



Coordenação Geral de Acreditação

**ORIENTAÇÃO PARA A ACREDITAÇÃO DE
LABORATÓRIOS NA ÁREA DE VOLUME**

Documento de caráter orientativo

DOQ-CGCRE-027

(Revisão 01 – FEV/2011)

SUMÁRIO

1	Objetivo
2	Campo de Aplicação
3	Responsabilidade
4	Documentos de Referência
5	Siglas
6	Terminologia e Definições
7	Considerações Gerais
8	Critérios Específicos
9	Condições Ambientais
10	Instrumentos/Equipamentos Necessários para Calibração
11	Fatores que Afetam a Calibração
12	Preparo para Calibração
13	Método de Calibração
14	Apresentação dos Resultados
15	Melhor Capacidade de Medição
16	Incerteza de Medição
17	Periodicidade entre Calibrações
18	Histórico da Revisão
	Anexo A – Método Recomendado para a Limpeza de Vidrarias de Laboratório
	Anexo B – Cálculo do Volume
	Anexo C – Cálculo da Incerteza do Volume

1 OBJETIVO

Este documento estabelece diretrizes e orientações para a realização de calibração de instrumentos de medição de volume de líquidos, no grupo de serviço volume e massa específica. Embora este documento não constitua um critério específico para a acreditação de laboratórios no grupo de serviço volume e massa específica, ele contém informações consideradas relevantes para a elaboração e a avaliação dos procedimentos de calibração nesta área.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento se aplica à Dicla, aos laboratórios de calibração acreditados e postulantes à acreditação no grupo de serviço volume e massa específica e aos avaliadores e especialistas que atuam nos processos de acreditação de laboratórios nesta área.

3 RESPONSABILIDADE

A responsabilidade pela revisão deste documento é da Dicla/Cgcre.

4 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

ABNT NBR ISO/IEC 17025	Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.
Nit-Dicla-012	Relação Padronizada de Serviços de Calibração Acreditados.
Nit-Dicla-021	Expressão da Incerteza de Medição na Calibração, contendo a Versão Brasileira da Publicação EA – 4/02 Referência Original do Editor: NIT- DICLA- 021 - ISO GUM 95.
Nit-Dicla-042	Operação das Comissões Técnicas de Assessoramento à Cgcre na Acreditação de Laboratórios.

NBR 11588	Vidraria Volumétrica de Laboratório – Métodos de Aferição da Capacidade e Utilização.
ISO/TR 20461	Determination of Uncertainty for Volume Measurements Made Using the Gravimetric Method.
ISO 8655-6	Piston-operated Volumetric Apparatus – Part 6: Gravimetric Method for the Determination of Measurement Error.
ISO 1675	Plastics – Liquid Resins – Determination of Density by the Pyknometer Method.
EURAMET/cg-19	Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration.
Resolução do Conmetro nº 12/88	Quadro Geral de Unidades.
VIM - Portaria Inmetro Nº 319, de 23 de outubro de 2009.	
Lima LS "A Importância de Utilizar Vidrarias de Laboratórios Normalizadas" - Enqualab 2005 – SP.	
Lima LS "Erros Encontrados na Utilização Inadequada de Pipetas" - Metrosul 2004 – PR.	
F Spieweck; H. Bettin, Review: Solid and liquid density determination”, Tm-Technisches Messen 59(1992) 7/8	

5 SIGLAS

Cgcre	Coordenação Geral de Acreditação
Dicla	Divisão de Acreditação de Laboratórios
CT-7	Comissão Técnica de Fluidos
EA	European co-operation for Accreditation
ISO	International Organization for Standardization
NBR	Norma Brasileira Registrada
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ISO	International Organization for Standardization
IEC	Internacional Electrotechnical Commission
Nit	Norma Inmetro Técnica
Conmetro	Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
VIM	Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia

6 TERMINOLOGIA E DEFINIÇÕES

Para o propósito desta Norma, são adotadas as definições a seguir, complementadas pelas contidas no VIM e na Nit-Dicla-012.

6.1 Unidade

Grandeza escalar real, definida e adotada por convenção, com a qual qualquer outra grandeza do mesmo tipo pode ser comparada para expressar, na forma de um número, a razão entre as duas grandezas.

6.1.1 Unidade de volume

A unidade de volume será o centímetro cúbico (cm³) ou, em casos especiais, o decímetro cúbico (dm³) ou milímetro cúbico (mm³), para as quais os nomes mililitro (mL), litro (L) ou microlitro (µL) podem ser usados.

