

Duração total: 3 h [Parte I sem consulta (1,5h) + Parte II com consulta (1,5h)] Data: 2014/07/11

Um rio é avaliado regularmente no que respeita à fracção mássica de crómio total nos sedimentos e à concentração mássica de crómio total na água. As determinações são efectuadas, respectivamente, de acordo com os procedimentos EPA3050:1996 e CrW-4.

A medição de crómio em sedimentos envolve a digestão de 1 g de amostra com uma mistura ácida em condições de temperatura pré-definidas, a dissolução da amostra após digestão até 100 mL e a quantificação de crómio na solução amostra, por Espectroscopia de Absorção Atómica com Chama, após a calibração da instrumentação analítica.

A determinação de crómio total na água do rio é efectuada por Espectroscopia de Absorção Atómica com atomização electrotérmica.

Os resultados da validação interna da determinação de crómio em sedimentos pelo método EPA3050:1996 são apresentados no Anexo I. O Anexo II apresenta os resultados de uma comparação interlaboratorial para a determinação de crómio em águas naturais pelo método CrW-4.

Em 12 de Janeiro de 2014, nas mesmas coordenadas GPS, foram recolhidas amostras de sedimento e de água 1 m acima do leito do rio. A amostra de sedimento foi analisada duas vezes em dois dias consecutivos e a amostra de água foi analisada duas vezes em condições de repetibilidade. As fracções mássicas de crómio total estimadas nos sedimentos foram $63,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e $81,6 \text{ mg kg}^{-1}$, e as concentrações mássicas de crómio total estimadas para a água do rio foram, respectivamente, $19,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $23,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.



1. (2 v) Avalie a precisão intermédia da medição de crómio total nos sedimentos.
2. (2 v) Avalie a relevância dos efeitos sistemáticos na determinação de crómio total nos sedimentos.
3. (2 v) Calcule a fracção mássica de crómio total no sedimento assumindo que aos resultados duplicados são concordantes (i.e. $63,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e $81,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Apresente o resultado com incerteza para o nível de confiança de 99 %.
4. (2 v) A medição da toma analítica do sedimento (i.e. 1 g) para análise tem associada uma incerteza padrão de $23 \text{ } \mu\text{g}$. Calcule e contribuição percentual desta componente para a incerteza combinada calculada em “3”.
5. (2 v) Determine a concentração mássica de crómio na água do rio, apresentando o resultado com incerteza para o nível de confiança de 95%. Assuma que os duplicados obtidos em condições de repetibilidade são concordantes.

Anexo I:

Determinação de Cr total em sedimentos

Método: EPA 3050:1996

Testes efectuados usando a mesma solução-mãe de crómio ($100,0 \pm 1,2$) mg L⁻¹ para (k=3)

