

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

Data: 2011/01/13

Total (Parte I): 10 valores; Total score (Parte I): 10 points

Com Resolução

**1.** [2 valores] Qual a diferença entre os conceitos de repetibilidade e incerteza da medição.

Eng: Specify the difference between measurement repeatability and measurement uncertainty concepts.

**R:**

A repetibilidade refere-se à concordância entre réplicas obtidas nas mesmas condições ambientais e operacionais reflectindo os erros aleatórios da medição. A incerteza da medição ambiciona reflectir o efeito combinado dos efeitos aleatórios e sistemáticos que afectam a proximidade do valor da quantidade medida em relação ao valor convencionado como verdadeiro.

**2.** [2 valores] Um importador americano de loiça vidrada produzida no Bombarral detectou que o lote BA6242-1 possui peças cuja migração de chumbo para o extracto acético, obtido segundo a Norma ASTM C738 - 94 (Reaprovada em 1999), não cumpre a especificação definida. Esta norma de ensaio envolve a determinação da massa de chumbo que migra da loiça por unidade de área exposta a uma solução de ácido acético em condições de concentração, temperatura e tempo definidas. O resultado é reportado em mg de Pb por dm<sup>2</sup> de loiça exposta.

**Q:** Defina a mensuranda considerada no controlo efectuado pelo laboratório do importador.

Eng: An American importer of ceramic ware produced in Bombarral noted that pieces from lot BA6242-1 release lead to acetic acid extract, obtained following ASTM C738-94 (Reapproved in 1999) standard, making it not complying with product specification. This standard involves the quantification of lead mass that migrates from an area of ceramic ware exposed to acidic solution in defined conditions of concentration, temperature and time of exposure. The result is reported in lead mg per dm<sup>2</sup> of ceramic ware area.

**Q:** Define the measurand of the quality control performed at the importer's laboratory.

**R:** Massa de chumbo lixiviado por unidade de área de loiça, estimado pela Norma ASTM C378-94 (Reaprovada em 1999), do lote BA6242-1.

**3.** [2 valores] Foram construídas cartas de controlo de duplicados da determinação de ouro em ligas de ouro.

3a) [1 valor] Descreva a construção e utilização desta carta de controlo.

3b) [1 valor] Descreva as vantagens da utilização desta ferramenta de controlo da qualidade.

Eng: Control charts for duplicate determinations of gold in gold alloys were built.

3a) Describe the elaboration and use of one of such control charts.

3b) Describe the advantages of this tool for tests quality control.

**R:**

4a) Ver slide 74 da Parte I;

4b) (...) antecipar desvios, relevantes do ponto de vista estatístico, nos parâmetros controlados.

**Total:** 10 valores (a somar aos 10 valores da Parte II)

1/4

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

Data: 2011/01/13

Total (Parte I): 10 valores; Total score (Parte I): 10 points

**Com Resolução**

**4.** [2 valores] Dois laboratórios de análise de ouro, representando os interesses do vendedor e do comprador de um lote de barras de ouro, obtiveram resultados diferentes da determinação de ouro na liga 38XM por copelação segundo a Norma ISO 11426:1997. O laboratório X estimou um teor de 998,1 g kg<sup>-1</sup> e o laboratório Y estimou um teor de 987,5 mg g<sup>-1</sup>.

**Q:** Considerando os dados da tabela seguinte, avalie a concordância dos resultados dos dois laboratórios. Apresente os cálculos efectuados.

Resultados do desempenho da determinação de ouro em ligas de ouro segundo a Norma ISO11426:1997:	
Desvio padrão da repetibilidade (gama > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	1,12 g kg <sup>-1</sup>
Desvio padrão da precisão intermédia observada no laboratório X (gama > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	3,38 g kg <sup>-1</sup>
Desvio padrão da precisão intermédia observada no laboratório Y (gama > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	3,99 g kg <sup>-1</sup>
Desvio padrão relativo da reprodutibilidade (gama 900-950 g kg <sup>-1</sup> ):	0,751%
Desvio padrão relativo da reprodutibilidade (gama > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	0,726%

Eng: Two test laboratories performing gold alloys analysis, one representing the seller and the other the buyer of a gold bars lot, obtained different results of the determination of gold content in alloy 38XM following ISO 11426:1997 standard. Laboratory X estimated a content of 998.1 g kg<sup>-1</sup> and laboratory Y estimated a content of 987.5 mg g<sup>-1</sup> of gold.

