

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

Data: 2013/01/31

1. [1,5 valores] Foi determinado o teor de ferro total numa amostra de pirites alentejanas com a referência A701/12. Esta determinação foi realizada recorrendo ao procedimento PR12.01. Defina a mensuranda da determinação em causa.

2. [2,0 valores] Desenvolva o seguinte tópico: “Qualidade Analítica a diferentes níveis da cadeia metrológica”.

3. [1,5 valores] No mercado, estão disponíveis dois materiais de referência certificados, MRC, (MRC1 e MRC2) do teor de crómio, estimado pela Norma EN 13650:2001, em correctivos orgânicos de solos, com preços iguais. Considerando os valores certificados dos materiais apresentados na Tabela 1, seleccione o que permite a produção de resultados menos incertos. Justifique a sua resposta.

Tabela 1: Valores certificados de dois materiais de referência certificados do teor de crómio, estimado pela Norma EN 13650:2001, em correctivos orgânicos.

MRC1:	$(211 \pm 20) \text{ mg kg}^{-1}$ (para um factor de expansão de 3 e nível de confiança de 99%)
MRC2:	$(320 \pm 15) \text{ mg kg}^{-1}$ (para um factor de expansão de 2 e nível de confiança de 95%)

4. A Tabela 2 apresenta resultados de um teste de aptidão da determinação do teor de crómio em correctivos orgânicos de acordo com a Norma EN 13650:2001. Cada laboratório (#1-#22) fez ensaios em duplicado (REP.1 e REP.2) no mesmo dia.

4.1) **[1,0 valor]** Considerando que o item analisado no teste de aptidão tem um teor de $(120 \pm 11) \text{ mg kg}^{-1}$ ($k=2$ para um nível de confiança de 95%) e que foi considerado um desvio padrão de referência de 18 mg kg^{-1} , avalie o desempenho do laboratório #3 através do cálculo do z-score da média reportada.

4.2.) **[1,0 valor]** Calcule o limite de repetibilidade das medições realizadas.

4.3) **[1,5 valor]** Assumindo que os resultados de todos os laboratórios são concordantes, estime a incerteza associada à média de todos os resultados.

4.4) **[1,5 valores]** Avalie a concordância entre a média de todos os resultados e o valor de referência do teste de aptidão para um nível de confiança de 99%.

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

Data: 2013/01/31

Tabela 2: Resultados do teste de aptidão da determinação de crómio em correctivos orgânicos de acordo com a Norma EN 13650:2001.

Valor de referência: $(120 \pm 11) \text{ mg kg}^{-1}$ ($k=2$ para um nível de conf. de 95%)

Lab.	REP. 1 (mg kg^{-1})	REP. 2 (mg kg^{-1})	Diferença (mg kg^{-1})	Amplitude (mg kg^{-1})	Média (mg kg^{-1})
#1	113,4	111,9	1,5	1,5	112,7
#2	156,1	156,7	-0,6	0,6	156,4
#3	144,6	154,5	-9,9	9,9	149,6
#4	123,9	107,6	16,3	16,3	115,8
#5	141,7	147,2	-5,5	5,5	144,5
#6	132,2	139,9	-7,7	7,7	136,1
#7	133,4	138,7	-5,3	5,3	136,1
#8	150,0	142,5	7,5	7,5	146,3
#9	138,5	137,9	0,6	0,6	138,2
#10	117,2	114,1	3,1	3,1	115,7
#11	117,7	125	-7,3	7,3	121,4
#12	103,5	106,3	-2,8	2,8	104,9
#13	103,5	101,9	1,6	1,6	102,7
#14	117,9	125	-7,1	7,1	121,5
#15	111,7	108,6	3,1	3,1	110,2
#16	136,3	145,6	-9,3	9,3	141,0
#17	103,7	101,5	2,2	2,2	102,6
#18	121,6	118,4	3,2	3,2	120,0
#19	119,1	119,8	-0,7	0,7	119,5
#20	114,2	112,9	1,3	1,3	113,6
#21	108,0	100,8	7,2	7,2	104,4
#22	127,5	133,9	-6,4	6,4	130,7
Média (mg kg^{-1})	124,4	125,0	-0,682	5,01	124,7
Desvio padrão (mg kg^{-1})	15,4	18,1	6,40	3,89	16,5
Variância (mg kg^{-1}) ²	237,7	326,4	40,96	15,16	271,8
RSD (%)	12,4%	14,4%	-939%	77,7%	13,2%

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

Data: 2013/01/31

5. No dia 14 de Novembro de 2012 foi determinado o teor de crómio em correctivos orgânicos de acordo com a Norma EN 13650:2001. Esta determinação envolveu a digestão de uma toma de 1 g com água-régia, a aferição do volume do extracto a 100 mL e quantificação do teor de crómio no extracto por espectrometria de emissão atómica com plasma ICP (AES-ICP).

5.1.) **[1,5 valores]** A Tabela 3 apresenta curva de calibração do espectrómetro AES-ICP realizada no dia 14 de Novembro. Calcule o Limite de Quantificação do procedimento de medição considerando apenas o Limite de Quantificação da medição por AES-ICP.

Tabela 3: Calibração do espectrómetro de AES-ICP realizada no dia 14 de Novembro.

