

FC Ciências ULisboa

Metrologia Química

Ano lectivo 2016/17

Ricardo Bettencourt da Silva
[rjsilva@fc.ul.pt]

$$u_f = F \times \sqrt{\left(\frac{s_{exp} \times F}{CSC}\right)^2 - \left(\frac{u_{SC}}{SC}\right)^2}$$

Docentes

Ricardo Bettencourt da Silva

Cristina Oliveira

Carlos Nieto de Castro

M. Filomena Camões

rjsilva@fc.ul.pt

$$\frac{u_{B_0}}{F_{B_0} - 1} + \frac{u_{B_1-k}}{F_{B_1-k}} = \frac{u_{B_{MS}}}{F_{B_{MS}}} + v(2F_{B_{MS}} - 1) \sqrt{\frac{v}{2}}$$

C

Conteúdo programático:

- 1) Apresentação e relevância da metrologia em química
- 2) Sistema Internacional de Unidades e Sistema Metrológico Nacional e Internacional
- 3) Terminologia
- 4) Rastreabilidade de medições em química
- 5) Princípios da avaliação da incerteza da medição
- 6) Avaliação da incerteza de pesagens e medições de volume
- 7) Avaliação da incerteza de quantificação instrumentais
- 8) Abordagens “bottom-up” e “top-down” de avaliação da incerteza
- 9) Resolução de exercícios de todos os conteúdos ministrados

rjsilva@fc.ul.pt

C

Método de avaliação:

- **Trabalho de grupo (três alunos por grupo) com apresentação (20 % da nota)**
Trabalho sobre a relevância da metrologia química numa área com impacto socioeconómico ou um caso real onde a metrologia química, ou a falta desta, condicionou a evolução do problema.
- **Exame (80 % da nota):**
Parte I sem consulta & Parte II com consulta

Bonificação de 0 a 2 valores em função da assiduidade e participação nas aulas.

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Ramo da Química Analítica

Áreas da Química:

Química-Física Química-Inorgânica Química-Orgânica Química Analítica

Química Analítica:

IUPAC (2002): “Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments, and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time, as well as on the value of these measurements, i.e., their uncertainty, validation, and/or traceability to fundamental standards”.

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Ramo da Química Analítica

Áreas da Química:

Química-Física Química-Inorgânica Química-Orgânica Química Analítica

Química Analítica:

IUPAC (2002): “Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments, and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time, as well as on the value of these measurements, i.e., their uncertainty, validation, and/or traceability to fundamental standards”.

↑
Metrologia em Química

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Impacto noutras áreas

Todas as actividades humanas modernas estão dependentes de um boletim de análise química...

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Área da metrologia

Outras metrologias....

Metrologia Física	Metrologia Química	Metrologia Biológica
kg	kg,mol,m	“unidade”; m
		
		

Fracção de massa de nivalenol em farinha de trigo

C

1 Metrologia em Química: Enquadramento histórico

No segundo milénio antes de Cristo (A. C.) a pureza do ouro já era avaliada recorrendo à comparação da massa inicial do metal com a massa obtida após a sua purificação (ensaio do fogo).



O Rei da Babilónia, Kadašman-Enlil, apresentou uma reclamação ao quarto Faraó do Egipto, Amenophis III, 1375 – 1350 A. C., sobre um fornecimento de ouro: “depois de colocado no forno, este ouro era menos do que o seu peso”.



rjsilva@fc.ul.pt

C

1 Metrologia em Química: Enquadramento histórico

No entanto, os fenómenos físico-químicos envolvidos nas avaliações efetuadas só começaram a ser compreendidos do ponto de vista teórico após os trabalhos de Ostwald (1853 - 1932), realizados nos finais do século XIX, os quais resultaram da introdução da teoria iónica na análise qualitativa.



Estes trabalhos representam os primeiros passos da Química Analítica moderna e foram realizados mais de um século após os estudos de Lavoisier (1743 – 1794).

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Enquadramento histórico

A metrologia em química desenvolveu-se com a globalização dos mercados:

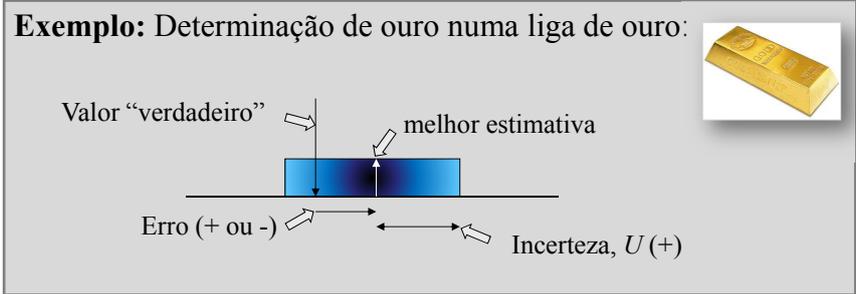


rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Interpretação do resultado

As medições químicas deve ser reportadas com uma medida objetiva da sua qualidade: A incerteza.

