



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

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.

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 dm² 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 dm² of ceramic ware area.

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

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.

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

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⁻¹ e o laboratório Y estimou um teor de 987,5 mg g⁻¹.

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 ⁻¹): | 1,12 g kg ⁻¹ |
| Desvio padrão da precisão intermédia observada no laboratório X (gama > 950 g kg ⁻¹): | 3,38 g kg ⁻¹ |
| Desvio padrão da precisão intermédia observada no laboratório Y (gama > 950 g kg ⁻¹): | 3,99 g kg ⁻¹ |
| Desvio padrão relativo da reprodutibilidade (gama 900-950 g kg ⁻¹): | 0,751% |
| Desvio padrão relativo da reprodutibilidade (gama > 950 g kg ⁻¹): | 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⁻¹ and laboratory Y estimated a content of 987.5 mg g⁻¹ 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 ⁻¹): | 1.12 g kg ⁻¹ |
| Intermediate precision standard deviation observed in laboratory X (range > 950 g kg ⁻¹): | 3.38 g kg ⁻¹ |
| Intermediate precision standard deviation observed in laboratory Y (range > 950 g kg ⁻¹): | 3.99 g kg ⁻¹ |
| Reproducibility relative standard deviation (range 900-950 g kg ⁻¹): | 0.751% |
| Reproducibility relative standard deviation (range > 950 g kg ⁻¹): | 0.726% |

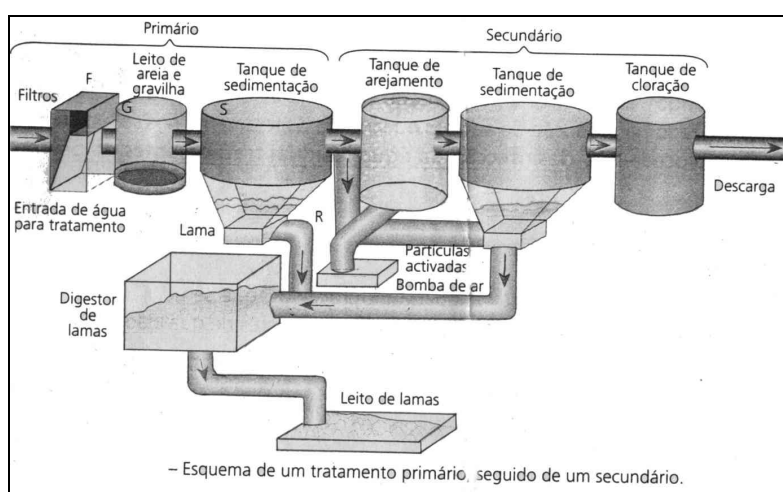
Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1h) + Parte II com consulta (2h)]

Data: 2011/01/13

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

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%.

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.

Determinação de cádmio em produtos de origem vegetal (Procedimento de medição LV-5-10; Laboratório AmbiH)
Determination of cadmium in vegetables (Measurement procedure LV-5-10; Laboratory AmbiH)

Resultados da análise de padrões de controlo obtidos por diluição de soluções mãe diferentes da usada na calibração do espectrómetro
Results of the analysis of control standards obtained by diluting stock solutions different from the used for spectrometer calibration

| Conc. Estimada/ Estimated concentration (mg L ⁻¹) | | | | | |
|---|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|
| Data/Date | Padrão/Std. 0,01 µg L ⁻¹ | Data/Date | Padrão/Std. 0,10 µg L ⁻¹ | Data/Date | Padrão/Std. 0,50 µg L ⁻¹ |
| 13-07-2010 | 0,0094 | 13-07-2010 | 0,1076 | 13-07-2010 | 0,4680 |
| 14-07-2010 | 0,0093 | 14-07-2010 | 0,1062 | 14-07-2010 | 0,4881 |
| 21-07-2010 | 0,0110 | 21-07-2010 | 0,1134 | 21-07-2010 | 0,4785 |
| 30-07-2010 | 0,0115 | 30-07-2010 | 0,0997 | 30-07-2010 | 0,4929 |
| 03-08-2010 | 0,0087 | 03-08-2010 | 0,1122 | 03-08-2010 | 0,4727 |
| 06-08-2010 | 0,0080 | 06-08-2010 | 0,1052 | 06-08-2010 | 0,5084 |
| 09-08-2010 | 0,0085 | 09-08-2010 | 0,1096 | 09-08-2010 | 0,4739 |
| 11-08-2010 | 0,0094 | 11-08-2010 | 0,1000 | 11-08-2010 | 0,5320 |
| 12-08-2010 | 0,0091 | 12-08-2010 | 0,1008 | 12-08-2010 | 0,4972 |
| 13-08-2010 | 0,0095 | 13-08-2010 | 0,0954 | 13-08-2010 | 0,5337 |
| 14-08-2010 | 0,0109 | 14-08-2010 | 0,0871 | 14-08-2010 | 0,4909 |
| 15-08-2010 | 0,0108 | 15-08-2010 | 0,0983 | 15-08-2010 | 0,4886 |

