signed in Paris in **1875** by representatives of seventeen nations. As well as founding the BIPM and laying down the way in which the activities of the BIPM should be financed and managed, the Metre Convention **established a permanent organizational structure for member governments to act in common accord on all matters relating to units of measurement.**
- The Convention, modified slightly in 1921, **remains the basis of international agreement on units of measurement.** The BIPM now has fifty-seven Member States, including all the major industrialized countries.

A Convenção do Metro / The Metre Convention



Metro e quilograma padrão



Utilização das novas medidas



Balança construída por Fortin, encomendada por Lavoisier

- The SI consists of a set of base units, prefixes and derived units:
 - The SI base units are a choice of **seven** well-defined units which by convention are regarded as dimensionally independent: the **metre (m)**, the **kilogram (kg)**, the **second (s)**, the **ampere (A)**, the **kelvin (K)**, the **mole (mol)**, and the **candela (cd)**.
 - Derived units are formed by combining the base units according to the algebraic relations linking the corresponding quantities. The names and symbols of some of the units thus formed can be replaced by special names and symbols which can themselves be used to form expressions and symbols of other derived units
 - In **1954**, the BIPM approved the introduction of the ampere, the kelvin and the candela as base units, respectively, for electric current, thermodynamic temperature and luminous intensity.
 - The name **International System of Units**, with the abbreviation **SI**, was given in **1960**.
 - In **1971**, after lengthy discussions between physicists and chemists, the current version of the SI was completed by adding the **mole** as the base unit for amount of substance, bringing the total number of base units to seven.



- O sistema internacional de unidades (SI) permite expressar os valores das grandezas em unidades (com múltiplos e submúltiplos) numa forma comparável
- É composto por **sete unidades** de base que em conjunto com as unidades derivadas formam um sistema coerente.
- O SI é um sistema dinâmico que se adapta aos avanços da ciência e do conhecimento em que as definições vão sendo revistas e melhoradas, para responder às necessidades cada vez mais exigentes do mundo da medição, como comprovam as recentes revisões que tem sofrido e as que estão em curso

[Dec-Lei 128/2010 de 3 de dezembro](#) - Actualiza o Sistema de Unidades de Medida Legais, transpondo a Directiva n.º 2009/3/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho...

“No "Novo SI" quatro das sete unidades de base - ou seja, o quilograma, o ampere, o kelvin e a mole - serão redefinidas em termos de constantes físicas fundamentais; as novas definições serão baseadas em valores numéricos fixos, respetivamente da constante de Planck (h), da carga elementar (e), da constante de Boltzmann (k_B), e da constante de Avogadro (N_A).”

http://www1.ipq.pt/PT/Site/EspacoQ/Diversos/Documents/Redefinicao_do_kilograma.pdf

As **sete grandezas** de base correspondentes às **sete unidades** de base:

Grandeza	Símbolo da Grandeza	Unidade	Símbolo da Unidade	Definição
Comprimento	<i>l</i>	metro	m	Percurso da luz no vácuo no intervalo $\Delta t = 1/299\,792\,458$ s
Massa	<i>m</i>	kilograma	kg	Massa de um cilindro de Pt-Ir existente no Instituto Internacional de pesos e medidas, BIPM, Sevres, Paris – protótipo internacional – 1kg.
Tempo	<i>t</i>	segundo	s	$9,192631770 \times 10^9$ ciclos da radiação do Ce^{133} (transição 2 níveis hiperfinos do estado fundamental)
Intens. corr. eléctrica	<i>I</i>	ampere	A	Corrente que flui através de dois condutores paralelos, infinitamente longos e de secção desprezível, colocados a um metro, no vácuo, e produzindo uma força de 2×10^{-7} N/m de condutor
Temperatura	<i>T</i>	kelvin	K	Fracção 1/273,16 da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água.
Intensidade luminosa	<i>I_v</i>	candela	cd	Intensidade luminosa, numa dada direcção, de uma fonte emitindo radiação monocromática à frequência de 540×10^{12} hertz, com uma intensidade energética de 1/683 W/esterradiano.
Quant. de substância	<i>n</i>	mole	mol	Número de átomos em 0,012 kg de C^{12} .

