

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

**Data:** 2013/01/16

**1.** Na sequência da monitorização da bacia hidrográfica do Rio Trancão, procedeu-se à determinação do teor de mercúrio extraível com água-régia em sedimentos recolhidos, no dia 2 de Abril de 2012, até 5 cm de profundidade nas coordenadas GPSA1 (38°47'48.54"N; 9° 5'43.54"W). Esta determinação foi realizada de acordo com a Norma ISO 16772:2004.

**2.1 [1,0 valor]** Defina a mensuranda associada à caracterização descrita.

**2.2 [1,0 valor]** Defina a rastreabilidade da medição descrita.

**2.3 [1,0 valor]** Descreva como se deve proceder para assegurar a produção de resultado da contaminação de sedimentos do Rio Tejo comparáveis com os determinados no Rio Trancão.

**2.** [2,0 valores] Descreva os objetivos da validação do procedimento de medição e do Controlo da Qualidade de um ensaio.

**3.** [2,0 valores] Represente o diagrama causa-efeito e o modelo de cálculo da concentração de uma solução 0.1 mol dm<sup>-3</sup> KNO<sub>3</sub> preparada no laboratório a partir do reagente sólido. Apresente os cálculos efetuados.

**4.** A ASAE solicitou a pesquisa de resíduos de azoxistrobina em amostras de arroz importando do Bangladesh ao laboratório oficial do INIAV (LRP) para este controlo. A Tabela 1 apresenta os resultados estimados para este pesticida pelo produtor e pelo LRP. Ambos os laboratórios usaram o procedimento de medição METH956.

Tabela 1: Resultados da análise do arroz importado.

Data da análise/ resultados			
Laboratório	14/04/2012	23/05/2012	30/05/2012
Produtor	4,56 mg kg <sup>-1</sup>		
LRP-INIAV		7,32 mg kg <sup>-1</sup>	6,01 mg kg <sup>-1</sup>

**4.1. [1,0 valores]** Considerando os dados do desempenho do procedimento de medição, apresentados na Tabela 2, avalie a concordância dos duplicados obtidos pelo LRP.

Tabela 2: Dados de desempenho do procedimento de medição METH956

Limite de deteção (mg kg <sup>-1</sup> )	0,03	Limite de repetibilidade (mg kg <sup>-1</sup> )	0,56
Limite de quantificação (mg kg <sup>-1</sup> )	0,090	Desvio padrão da precisão intermédia (mg kg <sup>-1</sup> )	0,65
Recuperação média de analito (%)	81,3	Limite de reprodutibilidade (mg kg <sup>-1</sup> )	2,91

**4.2. [2,0 valores]** Considerando os resultados disponíveis no dia 23 de maio (i.e. excluindo o duplicado do laboratório LRP) avalie a conformidade do arroz com o limite máximo de resíduo de 5 mg kg<sup>-1</sup>. Esta avaliação deve ser realizada considerando a incerteza da medição e os resultados dos dois laboratórios.

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

Data: 2013/01/16

**5.** Uma unidade de descasque, branqueamento e embalagem de arroz processou matéria-prima proveniente de uma exploração agrícola de Alcácer do Sal. Foi determinado o teor de azoxistrobina no arroz, antes e depois do processamento, de acordo com o procedimento de medição PM23Ed2Rev0. Este procedimento envolve a medição de uma toma de 25 g, a hidratação da toma, a extração com acetato de etilo, a purificação do extrato por cromatografia de permeação com gel e a determinação do teor de azoxistrobina, nos 25 mL de extrato, por cromatografia de fase gasosa com detetor de espectrometria de massa.

A Tabela 1 anexada apresenta o relatório de validação do procedimento de medição PM23Ed2Rev0. A precisão da medição foi estimada através da análise de amostras de arroz e a veracidade da medição através da análise de amostras fortificadas com um teor estimado de  $(0.1100 \pm 0.0057)$  mg kg<sup>-1</sup> (fator de expansão de 2 para um nível de confiança de 95%).

5.1. **[2,0 valor]** Estime o limite de precisão intermédia da medição.

5.2. **[2,0 valor]** No dia 21 de Maio de 2012, foi analisado uma amostra fortificada de arroz, equivalente às caracterizadas durante a validação, tendo-se estimado um teor de 0,0813 mg kg<sup>-1</sup>. Avalie a qualidade do desempenho da medição nesse dia.

5.3. **[2,0 valor]** A toma analítica de 25 g foi medida, por diferença, sobre uma tara de 25 g, numa balança analítica cujo desempenho é descrito na tabela seguinte (Tabela 2). Estime a incerteza associada à pesagem.

