



Nome:

Número:

Na sequência da investigação da morte de um indivíduo com possível origem criminosa, procedeu-se à autópsia do corpo e análise de uma amostra do seu fígado. Depois da extração com solvente da amostra de fígado e purificação do extrato, procedeu-se à pesquisa de diversos venenos no extrato por GC-MS. Foi identificada a presença de níveis vestigiais de estricnina no fígado recorrendo à concordância do tempo de retenção e razão de abundâncias de fragmentos característicos do espectro de massa considerando os sinais de uma solução padrão.

3% das suspeitas de envenenamento avaliadas naquele laboratório confirmaram envenenamento por estricnina.

A Tabela 1 apresenta o desempenho da identificação de estricnina em amostras de fígado realizadas exclusivamente considerando o tempo de retenção ou o espectro de massa.

**Tabela 1.** Desempenho de identificações por GC-MS recorrendo ao tempo de retenção ou ao espectro de massa do analito.

Parâmetro de identificação	Taxa de verdadeiros positivos*	Taxa de verdadeiros negativos*
Tempo de retenção	99,3 %	80,0 %
Razão de abundâncias de fragmentos do espectro de massa	98,0 %	99,9 %

\* Define-se resultado positivo ou negativo como indicando a presença ou não indicando a presença de estricnina

**1. (4 valores):** Avalie a incerteza de uma identificação com base no tempo de retenção e razão de abundâncias de fragmentos do espectro de massa através da razão de verosimilhança. Descreva os seus cálculos com detalhe adequado.



**2. (4 valores):** Avalie a incerteza de uma identificação com base no tempo de retenção e razão de abundâncias de fragmentos do espectro de massa através da probabilidade à posteriori. Descreva os seus cálculos com detalhe adequado.

**3. (4 valores):** Quais das métricas calculadas nas alíneas anteriores é a mais adequada para reportar a qualidade de uma análise qualitativa em tribunal? Justifique a sua resposta.



**4. (4 valores):** A concordância entre tempos de retenção de pico de uma amostras e de pico de padrão de estrícnica deve ser considerada essencial para confirmar a presença deste composto? Justifique a sua resposta.

**5. (4 valores)** Os desvios padrão da precisão intermédia e repetibilidade de tempos de retenção de estrícnica são 0.42 min e 0.17 min, respetivamente.

No dia da análise de uma amostra de fígado (não necessariamente a mencionada nas alíneas anteriores), foi analisada uma solução padrão de estrícnica que apresentou um tempo de retenção do analito de 11,65 min. Sabendo que a amostra tem três picos a 9,81 min, 12,72 min e 20,39 min, avalie se a amostra poderá ter vestígios de estrícnica. Apresente os seus cálculos.



**Formulário com omissão de notação:**

$$P(A|e) = [P(A) * P(e|A)]/P(e)$$

$$P(e) = P(A) * P(e|A) + P(\neg A) * P(e|\neg A)$$

$$P(A|e1, e2) = [P(A) * P(e1|A) * P(e2|A)] / P(e1, e2)$$

$$P(e1, e2) = P(A) * P(e1|A) * P(e2|A) + P(\neg A) * P(e1|\neg A) * P(e2|\neg A)$$

$$O(A|e) = O(A) * LR = O(A) * [P(e|A)/P(e|\neg A)]$$

$$P(A) = O(A) / [O(A) + 1]$$

$$s_{tr(r)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_{tr(i)}^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)}}$$

$$\left(\frac{s_{tr(r)}}{\bar{t}_r}\right) \leq 5 \%$$

$$|\bar{t}_{r\alpha} - \bar{t}_{r\beta}| > t \sqrt{(s_{tr\alpha(r)})^2 + (s_{tr\beta(r)})^2}$$

$$|t_{r(\text{padrão-dia})} - t_{r(\text{dia})}| \leq t \cdot \sqrt{2} \cdot s_{tr(r)}$$