Exemplo: Determinação de ouro numa liga de ouro:



Permite: i) Avaliações transparentes e objetivas;
ii) Evita a necessidade de repetição de ensaios.

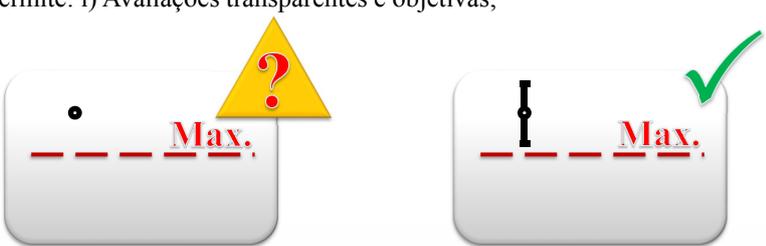
rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Interpretação do resultado

As medições químicas deve ser reportadas com uma medida objetiva da sua qualidade: A incerteza.

(...)

Permite: i) Avaliações transparentes e objetivas;

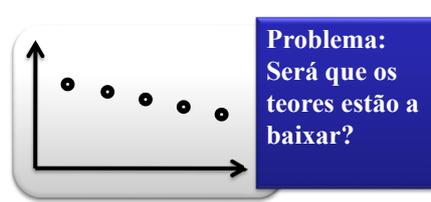


ii) Evita a necessidade de repetição de ensaios.

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Interpretação do resultado

Metrologia em Química em Investigação fundamental ou aplicada:
Só é possível interpretar tendências dos itens analisados se as medições forem reportadas com uma medida da sua qualidade.



(...)

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Interpretação do resultado

Metrologia em Química em Investigação fundamental ou aplicada:
 Só é possível interpretar tendências dos itens analisados se as medições forem reportadas com uma medida da sua qualidade.

Problema: Será que os teores estão a baixar?

Conclusão: A tendência observada não é conclusiva.

rjsilva@fc.ul.pt

1 Metrologia em Química: Reconhecimento de competência

Os laboratórios com competência reconhecidas a nível internacional para fazer calibrações e ensaios (laboratórios acreditados segundo a Norma ISO/IEC 17025) devem ter um domínio metrológico das determinações:

EA European Cooperation for Accreditation
APLAC Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation
ILAC International Laboratory Accreditation Cooperation
IAAC Inter-American Accreditation Cooperation
SADCA Southern African Development Community Accreditation
Unaffiliated Bodies Peer evaluated ABs who are not geographically located in one of the established regions

IPAC
 acreditação
 L####
 Ensaios
 Portugal

rjsilva@fc.ul.pt

C

1 Metrologia em Química: Impacto socioeconómico

Impacto socioeconómico na Europa:

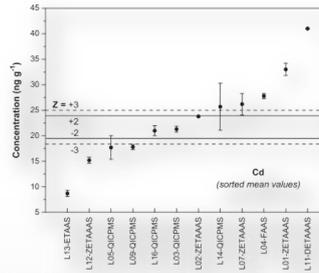
- 1) Estima-se que se investem 80 biliões de EUR (ou 1% do PIB) em medições na Europa [1];
- 2) Cerca de 25% da legislação europeia especifica medições em química [2].

Relevância da investigação em metrologia em química:

- 1) Cerca de 5 a 30% das medições em química têm qualidade inadequada ao fim em vista [3].



Os custos atribuídos a análises químicas incorrectas atingem facilmente 10 % do volume do negócio.

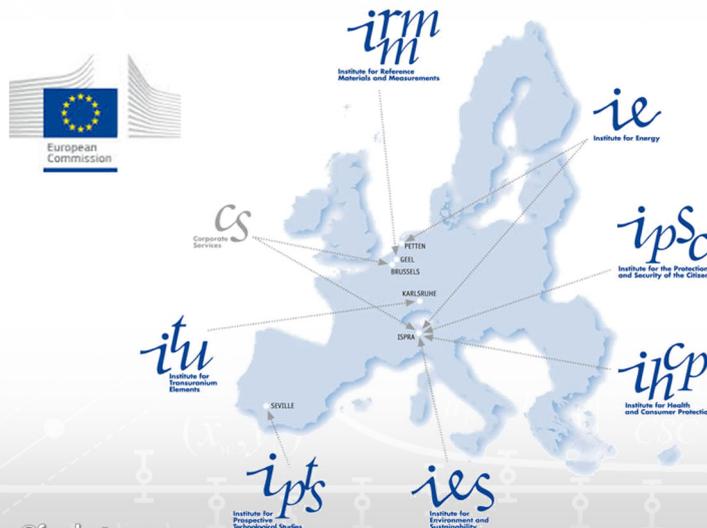


1. G. Williams, The Assessment of the Economic Role of Measurements and Testing in Modern Society, Pembroke College, Oxford, 2002.
2. Estimado pelo Instituto de Medições de Materiais de Referência da Comissão Europeia.
3. B. King (Ed.), Metrology in Chemistry – Current Activities and Future Requirements in Europe, EUR 19074 EN, Luxembourg, 1999.