- Os símbolos das grandezas escrevem-se em itálico *m* sendo normalmente constituídos por uma letra isolada do alfabeto latino ou grego
- Os nomes das grandezas escrevem-se sempre com letra minúscula, mesmo tratando-se de nomes de cientistas, porque são nomes comuns e não nomes próprios
- Os símbolos das unidades escrevem-se com letra redonda. São entidades matemáticas e não abreviaturas, por isso eles nunca são seguidos por um ponto, excepto no final de uma frase, nem por um “s” para o plural. Ex. 5 s e não 5 s. e 2 m e não 2 ms
- O valor da medida e o símbolo da unidade escrevem-se na mesma linha e separados com um espaço; 3 h e não 3h ou 3^h
- Os múltiplos e submúltiplos das unidades devem ser apresentados com os prefixos correspondentes; 7 mg e não 7 mkg

- Quando se pretende exprimir os valores das grandezas que são ou muito maiores, ou muito menores do que a unidade SI a utilizar, foi adoptado um conjunto de prefixos
- Os prefixos combinam-se com o nome da unidade para formar uma única palavra e, do mesmo modo, o símbolo do prefixo e o da unidade são escritos sem qualquer espaço de modo a formar um único símbolo, que pode ser elevado a uma qualquer potência
- Ex: quilometro, km; microvolt, μV ; femtosegundo, fs; nanómetro, nm, milimole, mmol
- No caso do kg é a única, por razões históricas que já inclui o prefixo kilo. No entanto a micrograma não se escreve nanokilograma - μg e não nkg

Múltiplos

Prefixo	Símbolo	Factor
deca	da	10^1
hecto	h	10^2
kilo	k	10^3
mega	M	10^6
giga	G	10^9
tera	T	10^{12}
peta	P	10^{15}

Submúltiplos

Prefixo	Símbolo	Factor
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}

Ver mais sobre unidades derivadas em <https://www.iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/Green-Book-PDF-Version-2011.pdf> e demais literatura

- Todas **as outras** grandezas são grandezas derivadas, e são medidas utilizando unidades, que são definidas através de produtos de potências das unidades base
- Algumas têm nomes de cientistas (Pascal, Newton, Joule, Volt, Farad, Henry, Becquerel, etc..)
- Ex:
 - Energia – joule, $J = m^2 \text{ kg s}^{-2}$;
 - Temperatura – grau celsius $^{\circ}\text{C} = \text{K}$;
 - Pressão - pascal = $\text{Nm}^{-2} = \text{m}^{-1} \text{ kg s}^{-2}$;
 - Carga eléctrica – coulomb, $\text{C} = \text{s A}$;
 - Actividade catalítica – katal, $\text{kat} = \text{mol s}^{-1}$

- Por ser o único sistema de unidades universalmente reconhecido, o SI tem a vantagem clara de estabelecer uma linguagem universal.
- O uso do SI também simplifica o ensino da ciência. Por todas estas razões, o uso das unidades SI é recomendado em todos os campos da ciência e da tecnologia.

