

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

Data: 2013/07/17

1. [2 valores] Dois laboratórios determinaram o teor de fibra na mesma amostra de uma ração para animais usando o procedimento de medição CF45. O laboratório A estimou um teor de 6,35 % (m/m) e o laboratório B estimou um teor de 5,57 % (m/m).

- 1.1. Avalie a concordância dos dois resultados sabendo que os desvios padrão da repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade da medição são 0,264, 0,301 e 0,390 % (m/m), respetivamente.
- 1.2. Assumindo que os resultados são concordantes, reporte a sua média com a respetiva incerteza para um nível de confiança de 99%.

2. [2,0 valores] Explique a diferença entre “Resultado rastreável ao SI” e “Resultado rastreável ao NIST”. Ilustre com um exemplo. Para uma mesma grandeza e o mesmo procedimento comente as incertezas afectas ao resultado, num caso e no outro.

3. [2,0 valores] O limite de quantificação da determinação de cádmio em águas de consumo por espectrometria de absorção atómica com atomização eletrotérmica pode ser estimado utilizando o desvio padrão residual de uma curva de calibração. Enuncie uma vantagem e uma desvantagem desta forma de determinar o limiar analítico.

4. A determinação do teor de sílica, SiO_2 , numa argila silicatada envolve a soma do teor de sílica determinado gravimetricamente, Si^G , com o teor de sílica residual que não ficou insolubilizado, Si^R , determinado por espectrometria molecular.

4.1) **[2,0 valores]** Na sequência da caracterização de uma amostra de argila silicatada obtiveram-se os seguintes valores de Si^G e Si^R , reportados para um nível de confiança de 95% usando um factor de cobertura igual a 2.

Si^G : $(17,2 \pm 1,0)$ g/ 100g de SiO_2

Si^R : (120 ± 20) mg/ 100g de SiO_2

Estime o teor total de sílica na amostra de argila com incerteza para um nível de confiança de 99%.

4.2. **[2,0 valores]** Avalie a contribuição percentual da incerteza associada à determinação de Si^R .

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

Data: 2013/07/17

5. O teor em nitrato de fertilizantes inorgânicos é determinado por cromatografia iónica recorrendo ao seguinte procedimento de medição: Dissolução de 0,1000 g de amostra em 1000 mL de água desionizada, diluição de 5 a 12,5 vezes e quantificação por cromatografia iónica. Os 0,1 g da toma analítica são pesados numa tara de aproximadamente 5 g.

A Tabela 1 apresenta alguma informação do certificado de calibração da balança usada e a repetibilidade das medições de massa. A Tabela 2 apresenta as características e dados de desempenho do material volumétrico disponível para dissolver a toma analítica e diluir a solução amostra (0,1 g of sample/1000 mL).

Tabela 1: Dados do desempenho da balança usada para medir a toma analítica.

Erro da medição			
Mass de referência (g)	Mass estimada (g)	Erro (g)	Incerteza do erro (g)
0,0000	0,0001	0,0001	0,0000
20,0001	20,0003	0,0002	0,0001
50,0002	49,9999	-0,0003	0,0002
99,9996	99,9992	-0,0004	0,0003
200,0011	200,002	0,0009	0,0006
Repetibilidade da medição			
Desvio padrão relativo da repetibilidade da medição (%):			0,025

Tabela 2: Características e desempenho do material volumétrico de classe A usado.

Equipamento	Desvio padrão da repetibilidade (mL)	Tolerância (mL)
Pipeta de 2 mL	0,0102	0,010
Pipeta de 5 mL	0,0080	0,015
Pipeta de 20 mL	0,0271	0,030
Balão de 25 mL	0,0140	0,040
Balão de 1000 mL	0,109	0,30

No dia 16 de janeiro, foi determinado o teor de nitrato na amostra 283AS de um fertilizador inorgânico recorrendo ao procedimento anteriormente descrito.

5.1. [2 valores] Estime a incerteza associada à massa da toma analítica (i.e. 0,1 g) e reporte a mesma.

5.2. [2 valores] A solução amostra por ser diluída cinco vezes seguindo um dos seguintes procedimentos: *i*) uma porção de 5 mL da solução amostra (V_1) é diluída num balão volumétrico de 25 mL (V_2) ou *ii*) o volume V_1 é misturado com 20 mL (V_3) de água purificada medida com uma pipeta. Selecione a estratégia de diluição (*i* ou *ii*) que minimiza a incerteza.

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

Data: 2013/07/17

5.3. [2 valores] A tabela 3 apresenta a curva de calibração da determinação de nitrato, por cromatografia iónica, realizada no dia 6 de janeiro de 2013.

Tabela 3. Curva de calibração da determinação de nitrato por cromatografia iónica:

Concentração mg L ⁻¹ of NO ₃ §	Área do pico		
	Replicado 1	Replicado 2	Replicado 3
2,002±0,030	647,752	620,666	615,524
4,004±0,060	1291,26	1278,26	1269,91
6,006±0,090	1979,12	1939,19	1929,36
8,008±0,120	2676,67	2619,55	2590,78
§ - Incerteza expandida para um factor de cobertura igual a 2,0			

» Estime o limite de quantificação da determinação de nitrato na amostra sólida.

5.4. [2 valores] A solução amostra foi quantificada após uma diluição de 2 mL para um balão de 25 mL. Estime a concentração (mg L⁻¹) da solução amostra diluída considerando as seguintes leituras duplicadas da mesma: 874,465 and 906,693. Esta concentração deve ser reportada com incerteza.

5.5. [2 valores] Estime a fracção de massa de nitrato na amostra em g kg⁻¹. Reporte o resultado com incerteza para um nível de confiança de 99%.