

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1,5h) + Parte II com consulta (1,5h)]

Data: 2011/01/27

Total (Parte I): 10 valores

1. [1,5 valores] Na presença de dois resultados da medição de um parâmetro químico, obtidos por métodos diferentes, como identifica o que apresenta a mais elevada qualidade metrológica?
2. [1,5 valores] Como se pode avaliar a ocorrência de erros sistemáticos na determinação de crómio VI em águas residuais segundo a Norma ISO11083:1994? Exemplifique.
3. Um laboratório participou num teste de aptidão da RELACRE de análise química de águas de consumo humano, tendo reportado um teor de nitritos de $(0,83 \pm 0,11)$ mg L⁻¹ utilizando um factor de expansão de 2 para um nível de confiança de 95%.
 - 3a) [1,0 valor] Considerando que o valor de referência do item analisado é $(0,961 \pm 0,017)$ mg L⁻¹ e que o desvio padrão de referência é 10% da melhor estimativa do valor de referência (neste caso 0,961 mg L⁻¹), calcule os z-score e En-score obtidos.
 - 3b) [1,0 valor] Considerando os valores dos z-score e En-score, o que se pode concluir sobre a qualidade do resultado reportado pelo laboratório?
4. Dois laboratórios de uma empresa produtora de cimento, o laboratório central, LC, e o laboratório de uma fábrica instalada no Algarve, LFA, procederam à análise do teor de cloretos numa amostra de cimento do Lote 341-3 que se pretende exportar para Angola. Os laboratórios LC e LFA estimaram um teor de cloretos no cimento de 3,51 g kg⁻¹ e 4,38 g kg⁻¹ respectivamente.
 - 4a) [1,5 valor] Considerando que o limite de repetibilidade, limite de precisão intermédia e limite de reprodutibilidade são 0,22, 0,55 e 1,15 g kg⁻¹ respectivamente, avalie a concordância dos resultados.
 - 4b) [1,5 valor] Assumindo que os resultados são concordantes e que o cliente Angolano será informado do teor médio de cloretos estimados pelos dois laboratórios, estime o resultado com incerteza para um nível de confiança de 95%.
 - 4c) [1,5 valores] Uma massa de (650 ± 10) kg do Lote 341-3 foi misturada com uma massa de um aditivo com um teor de cloretos menor que 0,05 g kg⁻¹ perfazendo uma massa final de (681 ± 13) kg. Estime o teor de cloretos na mistura assumindo que o teor de cloretos no aditivo é zero e que as incertezas das massas foram estimadas considerando um factor de cobertura igual a 2. Reporte o resultado com incerteza.
 - 4d) [0,5 valores] Avalie se a mistura apresenta um teor inferior ao valor máximo admissível de 3,0 g kg⁻¹. Caso não tenha efectuado a alínea 4c, descreva como procederá com um resultado hipotético.

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1,5h) + Parte II com consulta (1,5h)]

Data: 2011/01/27

Total (Parte I): 10 valores

5. Foi determinado o teor de hexaclorobenzeno (HCB) em ginseng em pó usado em infusões para avaliar a segurança do seu consumo. O método usado na medição de HCB envolve uma extracção de 5 g de amostra num soxhlet com uma mistura acetato de etilo/éter de petróleo (70:30), uma remoção de interferentes com ácido sulfúrico e a determinação de HCB nos 5 mL de extracto final de iso-octano por cromatografia de fase gasosa com detector de captura electrónica (GC-ECD).

- 5.1) **[2,0 valores]** Considerando a curva de calibração construída no dia 21 de Julho de 2011, apresentada em anexo, estime o limite de quantificação do método.
- 5.2) **[2,0 valores]** O controlo da qualidade da calibração do GC-ECD é efectuado através da análise de dois padrões de controlo, PC1 e PC2, equivalentes aos padrões de calibração, com teores de 3 e 9 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HCB respectivamente. Considerando os dados disponibilizados em anexo, defina os critérios de aceitação do padrão de controlo PC1.
- 5.3) **[2,0 valores]** Durante a validação do método, o padrão de controlo PC1 foi analisado em duplicado, em condições de repetibilidade, tendo-se observado uma amplitude média de 23 pares de resultados igual a 0,46 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HCB. Defina o critério de aceitação de duplicados do PC1 gerados nas mesmas condições operacionais e ambientais.
- 5.4) **[2,0 valores]** A veracidade da medição foi avaliada através da análise de amostras fortificadas de ginseng sem HCB nativo (i.e. não contaminadas com HCB). A fortificação envolveu a adição de 1 mL de uma solução de HCB de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 5 g de amostra. Considerando os dados da tabela seguinte, estime o teor da amostra fortificada com incerteza.