Unidades não SI

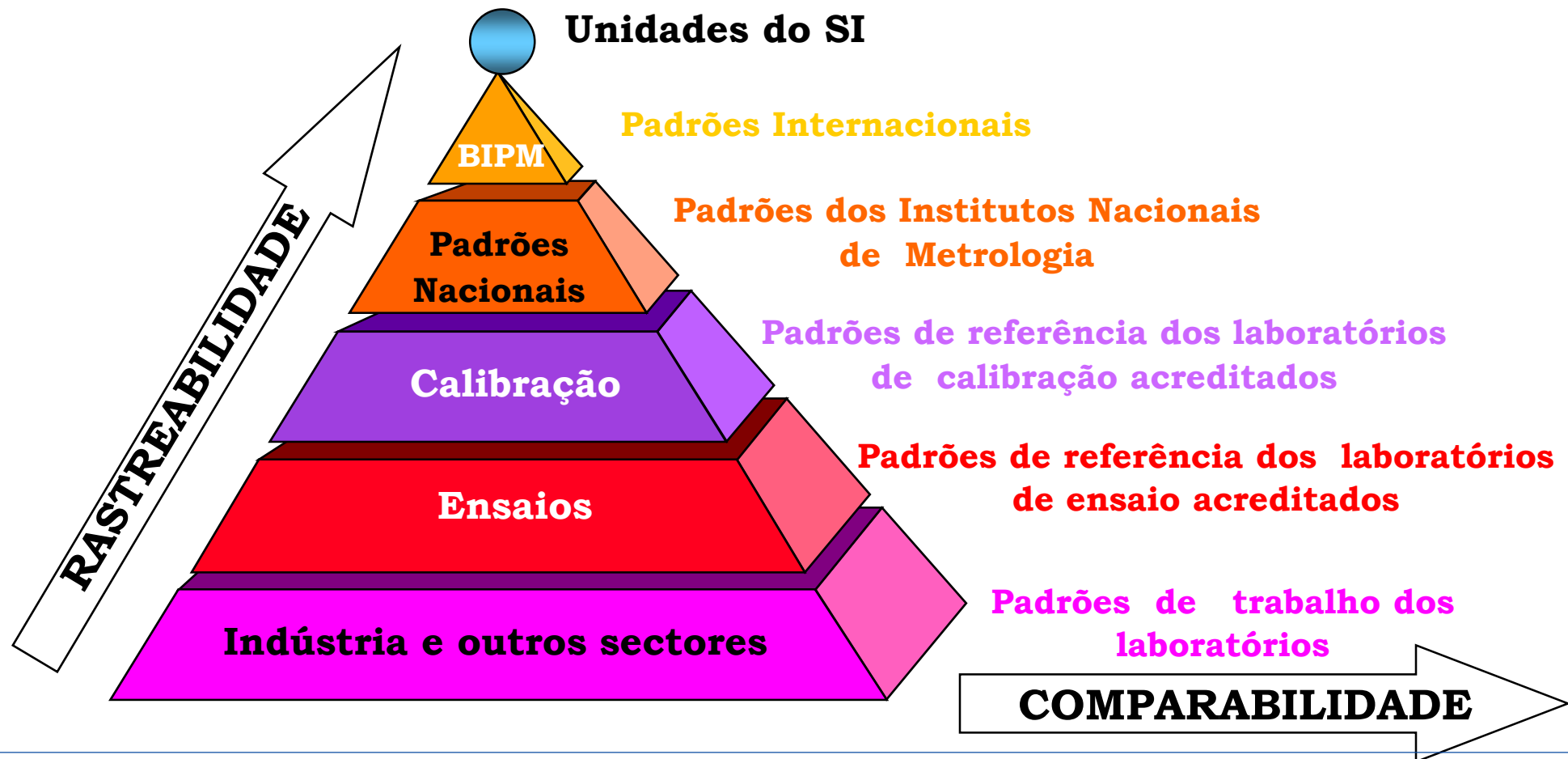
- Algumas unidades não SI são ainda amplamente usadas. Por exemplo, as unidades de tempo, como a hora (h), o minuto (min) e o dia (d) estão profundamente enraizadas na nossa cultura. Outras unidades continuam a ser utilizadas por razões históricas, para atender às necessidades de grupos específicos, ou porque não há uma alternativa prática no SI.
 - Comprimento – angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
 - Área – are $1 \text{ are} = 100 \text{ m}^2$
 - Volume – litro $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
 - Pressão – atmosfera $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$
 - Concentração – ppm $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/kg}$