Q: Check the agreement between measurement results obtained by both laboratories using data from the following table. Present your calculations.

Performance parameters of the determination of gold in gold alloys following ISO11426:1997 standard:	
Repeatability standard deviation (range > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	1.12 g kg <sup>-1</sup>
Intermediate precision standard deviation observed in laboratory X (range > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	3.38 g kg <sup>-1</sup>
Intermediate precision standard deviation observed in laboratory Y (range > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	3.99 g kg <sup>-1</sup>
Reproducibility relative standard deviation (range 900-950 g kg <sup>-1</sup> ):	0.751%
Reproducibility relative standard deviation (range > 950 g kg <sup>-1</sup> ):	0.726%

**R:**

Limite de reprodutibilidade relativa,  $R' = 2,8 \cdot 0,726 = 2,033\%$ ;

Limite de reprodutibilidade,  $R = R' \cdot (\text{média}(998,1; 987,5)) = 20,18 \text{ g kg}^{-1}$ ;

Como o módulo da diferença  $(998,1 - 987,5) = 10,6 \text{ g kg}^{-1}$  é inferior a R ( $20,18 \text{ g kg}^{-1}$ ) os resultados dos dois laboratório são concordantes considerando a reprodutibilidade da medição.

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

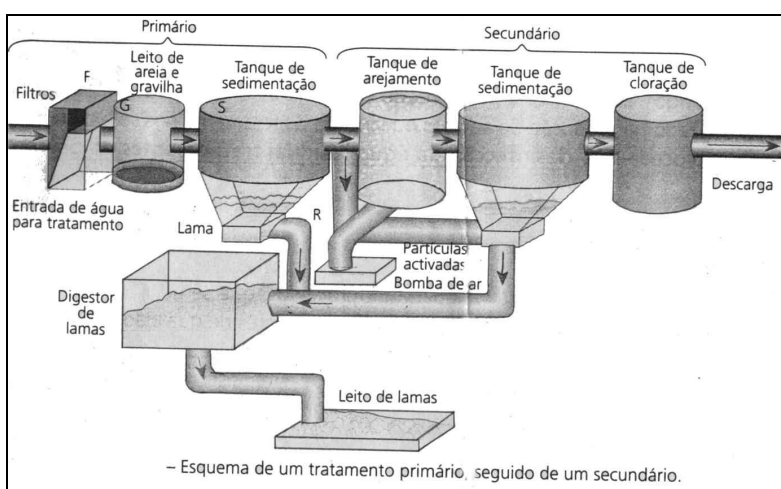
Data: 2011/01/13

Total (Parte I): 10 valores; Total score (Parte I): 10 points

Com Resolução

**5.** [2,0 valores] Um estudo detalhado do desempenho de uma unidade de tratamento de águas residuais permitiu concluir que o valor de carência química de oxigénio, COD, no afluente é reduzido  $(71 \pm 12)\%$  (factor de expansão: 2,2) no tratamento primário e  $(19,7 \pm 7,8)\%$  (factor de expansão: 2,1) no tratamento secundário. Estas percentagens referem-se ao valor de COD no afluente.

Considerando um afluente com um valor de COD de  $(1672 \pm 85) \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (factor de expansão: 2,0), estime o valor de COD no efluente (i.e. após o tratamento secundário) com incerteza para um nível de confiança de 99%.



UK: A detailed study of the efficiency of a wastewater treatment facility concluded that chemical oxygen demand, COD, in the influent is reduced  $(71 \pm 12)\%$  (coverage factor: 2.2) after primary treatment and is reduced  $(19,7 \pm 7,8)\%$  (coverage factor: 2,0) after secondary treatment. These percentage values are relative to COD value in the influent.

For a COD value of  $(1672 \pm 85) \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (coverage factor: 2,1) in the influent, calculate the COD value of the effluent for a confidence level of 99%.

**R:**

$$\text{Equação modelo: } COD_{\text{efluente}} = COD_{\text{afluente}} \cdot [1 - (R_1 + R_2)] = 155,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

$$R_1 = (0,71 \pm 0,12) \text{ e } R_2 = (0,197 \pm 0,078)$$

$$R_T = R_1 + R_2 = 0,907;$$

$$u(R_T) = \sqrt{\left(\frac{0,12}{2,2}\right)^2 + \left(\frac{0,078}{2,1}\right)^2} = 0,066$$

(...)