Notas:

- Termo mililitro (mL) é comumente usado como um nome especial para o centímetro cúbico (cm³) [e, similarmente, o litro (L) para o decímetro cúbico (dm³) e o microlitro (µL) para o milímetro cúbico (mm³)], de acordo com uma decisão da décima segunda Conférence Générale des Poids et Mesures.
- O termo mililitro é aceitável, em geral, para referências em normas internacionais para capacidades de vidraria de laboratório e é usado, em particular, no presente texto.

6.1.2 Unidade de Massa Específica

A unidade de massa específica do S.I utilizada será o kg/m^3 ou seus múltiplos ou submúltiplos. Geralmente utilizamos o g/cm^3 ou g/ml , como é mais conhecido.

6.2 Grandeza

Propriedade de um fenômeno, de um corpo ou de uma substância, que pode ser expressa quantitativamente sob a forma de um número e de uma referência.

6.3 Temperatura de referência

É a temperatura em que a vidraria de laboratório foi ajustada para conter ou transferir seu volume nominal (capacidade nominal), no país, deve ser 20 °C.

6.4 Menisco

Interface entre o ar e o líquido.

6.5 Tempo de escoamento

Tempo necessário para a transferência do volume total de uma vidraria de laboratório.

6.6 Massa específica

É a massa por unidade de volume de uma substância, a uma determinada temperatura de referência (no SI 20°C).

6.7 Instrumento

Dispositivo utilizado para uma medição, sozinho ou em conjunto com dispositivo(s) complementar (es).

6.8 Equipamento

Instrumentos que em conjunto são utilizados para realizar uma medição.

6.9 Vidraria de Laboratório

Material fabricado em vidro, plástico ou metal, com forma e volume definidos, que é utilizado em laboratórios químicos.

6.10 Calibração

Operação que estabelece, numa primeira etapa e sob condições especificadas, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecida por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando à obtenção de um resultado de medição a partir de uma indicação.

6.11 Valor de uma divisão

Diferença entre os valores da escala correspondentes a duas marcas sucessivas. O valor de uma divisão é expresso na unidade marcada sobre a escala, qualquer que seja a unidade do mensurando. Definição conforme o VIM de 2007, no VIM de 2009 esta definição não está claramente contemplada.

6.12 Resolução

Menor variação da grandeza medida que causa uma variação perceptível na indicação correspondente.

6.13 Melhor Capacidade de Medição

Menor incerteza de medição que um laboratório pode atingir no escopo da sua acreditação, quando efetua calibrações mais ou menos rotineiras de padrões de medição próximos do ideal, destinado a definir, realizar, conservar ou reproduzir uma unidade de uma grandeza ou um ou mais de seus valores, ou quando realizam calibrações mais ou menos rotineiras de instrumentos de medição próximos do ideal projetados para a medição daquela grandeza.

6.14 Repetitividade

Precisão de medição sob um conjunto de condições de repetitividade, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo.

6.15 Evaporação

Conjunto de fenômenos físicos que condicionam a transformação da água na forma líquida para a forma gasosa, de uma superfície úmida.

6.16 Taxa de evaporação

Determinação do valor da massa evaporada durante a realização do procedimento de calibração.

6.17 Frasco de Pesagem

Recipiente utilizado para conter a água transferida da vidrarias de laboratório de transferência. Pode ser utilizado béquer, cadinho, pesa-filtro ou outros, desde que sejam confeccionados de vidro, acrílico ou plástico específico para pesagem e tenha um peso compatível à capacidade a ser calibrada.

Nota: Deve-se levar em consideração a estabilidade térmica, carga eletrostática e porosidade dos frascos de pesagem.

7 CONSIDERAÇÕES GERAIS

7.1 Este documento é resultado do trabalho da Comissão Técnica de Volume (CT-7). Embora o documento não se constitua um requisito para a acreditação, ele contém informações relevantes para a elaboração e avaliação de procedimento no grupo de serviço de volume e massa específica. Sendo aplicado para os instrumentos/equipamentos que fazem parte do escopo da Nit-Dicla-012.

7.2 Cabem aos avaliadores da Cgcre analisar a consistência do procedimento, histórico e demais documentos pertinentes do laboratório, relacionados ao que está estabelecido neste documento, para efeito de aceitação dos mesmos.

7.3 Uma norma ou outro documento orientativo da Cgcre ou recomendado por esta, que estabeleça critérios específicos voltados para um dado tipo de instrumento, prevalece sobre este documento de cunho mais genérico.

8 CRITÉRIOS ESPECÍFICOS

8.1 Este documento abrange todos os instrumentos/equipamentos com capacidade entre os limites de 0,001 mL e 3000 mL.

8.2 Este documento descreve os procedimentos utilizados na calibração de material volumétrico, de uso corrente nos laboratórios químicos e de análises clínicas, baseando-se na determinação gravimétrica da quantidade de água contida (material "In") ou escoada (material "Ex") e na conversão deste valor para o volume (convencionalmente) verdadeiro, à temperatura de referência de 20°C, utilizando equações adequadas e tabelas.