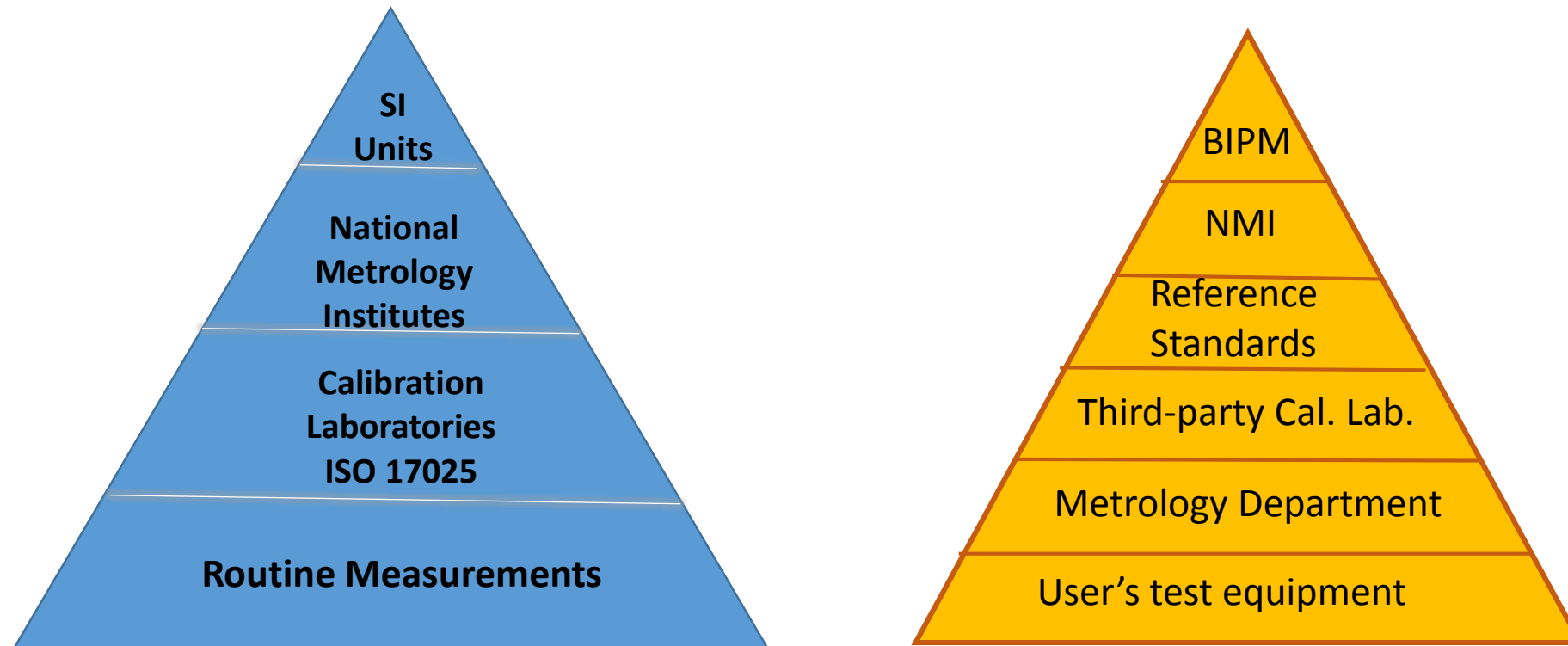
2. Instituições Internacionais e Nacionais