**Total:** 10 valores (a somar aos 10 valores da Parte II)

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

Data: 2011/01/13

Total (Parte I): 10 valores; Total score (Parte I): 10 points

**Com Resolução**

$$1 - R_T = 0,093$$

$$u(1 - R_T) = 0,066$$

$$u(COD_{efluente}) = 115,5 \sqrt{\left(\frac{0,066}{0,093}\right)^2 + \left(\frac{85/2}{1672}\right)^2} = 110,4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

$$U(COD_{efluente}) = 3 \cdot 110,4 = 331 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

Resultado final:  $COD_{efluente} = (0,16 \pm 0,33) \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$   
(para que  $k=3$  para um nível de confiança de aproximadamente 99%).

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

Data: 2011/01/13

Total (Parte I): 10 valores; Total score (Parte I): 10 points

**6.** [6 valores] Um estudo ambiental permitiu concluir que o solo de uma pastagem usada por vacas leiteiras está contaminado com cádmio. O teor de cádmio nas ervas consumidas pelos animais foi determinado pelo método LV-5-10. Este procedimento de medição envolve a digestão de 1,0 g de amostra com ácido nítrico num vaso fechado irradiado com micro-ondas e a determinação do teor de cádmio no extracto ácido de 100 mL por espectrometria de absorção atómica com atomização electrotérmica. A primeira análise da amostra de erva contaminada, recepcionada no laboratório AmbiH, apresentou uma melhor estimativa do teor de cádmio de  $64,45 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

6a) [2 valores] Considerando os dados disponibilizados, em anexo, do desempenho da medição de cádmio em vegetais observados no laboratório AmbiH, estime a incerteza associada ao valor da quantidade medida  $64.45 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Reporte o resultado com incerteza.

6b) [2 valores] Foram efectuadas uma segunda e uma terceira análise da amostra dois dias e três dias depois da primeira tendo-se obtido os seguintes valores de quantidade medida, respectivamente:  $80,14 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $71,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Avalie a concordância dos triplicados.

6c) [2 valores] Assumindo que os três resultados são concordantes, estime a incerteza associada à média dos resultados e reporte este resultado.

Eng: The soil of a pasture used by milch-cows is contaminated with cadmium. The mass fraction of cadmium in grass consumed by cows was estimated by measurement procedure LV-5-10. This procedure involves the digestion of an analytical portion of 1.0 g with nitric acid in a closed vessel irradiated with microwaves and the determination of cadmium concentration in 100 mL of extract by electrothermal atomic absorption spectrometry. The measured quantity value of the first analysis of the grass laboratory sample, performed in AmbiH laboratory, is  $64.45 \mu\text{g kg}^{-1}$  of cadmium.

6a) Quantify the uncertainty associated with the measured quantity value  $64.45 \mu\text{g kg}^{-1}$  of cadmium using available data of the measurement procedure performance observed in AmbiH laboratory. Report the measurement result.

6b) Two additional measurements of the grass sample were performed, two and three days after the first analysis, being obtained the following measured quantity values, respectively:  $80.14 \mu\text{g kg}^{-1}$  and  $71.01 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Assess the agreement between triplicate measurements.

6c) Assuming that triplicate measurements are concordant, evaluate the uncertainty associated with the average of the three values. Report the average result.

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

Data: 2011/01/13

Total (Parte I): 10 valores; Total score (Parte I): 10 points

**7.** [4 valores] O teor de cádmio no leite das vacas leiteiras referidas na alínea anterior foi determinado pelo método normalizado AS-99. A tabela A, disponibilizada em anexo, apresenta resultados de um ensaio colaborativo envolvendo a análise de leite contaminado com metais pesados.

7a) [1,5 valores] Considerando que a melhor estimativa do teor de cádmio no leite R5243-11 é  $73,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , estime to resultado com incerteza para um nível de confiança de 95%.

7b) [1,5 valores] Considerando um consumo diário de 100 mL de leite, medidos num copo graduado com tolerância de 5 mL e desvio padrão relativo da repetibilidade de 6%, avalie o consumo semanal de cádmio por ingestão do leite.