Resultados da análise amostras de origem vegetal/ Results of the analysis of vegetable samples

| Conc. Estimada/ estimated mass concentration (µg kg ⁻¹) | | | | | | |
|---|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Amostras/ Samples | Data/date: 2-10-2011 | Data/date: 10-2011 | Amostras/ Samples | Data/date: 10-2011 | Data/date: 8-10-2011 | Data/date: 9-10-2011 |
| Am254/11 | 86,1 | 90,4 | Am678/11 | 64,4 | 72,9 | 69,6 |
| Am274/11 | 85,9 | 88,2 | Am734/11 | 73,8 | 73,7 | 88,4 |
| Am324/11 | 14,9 | 14,9 | Am790/11 | 140,7 | 130,4 | 117,0 |
| Am368/11 | 56,2 | 59,6 | Am802/11 | 18,1 | 16,4 | 18,1 |
| Am401/11 | 103,0 | 122,4 | Am865/11 | 57,2 | 56,5 | 53,9 |
| Am457/11 | 15,4 | 14,4 | Am898/11 | 35,9 | 35,1 | 33,5 |
| Am513/11 | 110,1 | 86,7 | Am954/11 | 70,0 | 73,2 | 66,0 |
| Am525/11 | 90,5 | 100,7 | Am1010/11 | 122,5 | 116,3 | 121,1 |
| Am588/11 | 88,4 | 105,0 | Am1022/11 | 40,3 | 38,3 | 41,2 |
| Am622/11 | 56,9 | 55,8 | Am1085/11 | 101,4 | 96,1 | 112,8 |
| Am645/11 | 86,2 | 78,9 | | | | |
| Am714/11 | 88,3 | 99,7 | | | | |

Resultados da análise de materiais de referência certificados/ Results of the analysis of certified reference materials

| NIST-SRM 1573a (tomato leaves/folhas de tomates) | | ERM-CC018 (sandy soil/solo arenoso) | |
|--|------------------------------|---|------------------------------|
| Teor certificado/certified value: 1,52±0,04 mg kg ⁻¹ (k=2) | | Teor certificado/certified value: 54±0,5 mg kg ⁻¹ (k=2,5) | |
| Replicado/replicate | Conc. (mg kg ⁻¹) | Replicado/replicate | Conc. (mg kg ⁻¹) |
| 1 | 1,499 | 1 | 70,69 |
| 2 | 1,939 | 2 | 42,21 |
| 3 | 1,791 | 3 | 60,73 |
| 4 | 1,403 | 4 | 58,64 |
| 5 | 1,336 | 5 | 66,53 |
| 6 | 1,784 | 6 | 44,85 |
| 7 | 1,332 | 7 | 71,76 |
| 8 | 1,618 | 8 | 69,47 |
| 9 | 1,528 | 9 | 48,84 |
| 10 | 1,653 | 10 | 72,51 |
| 11 | 1,367 | 11 | 47,69 |
| 12 | 1,816 | 12 | 63,68 |
| 13 | 1,703 | 13 | 60,75 |

Ensaio colaborativo (Cádmio em leite; Método AS99)
Collaborative trial (Cadmium in milk; Method AS99)

| Tabela A/Table A: Resultados do ensaio colaborativo (leite contaminado) | | | |
|---|--------------|--------------|----------------|
| Collaborative test results (contaminated milk)(µg L ⁻¹) | | | |
| Lab.# | Dial./Day1 ① | Dial./Day1 ② | Dial.+n/Day1+n |
| Lab.1 | 83,7 | 87,9 | 94,5 |
| Lab.2 | 96,7 | 90,5 | 93,7 |
| Lab.3 | 84,6 | 80,2 | 88,0 |
| Lab.4 | 98,4 | 91,5 | 105,5 |
| Lab.5 | 91,5 | 82,6 | 78,5 |
| Lab.6 | 84,2 | 80,6 | 82,3 |
| Lab.7 | 56,7 | 55,8 | 52,2 |
| Lab.8 | 86,9 | 81,3 | 85,3 |
| Lab.9 | 98,6 | 108,9 | 115,6 |
| Lab.10 | 110,3 | 112,2 | 91,8 |
| Lab.11 | 63,3 | 59,1 | 59,0 |
| Lab.12 | 83,9 | 90,3 | 92,8 |
| Lab.13 | 73,2 | 77,6 | 78,3 |
| Lab.14 | 75,7 | 75,0 | 72,5 |
| Lab.15 | 76,3 | 75,7 | 61,1 |
| Lab.16 | 84,0 | 81,9 | 87,0 |
| Lab.17 | 76,7 | 87,5 | 84,8 |
| Lab.18 | 104,6 | 102,1 | 107,2 |
| Lab.19 | 97,2 | 98,9 | 92,4 |
| Lab.20 | 111,5 | 113,2 | 95,5 |
| Lab.21 | 75,0 | 69,0 | 58,0 |
| Lab.22 | 104,8 | 109,6 | 115,9 |
| Lab.23 | 115,8 | 122,3 | 107,1 |
| Lab.24 | 87,9 | 87,8 | 82,3 |
| Lab.25 | 129,2 | 142,3 | 138,8 |

① - mesmo dia/same day