BIPM

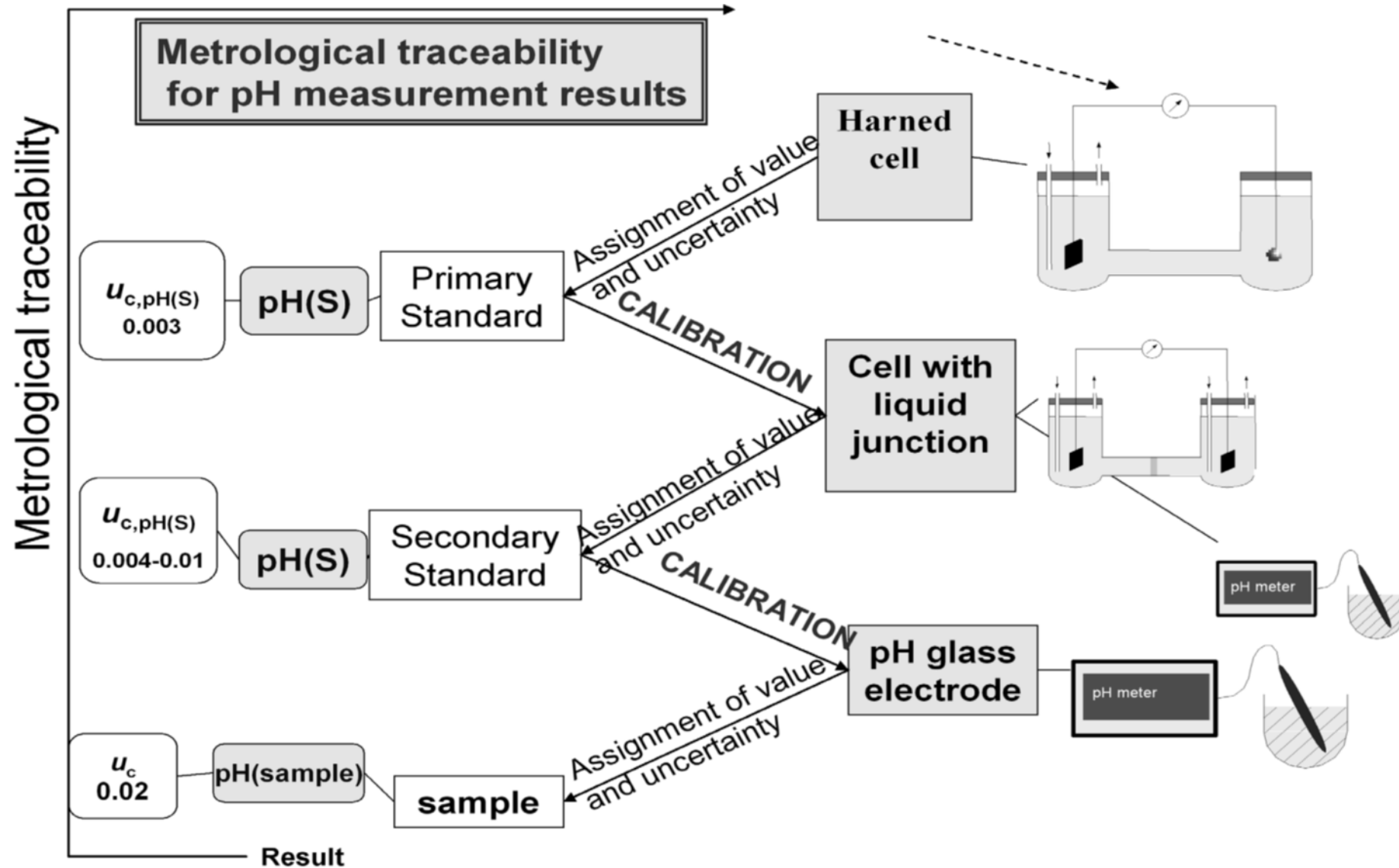
<http://www.bipm.org/en/about-us/>

HIERARQUIA DO SISTEMA METROLÓGICO



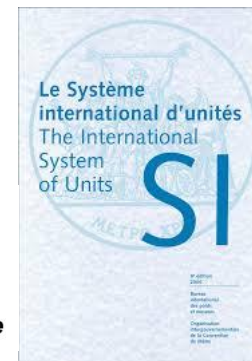


Uma cadeia ininterrupta de padrões/materiais de referência que permite assegurar a rastreabilidade das medições.



➤ A Organização Internacional baseia-se:

- Convenção do Metro (1875)
- O Acordo de reconhecimento mútuo do CIPM (Comité International de Pesos e Medidas) – Primeira Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) em 1889
- Os Institutos de Metrologia Nacionais (NMI)
- Os Laboratórios Acreditados (EA)
- Organizações Regionais de Metrologia (EURAMET, WELMEC)
- Organizações Internacionais





THE EUROPEAN ASSOCIATION OF NATIONAL METROLOGY INSTITUTES



Our mission is to develop and disseminate an integrated, cost effective and internationally competitive measurement infrastructure for Europe... To enhance benefits of metrology to society is one of the highest priorities for EURAMET and its members.



[http:// www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

Eurachem
A focus for analytical chemistry in Europe

News
Issue 32 Autumn 2014

In this issue:

Words from the Chair	1
Report from the GA	2
Eurachem 25th anniversary	3
Workshops	5
Working Group reports	6
Upcoming meetings	7
National Reports	9
News	14
Contact points	16

Beyond the 25th Year....

The current issue of Eurachem News is prominently featuring the festivities staged to remember the founding of Eurachem 25 years ago. The entire choreography of the event was in the hands of Past Chair Bertil Magnusson and Secretary Joakim Engman, who managed to make it a highlight of their two-years term. Congratulations to the Swedish team that is currently also serving so actively on the Executive Committee of Eurachem!

And then, there was the Portuguese test. While the thrust of the work was managed locally by Ricardo Bettencourt da Silva, Maria Filomena Carmones was instrumental as the senior advisor behind the scenes (and sometimes also in front). Thanks to her and her husband's authority that the Eurachem birthday party could take place at a splendid old castle in the harbor of Cascais that is in everyday use by the high ranking officers of the Portuguese navy. Thank you to all four of you and to everybody else who contributed, albeit in a way not so visible to me.