7e) [1 valor] Considerando uma dose semanal admissível de  $61 \mu\text{g}$  para uma criança de 9 kg, avalie o risco do consumo diário de 100 mL de leite por uma criança com este peso.

Eng: The cadmium mass concentration in milk from milch-cows mentioned in previous align was estimated using standard method AS-99. Table A, available in the annex, presents results from a collaborative trial involving the analysis of milk contaminated with heavy metals.

7a) Evaluate the uncertainty of a measured quantity value of  $73.2 \mu\text{g L}^{-1}$  of cadmium in milk R5243-11 for a confidence level of 95%.

7b) Estimate the weekly cadmium intake by daily consumption of 100 mL of milk where volume is measured in a graduated glass with tolerance of 5 mL and relative repeatability standard deviation of 6%.

7c) The maximum admissible weekly intake of cadmium for a child with 9 kg is  $61 \mu\text{g}$ . Assess the risk of weekly consumption described in section 7b) for child with this weight.



① 6a) Tendo em conta que apenas estas disposições técnicas do desempenho das análises em ambiente intralaboratorial, vamos usar a abordagem supra-analítica em "top-down" baseada em dados intralaboratórios.

1ª Etapa: Quantificação da incerteza associada à peça

Usar pares de resultados de dias diferentes

Análises	Rx 1.	Rx 2
Rm 254/11	86,1	90,4
Rm 274/11	85,9	88,2
(...)		
Rm 648/11	72,9	69,6
Rm 734/11	73,7	88,4
(...)	(...)	(...)

$$s_{\text{peças}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^M (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}{J(M-1)}}$$

(...) Parte II → 4.3.3 - 2.1

$$s_{\text{peças}} = 7,2382 \mu\text{g Kg}^{-1}$$

↳ M peças → incerteza absoluta

2ª Etapa: Quantificação da incerteza associada à reatividade e análise de relevância dos ensaios inter-laboratórios

Usar resultados do material de referência com matriz equivalente à da amostra: NIST - SRM 1573a (folhas de leite)

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left[ \frac{s_{\text{obs}}^2}{(M \times C_{\text{obs}})^2} + \left( \frac{u(C_{\text{ref}})}{C_{\text{ref}}} \right)^2 \right]} \Rightarrow \text{Abrir (Parte II) 4.3.4.1.a}$$

$$\Rightarrow u(\bar{R}_m) = 1,051 \times \sqrt{\frac{(0,2032)^2}{13 \times (1,598)^2} + \left( \frac{0,04/2}{1,52} \right)^2} = 0,03958$$

Análise de Significância do ensaio inter-laboratório: (Parte II → 4.3.4.1.e)

$$T = \frac{|1 - \bar{R}_m|}{u(\bar{R}_m)} \leq 2; \quad T = \frac{|1 - 1,051|}{0,03958} = 1,290$$

Tendo em conta que  $1,292 < 2 \rightarrow$  não é necessário corrigir o resultado

3ª Etapa: Usar S.F.F.

② 3ª Etapa: Cálculo da capacidade de margem

$$u_{y/y} = u_y^2 = \sqrt{\left(\frac{7,238}{64,45}\right)^2 + \left(\frac{0,03958}{1}\right)^2} = 0,1191$$

$$u_{\text{pequeno}}^2 = \frac{\Delta_{\text{pequeno}}}{y}$$

Quando  $t \leq 2$

$$u^2(R_{\text{m}}) = u(R_{\text{m}})$$

(Parte II; 4.3.4.1.e)

$$u_y = 0,1191 \times 64,45 = 7,674 \text{ mg kg}^{-1}$$

4ª Etapa: Cálculo de margem expandida:

$$U_y = 2 \times u_y = 15,35$$

5ª Etapa: Reportar resultados

Caract. de cádmio nas ervas consumidas pelas vacas  
do Xerxas:

$$(64 \pm 15) \text{ mg kg}^{-1}$$

para um nível de confiança de aproximadamente 95%  
então usando um fator de cobertura igual  
a 2.