Solução padrão de HCB	(50,02±0,88) $\mu\text{g L}^{-1}$ para um factor de cobertura igual a 2,1
Pipeta de 1 mL	Desvio padrão relativo da repetibilidade: 0,42%
	Tolerância do valor nominal: 0,007 mL
Balança	Desvio padrão relativo da repetibilidade: 0,00071%
	Erro máximo de indicação: 0,5 mg

- 5.5) **[2,0 valores]** No dia 21 de Julho de 2011 foi determinado o teor de HCB no lote CH06-PT de ginseng em pó que produziu um sinal de GC-ECD de 4638 unidades de área. Estime o resultado final com incerteza para um nível de confiança de 95% [caso não tenha concluído a alínea 5.4, assuma que a incerteza padrão relativa associada ao valor de referência da amostra fortificada é 3,4%].



Determinação de HCB em ginseng

Curva de calibração do dia 21 de Julho de 2011 (padrões lidos em duplicado)

Conc.($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sinal instrumental (área u.a.)	
	Réplica 1	Réplica 2
15	5625	5717
12	4386	4460
9	3325	3350
6	2311	2279
3	1221	1199

Resultados da análise de padrões de controlo da calibração instrumental (equivalentes aos padrões de calibração) e variação de declives das curvas de calibração

Data	PC1 ($3 \mu\text{g L}^{-1}$)	PC2 ($9 \mu\text{g L}^{-1}$)	Declive da curva de calibração (u.a. $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)
20/05/2011	3,11	8,68	282,9
21/05/2011	3,17	9,46	395,4
12/06/2011	2,52	9,15	337,7
16/06/2011	2,82	9,32	337,3
21/06/2011	2,54	8,72	310,0
28/06/2011	2,50	8,98	381,6
07/07/2011	3,08	7,95	456,1
19/07/2011	2,80	8,66	366,6
28/07/2011	2,79	9,69	311,7
03/08/2011	2,21	9,35	335,0
08/08/2011	3,35	9,64	382,7
09/08/2011	2,94	7,83	362,6
11/08/2011	3,29	8,49	370,4
16/08/2011	2,62	8,77	466,6
22/08/2011	3,21	9,44	369,8
30/08/2011	2,22	9,08	361,9
08/09/2011	2,91	8,55	291,7

Resultados da análise de amostras ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Amostra	20/05/2011	21/05/2011	22/05/2011	22/05/2011
Am 351/11	8,58	7,879	6,962	7,267
Am 352/11	9,58	8,707	11,53	10,602
Am 353/11	2,61	2,577	2,214	2,395
Am 354/11	10,84	9,572	10,782	11,213
Am 355/11	11,84	11,193	12,821	13,533
Am 376/11	10,33	7,146	9,214	9,419
Am 377/11	11,64	11,565	11,362	10,705
Am 379/11	9,78	11,088	10,392	9,748
Am 379/11	8,74	9,002	8,68	8,504

Amostras fortificadas (ginseng fortificado sem analito nativo)

Data	Recuperação	Data	Recuperação	Data	Recuperação
20/05/2011	92,7%	19/07/2011	82,6%	22/08/2011	76,7%
21/05/2011	87,9%	28/07/2011	66,8%	30/08/2011	73,8%
12/06/2011	76,2%	03/08/2011	82,1%	08/09/2011	91,6%
16/06/2011	88,8%	08/08/2011	91,0%	14/09/2011	76,2%
21/06/2011	91,5%	09/08/2011	88,8%	22/09/2011	59,0%
28/06/2011	78,4%	11/08/2011	69,0%	22/09/2011	101,7%
07/07/2011	70,8%	16/08/2011	83,9%	22/09/2011	86,0%
07/07/2011	80,5%	16/08/2011	64,0%	22/09/2011	69,4%

Variação da recuperação de analito com o número de ciclos de extração em soxhlet (ginseng com $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ de HCB)

	Ciclos	Recuperação
2 Ciclos	2	40,8%
4 Ciclos	4	46,5%
6 Ciclos	6	50,3%
8 Ciclos	8	55,5%
10 Ciclos	10	59,0%
14 Ciclos	14	65,8%
15 Ciclos	15	66,5%
18 Ciclos	18	69,1%
20 Ciclos	20	72,0%
24 Ciclos	24	71,0%