But, of course, the look at the past serves mainly to get mentally prepared for the future. Many issues now are well established that were in limbo 25 years ago and 'at the top of the pyramid' we now have CCQM (Comit  Consultatif pour la Quantit  de Mat re, Consultative Committee on Amount of Substance) within BIPM that establishes not only what can technically and scientifically be achieved in chemical metrology, but was also funded by its first chair, Rob Korte, who was also first chair of Eurachem, to carefully monitor "how far the light shines".



Eurachem not only has to uphold the European perspective on these matters, but also acts as a ray into countries not active within CCQM (and there are many) and into industrial and academic circles too detached from the CCQM perspective. It also serves as a common reference and source of advice to laboratories, as well as to accreditation bodies and auditors.

Two issues are essential in this respect: a strong interaction with other organizations with similar interest through a network of corresponding members and liaisons, and the provision of a robust platform for as many European countries as possible. While local Eurachem organizations are steadily meant to run their own programs according to their national needs and priorities, Eurachem activities are encouraged to provide input as contributors to local workshops upon invitation.

continued on page 3

Eurachem News is published by the Eurachem Secretariat ANZC, Via S. Giovanni Battista, 60, 20139, Milano, Italy. Tel: +39 02 7600 1111. Fax: +39 02 7600 1112. Email: secretariat@eurachem.org www.eurachem.org

The production of this newsletter was supported by national authorities or parastatal bodies. No liability is accepted for the accuracy of information and the views expressed are not necessarily those of the editors, publishers nor the official policy of member countries governments.

Eurachem  **CITAC** 

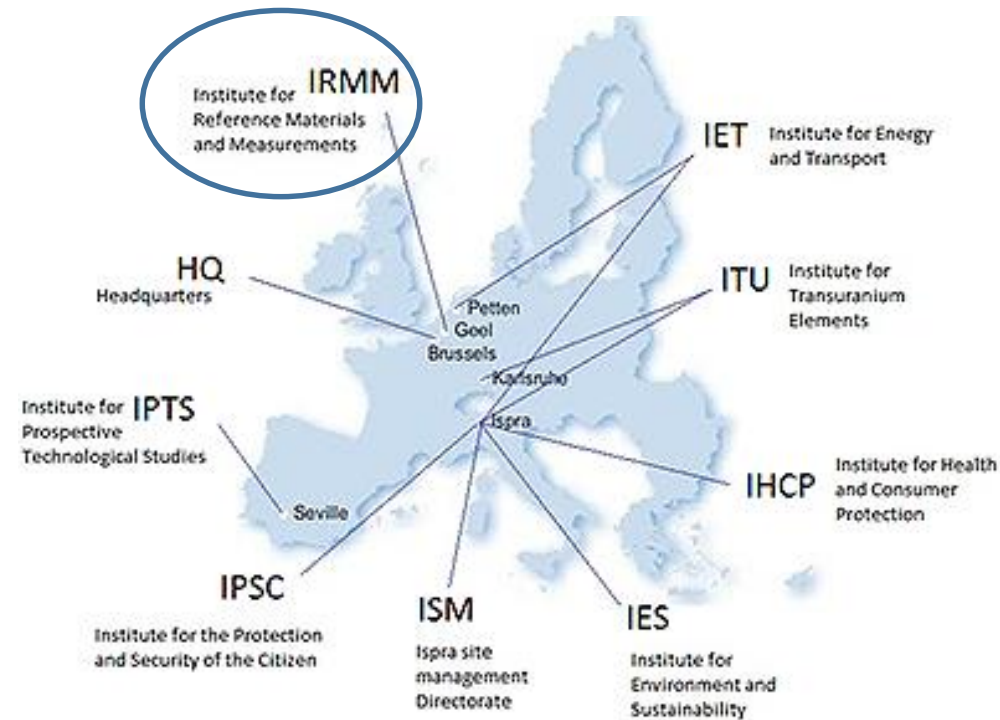
EURACHEM / CITAC Guide

Use of uncertainty information in compliance assessment

First Edition 2007

Eurachem is a network of organizations in Europe, having the objective of establishing a system for the international traceability of chemical measurements and the promotion of good quality practices. It provides a forum for the discussion of common problems and for developing an informed and considered approach to both technical and policy issues.