③ 6 b) Tendo em conta que as réplicas foram realizadas em condições de peças contínuas:

$$(OC_{\max} - OC_{\min}) \leq CR_{0,95}(3) = 3,3 \times \Delta_{\text{peças inteiras}}$$

$$(80,14 - 64,45) \leq 3,3 \times 7,2382$$

$$(15,69 \leq 23,89) \text{ mg Kg}^{-1}$$

Logo as réplicas no cacadoles considerando a  
peças inteira estimada

== //

6 c) Média =  $71,87 \text{ mg Kg}^{-1} = \bar{y}$

$\mu_{\text{peças}} = \frac{\Delta_{\text{peças}}}{\sqrt{3}}$  } derivação da média de três  
resultados estimados em  
condições de peças inteiras

$$\mu_{\bar{y}} = 71,87 \times \sqrt{\left(\frac{(7,2382/\sqrt{3})}{71,87}\right)^2 + \left(\frac{0,03958}{1}\right)^2} = 5,055 \text{ mg Kg}^{-1}$$

a  $\mu_{\text{peças}} = 5,055$  é  
Cte

Calcular o intervalo a partir de:

$$2 \times 5,055 = 10,11 \text{ mg Kg}^{-1}$$

Resultado final:

$$(72 \pm 10) \text{ mg Kg}^{-1} \quad (\text{para } K=2; \text{m.c. } \pm 95\%)$$

4

7a) Tendo em conta que apenas são disponíveis resultados de um ensaio interlaboratorial, será utilizada a abordagem supralaboratorial. Esta abordagem envolve o cálculo da incerteza com base no mesmo facto de repetibilidade.

A repetibilidade pode ser facilmente estimada pelo mesmo facto de qualquer um das colunas da Tabela "Ensaio Colaborativo".

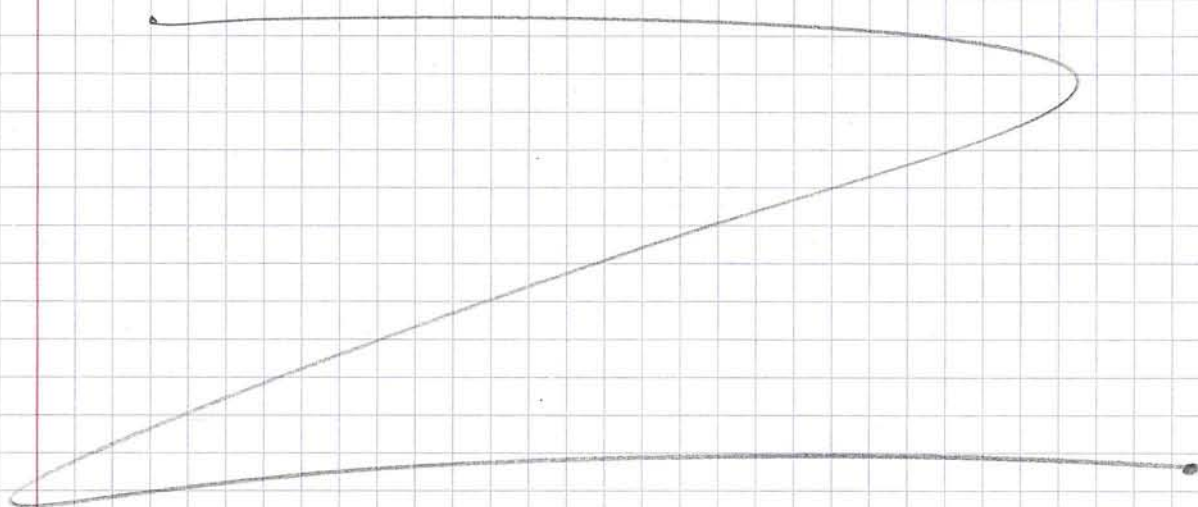
Lab. #	Dia 1
Lab 1	83,7
Lab 2	16,7

$$\begin{aligned} \text{desvio-padrão} &= \Delta p = 16,88 \mu\text{g L}^{-1} \\ \text{incerteza padrão de medição} &= M = 16,88 \mu\text{g L}^{-1} \\ \text{incerteza expandida} &= t(g.l=25-1; m.c=95) \times M \\ &= 2,06 \times 16,88 = 34,8 \mu\text{g L}^{-1} \end{aligned}$$

Caso: Teor de ácido na amostra de leite B 5243-110

$$(73 \pm 35) \mu\text{g L}^{-1}$$

para um nível de confiança de 95% considerando um facto de cobertura igual a 2,06



3/4



5

7b) O consumo diário de codino,  $C_d$ , é calculado pela seguinte equação:

$C_d = \gamma \times V$ ; em que  $\gamma$  é a concentração de codino no leite e  $V$  é o volume de leite bebido

PRIMEIRA FASE DO  
PROBLEMA

Pressuposto

Assumindo que o mesmo leite é consumido durante a semana, o consumo semanal,  $C_A$ , é calculado da seguinte forma:

$$C_A = \gamma \times (V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6 + V_7)$$

em que  $V_1$  a  $V_7$  são medidas independentes de 100 mL (i.e. usando diferentes copos graduados)

Neste caso:

$$\frac{M_{C_A}}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{M_\gamma}{\gamma}\right)^2 + \frac{7 \times (M_V)^2}{(7 \times V)^2}} =$$

NOTA:

$$M_{\text{total}} = \sqrt{M_{V_1}^2 + M_{V_2}^2 + M_{V_3}^2 + M_{V_4}^2 + M_{V_5}^2 + M_{V_6}^2 + M_{V_7}^2}$$

$$= \frac{M_{C_A}}{0,7 \times 73,2} = \sqrt{\left(\frac{16,88}{73,2}\right)^2 + \frac{(0,00666)^2}{7 \times (0,1)^2}} \Rightarrow M_{C_A} = 11,89 \mu\text{g}$$

$$M_V = \sqrt{\left(\frac{0,005}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,1 \times 0,06)^2 + \left(\frac{0,1 \times 4 \times 0,00021}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,00666 \text{ L}$$

Valores associados a dist. rectangular:

efeito do tipo de canchalo  
 $\Delta T = 4$  can. dist. rectangular e  
coeficiente de expansão térmica do  
leite igual ao da água

$$\text{Caso } C_A = 0,7 \times 73,2 = 51,24 \mu\text{g}; V_{C_A} = 2 \times 11,89 = 24 \mu\text{g}$$

Logo:

Massa de codino ingerida semanalmente é:  $(51 \pm 24) \mu\text{g}$   
para um nível de confiança de aproximadamente 95%. Considerando  $IC = 2$

JP

6) 7b)

Pressuposto 2

Segundo Formo de  
Presunção

Assumindo que leite com um teor de cádmio de  $(7,3 \pm 3,5) \mu\text{g/L}$   
é consumido em cada dia mas os teores são independentes  
entre dias

$$C_D = (\delta_1 \times V_1) + (\delta_2 \times V_2) + (\delta_3 \times V_3) + \dots + (\delta_7 \times V_7)$$

Logo  $M_{C_D} = \sqrt{7} \times M_{C_d}$  em que  $M_{C_d}$  é a  
incerteza pelas amostras e os  
consumo diário.

$$M_{C_d}^D = \sqrt{\left(\frac{16,88}{73,2}\right)^2 + \left(\frac{0,00666}{0,1}\right)^2} = 0,24$$

↑  
incerteza pelas  
amostras

$$M_{C_d} = 0,24 \times 0,1 \times 73,2 = 1,757 \mu\text{g}$$

Consumo diário:  $(7,3 \pm 3,5) \mu\text{g}$  ( $k=2$ ; M.C.  $\approx 95\%$ )  
↑  
não informativo

$$M_{C_D} = \sqrt{7} \times 1,757 = 4,64 \mu\text{g}; U_{C_D} = 9,3 \mu\text{g}$$

Neste caso:

Marca de cádmio ingerida semelhante seria:

$$(51,2 \pm 9,3) \mu\text{g}$$

para um nível de confiança aproximadamente igual a 95%.  
Considerando o fator de expansão igual a 2



7

7c)

Considerando:

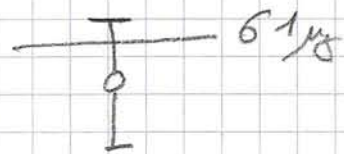
$$C_A = (51,2 \pm 9,3) \mu\text{s}$$

$$\rightarrow 51,2 + 9,3 = 60,5 \mu\text{s}$$

Concluindo que o  $X_{\text{te}}$  estimado está abaixo do limite de  $61 \mu\text{s}$  e o consumo de leite nos clareiros reflecta a saúde da criança.

Considerando:

$$C_A = (51 \pm 24) \mu\text{s}$$



$\rightarrow$  O consumo não é conclusivo; Análise não é possível assegurar que o consumo de leite é seguro.