Teor de Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Contagens	
	Rep. 1	Rep. 2
0	0,0182	0,00698
0,1	0,519	0,519
0,5	2,97	2,94
1,0	6,42	6,36
1,5	9,60	9,50
2,0	12,5	12,5

5.2.) **[1,5 valores]** Considerando o relatório da validação da determinação de crómio em correctivos orgânicos apresentado em anexo, avalie se a medição é afectada por erros sistemáticos significativos.

5.3.) **[2 valores]** O laboratório definiu uma amplitude máxima admissível de resultados de ensaios duplicados realizados em dias consecutivos de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$. Avalie se este critério é adequado considerando o critério estatístico para este controlo.

5.4.) **[2 valores]** No dia 14 de Novembro foi analisada uma amostra de correctivo orgânico com a referência 2234.12 que apresentou um sinal instrumental de 10,47 contagens. Estime o teor de crómio nesta amostra com incerteza para um nível de confiança de 95%.

5.5.) **[1,5 valores]** O volume final do extracto (100 mL) foi medido com um balão volumétrico de classe A com um valor nominal com uma tolerância de 0,05 mL e uma repetibilidade relativa de aferição do menisco de 0,23%. Avalie a contribuição percentual desta medição de volume para a incerteza final.

5.6.) **[1,5 valores]** Considerando que a determinação do teor de crómio na amostra 2234.12 não reflecte a variabilidade deste teor em $(300,0 \pm 5,0) \text{ kg}$ [$k=2$; $\sim 95\%$] de correctivo orgânico, e que se estima que amplitude do teor deste metal é $0,1 \text{ mg kg}$, calcule a quantidade de crómio adicionada a um solo a quando da adição desta massa de correctivo orgânico (i.e. $(300,0 \pm 5,0) \text{ kg}$).

Tabela 3: Calibração do espectrómetro de AES-ICP realizada no dia 14 de novembro

Teor de Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Contagens	
	Rep. 1	Rep. 2
0	0,018	0,007
0,1	0,519	0,519
0,5	2,970	2,940
1,0	6,420	6,360
1,5	9,600	9,500
2,0	12,500	12,500

Anexo I:

Validação da determinação do teor em crómio em correctivos orgânicos de acordo com a Norma EN 13650:2001**Resultados de ensaios intralaboratoriais**

Resultados da análise do Material de Referência de correctivo orgânico (1)			
Data	mg kg ⁻¹	Data	mg kg ⁻¹
21-01-2011	0,444	23-12-2011	0,435
18-02-2011	0,438	23-12-2011	0,415
19-03-2011	0,430	23-12-2011	0,431
22-04-2011	0,397	23-12-2011	0,440
19-05-2011	0,455	23-12-2011	0,438
16-06-2011	0,411	23-12-2011	0,460
15-07-2011	0,412	23-12-2011	0,448
19-08-2011	0,453	23-12-2011	0,446
15-09-2011	0,465	23-12-2011	0,429
21-10-2011	0,521	23-12-2011	0,446
18-11-2011	0,412		
23-12-2011	0,418		
05-02-2012	0,472		
16-02-2012	0,448		
29-03-2012	0,427		
20-04-2012	0,384		
31-05-2012	0,385		
05-07-2012	0,421		
19-07-2012	0,529		
24-08-2012	0,459		
20-09-2012	0,370		
18-10-2012	0,410		
30-11-2012	0,365		
03-12-2012	0,497		

Resultados da análise de amostras (mg L ⁻¹)				
Data	16-06-2011	19-03-2011	19-08-2011	19-08-2011
Amostra	Replicado 1	Replicado 2	Replicado 3	Replicado 4
CO211/12	0,274	0,289	0,263	0,266
CO234/12	0,333	0,341	0,304	0,304
CO45/12	0,032	0,036	0,031	0,033
CO66/12	0,072	0,066	0,073	0,071
CO110/12	0,182	0,185	0,185	0,200
CO120/12	0,200	0,205	0,191	0,194
CO87/12	0,100	0,098	0,104	0,108
CO77/12	0,320	0,298	0,323	0,318
CO48/12	0,276	0,316	0,290	0,289
CO59/12	0,281	0,281	0,312	0,320
CO88/12	0,261	0,215	0,244	0,221
CO110/12	0,118	0,113	0,113	0,112
CO121/12	0,056	0,051	0,055	0,055
CO78/12	0,126	0,140	0,129	0,118
CO91/12	0,151	0,159	0,152	0,143
CO111/12	0,085	0,080	0,084	0,084
CO76/12	0,183	0,185	0,196	0,212
CO44/12	0,153	0,136	0,136	0,136

Declive da curva de calibração	
Data	L μg^{-1}
21-01-2011	6,3412
18-02-2011	6,774
19-03-2011	6,6357
22-04-2011	6,5018
19-05-2011	6,7584
16-06-2011	3,1196
15-07-2011	3,5317
19-08-2011	2,6555
15-09-2011	3,0208
21-10-2011	2,9201
18-11-2011	2,1811
23-12-2011	1,8021
05-02-2012	1,4496
16-02-2012	1,4202
29-03-2012	1,159
20-04-2012	1,3396
31-05-2012	1,5011
05-07-2012	1,8258
19-07-2012	2,3777
24-08-2012	1,1002
20-09-2012	1,1414
18-10-2012	1,1055
30-11-2012	1,3502
03-12-2012	1,3775

(1) Teor de referência: (0,445±0,032) mg kg⁻¹
($k=2,0$ para um nível de confiança de 95 %)