C

1 Metrologia em Química: Impacto socioeconómico

A Comissão Europeia tem um centro de investigação de dicado à promoção de todos os tipos de medições:



1 Metrologia em Química: Impacto socioeconómico

A Comissão Europeia tem um centro de investigação de dicado à promoção de todos os tipos de medições:



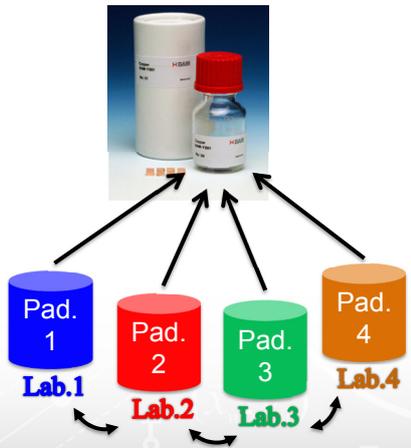
The collage includes: a group of scientists in white lab coats in a laboratory; the logo for IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements); an aerial view of a large research facility; laboratory equipment; and a group of graduates in black gowns.

European Commission

rjsilva@fc.ul.pt

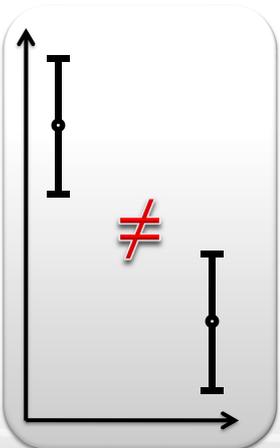
1 Metrologia em Química: Pilares da metrologia

Rastreabilidade da medição



The diagram shows four labs (Lab.1, Lab.2, Lab.3, Lab.4) each with a primary standard (Pad. 1, Pad. 2, Pad. 3, Pad. 4). Arrows point from these standards to a central image of a sample (a white container and a red-capped vial).

Incerteza da medição



The diagram shows two vertical error bars of different lengths, with a red '≠' symbol between them, indicating that measurement uncertainty is not the same for all measurements.

... ambas devem ser adequadas ao objetivo da medição.

rjsilva@fc.ul.pt

C

1 Metrologia em Química: Investigação na FCUL

- Desenvolvimento de metodologias de modelação detalhada de medições químicas complexas:
- Caracterização de sistemas heterogêneos através da recolhas de partículas em filtros

Accred Qual Assur (2012) 17:147-157
DOI 10.1007/s00769-012-0889-z

PRACTITIONER'S REPORT

Assessment of the determination of water-soluble ionic composition of atmospheric aerosols from the analysis of crossed halves of filters

Ricardo J. N. Bettencourt da Silva · Alejandro Arias · Cristina M. R. R. Oliveira · M. Filomena G. F. C. Camões

Received: 15 August 2011 / Accepted: 1 March 2012 / Published online: 20 March 2012
© Springer-Verlag 2012

Fig. 1 Measurement procedure for the determination of water-soluble ionic composition of atmospheric aerosols by ion chromatography

Abbreviations
IC Ion Chromatography
Numerical Kratgen method for the combination of the measurement procedure

C

1 Metrologia em Química: Investigação na FCUL

- Simplificação da validação de procedimentos de medição multi-analitos e multi-matrizes

Food Chemistry 134 (2012) 2291-2302
Contents lists available at ScienceDirect
Food Chemistry
journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Development and validation of a grouping method for pesticides analysed in foodstuffs

Ricardo J.N. Bettencourt da Silva^{a,*}, Pedro M.V.B.F. Dias^b, Maria Filomena G.F.C. Camões^a

^aCCMAD Department of Chemistry and Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Lisbon, Ed. C8, 7700-076 Lisbon, Portugal
^bSapir Agri-S.A., Avenida do 25 de Abril, 1480-016 Alentejo, Portugal

ARTICLE INFO
Article history:
Received 20 July 2011
Received in revised form 17 November 2011
Accepted 20 March 2012
Available online 20 March 2012

Keywords:
Chemical properties
Pesticide residues
Pesticide analysis
Validation

ABSTRACT
The most effective monitoring of hundreds of pesticide residues in foodstuffs is the determination of groups of analytes associated with homogeneous physical-chemical properties. This work proposed an analytical method for the determination of these groups based on their homogeneous physical-chemical properties, mainly: molecular weight, partition coefficient and stability in water. A multivariate pattern analysis tool, namely a fuzzy c-means clustering method, was used. This strategy was validated using 140 pesticides, represented by 140 compounds, with 140 pesticides. The mean analyte recovery and precision were consistent with the method. The developed grouping method was consistent with the results in data sets from 0.7% to 8.5%. The study demonstrated a confidence level of 95%. The study demonstrated a confidence level of 95%. The study demonstrated a confidence level of 95%.

(a)

C

1 Metrologia em Química: Empregabilidade

A Química Analítica apresenta elevadas taxas de empregabilidade devido à grande disseminação desta actividade:

- Laboratórios de referência;
- Laboratórios de serviços;
- Laboratórios de controlo de processos;
- Investigação aplicada e fundamental.



rjsilva@fc.ul.pt