				Material de Referência Certificado			Material de Referência Certificado de	
				de sedimento de rio			músculo de peixe §	
				Valor certificado:			Valor certificado:	
				(89,1 ± 5,3) mg kg ⁻¹ (k=2)			(301 ± 77) µg kg ⁻¹ (k=3)	
Porção Analítica							Temperatura ambiente	
Amostra	Data	massa (g)	Resultado (mg kg ⁻¹)	Data	Resultado (mg kg ⁻¹)	°C	Data	Resultado (µg kg ⁻¹)
S29/14	14/03/2014	0,9984	96,4	22/02/2011	95,2	23	16/03/2014	322
S29/14	14/03/2014	0,9987	93,09	22/02/2011	96,65	23	16/03/2014	327
S29/14	14/03/2014	1,0002	91,77	22/02/2011	99,13	23	16/03/2014	335
S32/14	28/03/2014	1,0005	119,96	22/02/2011	89,86	23	30/03/2014	304
S32/14	07/04/2014	1,001	120,17	22/02/2011	81,76	23	09/04/2014	276
S32/14	15/04/2014	0,999	128,18	28/03/2011	84,73	22	17/04/2014	286
S40/14	21/04/2014	1	42,69	12/04/2011	96,76	21	23/04/2014	327
S40/14	21/04/2014	1,0013	42,07	12/05/2011	95,82	23	23/04/2014	324
S40/14	21/04/2014	0,9999	48,84	26/05/2011	92,15	21	23/04/2014	311
S40/14	21/04/2014	1,0006	43,57	22/07/2011	93,41	24	23/04/2014	-
S53/14	22/04/2014	0,9996	91	06/10/2011	87,48	22	24/04/2014	296
S53/14	30/04/2014	0,9994	81,97	22/11/2011	87,06	23	02/05/2014	294
S53/14	06/05/2014	0,9986	85,42	29/12/2011	103,49	23	08/05/2014	350
S62/14	06/05/2014	1,0015	81,29	02/04/2012	93,56	23	08/05/2014	316
S62/14	06/05/2014	0,9983	71	14/05/2012	85,26	20		
S62/14	06/05/2014	0,9995	85,11	17/09/2012	95,07	19		
S62/14	06/05/2014	0,9989	79,23	30/11/2012	98,32	23		
S65/14	20/05/2014	0,9987	105	08/05/2013	66,41	21		
S66/14	01/06/2014	0,9998	51,64	27/05/2013	100,24	22		
S73/14	02/06/2014	1,0002	111,11	04/09/2013	96,8	23		
S73/14	02/06/2014	1,0003	104,42	18/09/2013	92,09	22		
S73/14	02/06/2014	0,9987	100,19	05/11/2013	105,03	22		
S73/14	02/06/2014	0,9999	114,9	06/05/2014	-	22		
S82/14	06/06/2014	1,0003	86,9	26/05/2014	90,97	20		
S82/14	09/06/2014	0,9987	88,5	02/06/2014	102,28	21		
S82/14	10/06/2014	0,9973	74,6	14/08/2014	97,71	21		
S112/14	18/06/2014	1,0003	104,48	12/11/2014	100,75	23		
S112/14	20/06/2014	1,0008	111,16	31/03/2015	98,57	21		
S112/14	22/06/2014	0,9989	79,98					
S112/14	22/06/2014	0,9995	86,42					
S112/14	22/06/2014	1,0007	86,08					
S133/14	28/06/2014	0,9993	82,5					
S156/14	29/06/2014	1,0012	72,43					

§ - Método usado fora do âmbito.

Anexo II:

Comparação Interlaboratorial da determinação de Cr total em água natural usando o método CrW-4

Laboratório	Resultados $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Dia A	Dia A
1	58,88	55,51
2	54,73	56,02
3	48,66	50,1
4	46,69	47,43
5	52,46	53,83
6	53,58	54,06
7	47,28	51,49
8	51,8	46,56
9	50,83	55,84
10	44,64	46,21
11	55,59	53,84
12	53,08	49,04
13	55,66	54,35
14	46,99	46,06
15	56,81	50,96
16	-	-
17	47,77	49,31
18	50,77	51,26
19	52,77	56,94
20	53,27	52,75
21	56,81	54,29
22	56,53	50,19
23	50,08	48,92
24	52,2	54
25	47,4	52,17
26	45,37	46,89
27	50	50,76
28	52,05	52,68
29	43,41	44,09
30	47,17	49,22
31	42,62	42,31
32	57,76	53,82
33	46,25	50,48

Laboratório	Resultados $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Dia A	Dia A
34	51,19	51,68
35	53,86	60,31
36	60,47	55,01
37	60,99	63,96
38	54,37	48,04
39	41,8	40,03
40	51,19	51,92
41	51,34	48,77
42	56,18	-
43	54,4	51,61
44	56,97	57,63
45	47,28	47,03
46	61,45	58,71
47	53,25	52,52
48	55,87	59,02

Cada laboratório analisou porções duplicadas em condições de repetibilidade