Tabela 2: Dados de desempenho da balança analítica.

Massa de referência (g)	Massa estimada (g)	Variância da repetibilidade (g <sup>2</sup> )
5,00	5,01	$6,4 \times 10^{-5}$
25,00	24,98	$4,9 \times 10^{-5}$
50,00	50,02	$8,1 \times 10^{-5}$
100,01	99,96	$1,0 \times 10^{-4}$

5.4. **[2,0 valor]** Calcule a contribuição percentual da incerteza associada à pesagem considerando a incerteza associada a medições únicas do teor de azoxistrobina em arroz.

5.5. **[2,0 valor]** Em dois dias consecutivos, foi analisado o teor de azoxistrobina no arroz processado tendo-se estimado teores de 0,233 e 0,290 mg L<sup>-1</sup> no extrato (25 g de arroz/ 25 mL de extrato). Considerando que o arroz com casca tem um teor de azoxistrobina de  $(0,84 \pm 0,13)$  mg kg<sup>-1</sup> (factor de cobertura igual a 2,1), estime a redução do teor de azoxistrobina devido ao processamento considerando a incerteza das medições.

### Validação da determinação de azoxistrobina (Azx) em arroz Procedimento de Medição PM23; Edição 2; Revisão 0

#### Análise de brancos de extração

Data	mg kg <sup>-1</sup> de Azx
10-01-2012	-0,024
17-01-2012	0,011
24-01-2012	0,013
31-01-2012	0,001
07-02-2012	0,002
14-02-2012	-0,008
21-02-2012	0,001
28-02-2012	-0,002
06-03-2012	0,008
13-03-2012	0,007
20-03-2012	0,006
27-03-2012	-0,016
03-04-2012	-0,006

Amostra	10-01-2012	10-01-2012	17-01-2012	24-01-2012	31-01-2012
23/2012	0,018	0,034	0,057	0,121	0,093
56/2012	0,240	0,239	0,189	0,259	0,221
101/2012	0,478	0,469	0,485	0,484	0,482
165/2012	0,074	0,056	0,117	0,087	0,067
187/2012	0,898	0,894	0,967	0,830	0,936
220/2012	0,865	0,880	0,804	0,853	0,843
265/2012	0,088	0,077	0,095	0,097	0,101
329/2012	0,289	0,303	0,274	0,341	0,250
351/2012	0,275	0,280	0,255	0,296	0,310
384/2012	0,379	0,383	0,334	0,422	0,341
429/2012	0,776	0,788	0,789	0,793	0,828
493/2012	0,320	0,317	0,266	0,336	0,344

#### Declive das curvas de calibração

Data	L mg <sup>-1</sup>
10-01-2012	497825
17-01-2012	512143
24-01-2012	493907
31-01-2012	506425
07-02-2012	487964
14-02-2012	471772
21-02-2012	501043
28-02-2012	500057
06-03-2012	483017
13-03-2012	491372
20-03-2012	487608
27-03-2012	498508
03-04-2012	486361

#### Resultados da análise de amostras fortificadas (Teor estimado: 0,1100±0.0057) mg kg<sup>-1</sup> (k=2; n.c. ~95%)

Matriz: Arroz		Matriz: Trigo		Matriz: logure com cereais	
Data	Teor (mg/kg <sup>-1</sup> )	Data	Teor (mg/kg <sup>-1</sup> )	Data	Teor (mg/kg <sup>-1</sup> )
10-01-2012	0,1080	13-01-2012	0,0915	13-01-2012	0,0915
17-01-2012	0,0812	20-01-2012	0,0783	20-01-2012	0,0662
24-01-2012	0,0953	27-01-2012	0,0806	27-01-2012	0,0653
31-01-2012	0,1004	03-02-2012	0,0713	03-02-2012	0,0651
07-02-2012	0,1108	10-02-2012	0,0788	10-02-2012	0,0622
14-02-2012	0,0979	17-02-2012	0,0699	17-02-2012	0,0597
21-02-2012	0,0927	24-02-2012	0,0926	24-02-2012	0,0517
28-02-2012	0,0918	02-03-2012	0,0865	02-03-2012	0,0696
06-03-2012	0,1120	09-03-2012	0,0777	09-03-2012	0,0763
13-03-2012	0,0880	16-03-2012	0,0797	16-03-2012	0,0844
20-03-2012	0,0882	23-03-2012	0,0802	23-03-2012	0,0655
27-03-2012	0,0935	30-03-2012	0,0806	30-03-2012	0,0716
03-04-2012	0,1002	06-04-2012	0,0817	06-04-2012	0,0886