Um dos centros de investigação (JRC) da União Europeia dedica-se à promoção de todos os tipos de medição (IRMM)



- Os Organismos Nacionais de Metrologia desempenham um papel fundamental nos Sistemas Nacionais de Medição:
 - Como topo da pirâmide da rastreabilidade das medições (padrões nacionais)
 - Como garante da disseminação do SI
 - Como organismo qualificado na área da metrologia legal
 - Como garante da credibilidade das decisões técnico-científicas na área das medições, nomeadamente no campo da calibração de instrumentação ou na certificação de materiais de referência.

Instituto Português da Qualidade

O Instituto Português da Qualidade, IP (IPQ), tem por missão a coordenação do Sistema Português da Qualidade (SPQ), a promoção e a coordenação de atividades que visem contribuir para demonstrar a credibilidade da ação dos agentes económicos, bem como o desenvolvimento das atividades necessárias à sua função de laboratório nacional de metrologia. O IPQ é o Organismo Nacional de Normalização e a Instituição Nacional de Metrologia



- Enquanto **Organismo Nacional Coordenador do SPQ** compete-lhe a gestão, coordenação e desenvolvimento do Sistema Português da Qualidade
- Como **Organismo Nacional de Normalização** compete-lhe promover a elaboração de normas portuguesas e promover o ajustamento de legislação nacional sobre produtos às normas da União Europeia.
- Enquanto **Instituição Nacional de Metrologia** tem que garantir o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida.



- ✓ O Instituto Português de Acreditação, I.P. (IPAC) é o organismo nacional de acreditação
- ✓ Para o desenvolvimento das suas atividades de acreditação o IPAC possui diversas comissões técnicas em que interatua com as partes interessadas e recorre a uma bolsa de avaliadores e peritos externos
- ✓ O IPAC é membro da infra-estrutura europeia de acreditação, a European cooperation for Accreditation (EA), bem como das estruturas mundiais de acreditação, a International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) e o International Accreditation Forum (IAF)



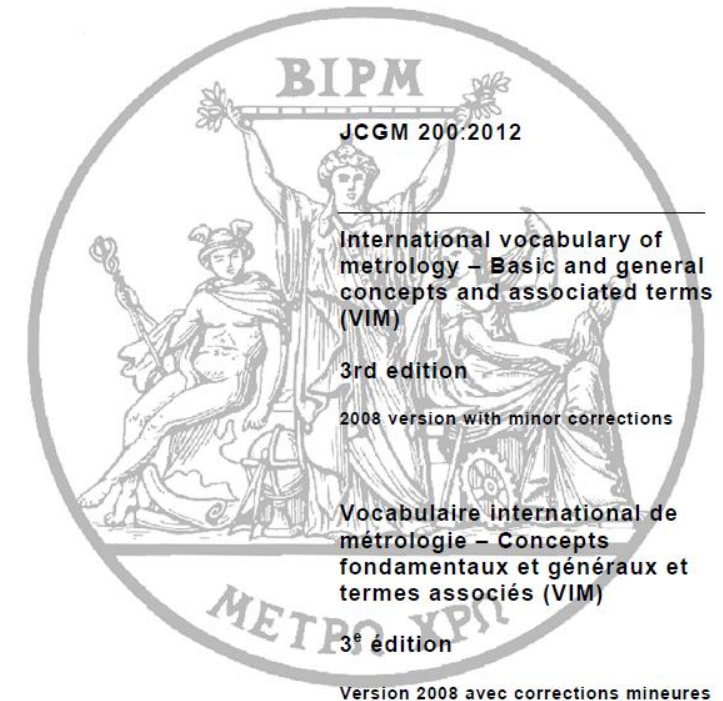
<http://www.ipac.pt/>

VIM

International Vocabulary of Metrology – Basic and general concepts and associated terms

VIM is available free of charge on the BIPM's website (www.bipm.org)

VIM utiliza uma linguagem internacional harmonizada, que permite designar as grandezas (mensurandas) de forma compreensível por todos.



VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

Versão Luso-Brasileira, produzida em conjunto pelo
IPQ e INMETRO (2012)