8.3 Este documento descreve os procedimentos gerais para a limpeza, estabilização da temperatura, ajuste do menisco, pesagem e calibração dos instrumentos.

8.4 Este documento apresenta o processo de cálculo para a conversão da massa em volume à temperatura de referência e para a determinação da massa específica da água e do ar e ainda tabelas que fornecem o coeficiente de expansão cúbica para os materiais mais utilizados em recipientes volumétricos.

8.5 Número de pontos e faixas a serem calibrados

8.5.1 É recomendável que a calibração seja realizada em, pelo menos, três pontos bem distribuídos (ex: 10 %, 50 % e 100 %) na faixa a ser calibrada.

8.5.2 Instruções declaradas no manual do fabricante podem também ser usadas como orientação na escolha dos pontos a serem calibrados, desde que contemplem as indicações mínimas do item 8.5.1.. Em geral, é recomendável incluir os pontos de medição sugeridos pelo fabricante do instrumento em seu manual de instruções.

8.5.3 É recomendável que os pontos e as faixas a serem calibrados sejam estabelecidos levando-se em conta peculiaridades específicas, tais como as características construtivas do instrumento sob calibração e as necessidades dos clientes (calibração total, parcial, concentrada em certa faixa etc.). Tais peculiaridades podem implicar exceção às indicações mínimas previstas no item 8.5.1

8.6 Ajustes do menisco

A maioria das vidrarias de laboratório emprega o princípio de ajustar o menisco contra uma linha de referência ou uma marca de escala.

O menisco deve estar posicionado de maneira que a sua parte inferior tangencie horizontalmente a parte superior da linha de referência com a linha de visão no mesmo plano (Figura 1).

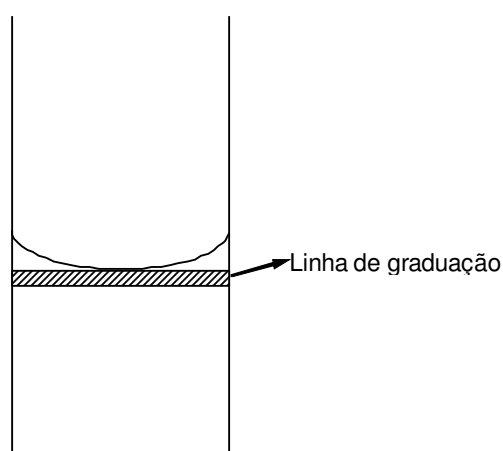


Figura 1

Notas:

- Uma iluminação adequada favorece que o menisco apareça escuro e nítido. Colocar um anteparo branco entre o recipiente e uma fonte de luz ou utilizar uma tira de papel preto atrás da vidrarias de laboratório na altura do menisco, são opções para auxiliar a leitura do menisco.
- Em vidrarias de laboratório que possuem a faixa azul, a leitura pode ser feita utilizando-a ou não.
- No caso de bureta digitais deve ser descartada, no máximo, duas gotas para alívio de pressão do pistão (com a bureta cheia), antes de zerar e iniciar o descarte do líquido

8.7 Erro de paralaxe

O erro de paralaxe é evitado quando as linhas de graduação são suficientemente longas para serem vistas simultaneamente pela frente e por trás da vidrarias de laboratório.

8.8 Tempo de escoamento

Os tempos de escoamento estão especificados nas normas internacionais de vidrarias de laboratório de transferência, usando água como líquido. Os intervalos de transferência devem ser especificados de forma que não haja diferenças de volume apreciáveis se o tempo real de transferência variar dentro destes intervalos devido a, por exemplo, de traços de poeira.

Nota: Como segurança, o tempo de transferência pode ser marcado em buretas e pipetas fabricadas dentro de tolerâncias Classe A, para permitir ao usuário verificar se a ponta está bloqueada ou danificada, através da medição do tempo de transferência.

9 CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Para os serviços de vidraria de laboratório, picnômetro de vidro, titulador, dispensadores, seringa e buretas especiais, recomenda-se que as calibrações sejam realizadas a uma temperatura ambiente de $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ com variação durante a calibração de $1 ^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de 50 % a 70 %.

Para o serviço de microvolume, recomenda-se que as calibrações sejam realizadas a uma temperatura ambiente de $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ com variação durante a calibração de $1 ^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de 55 % a 70 %.

Correntes de ar, poeira, vibrações e radiação térmica unilateral, as quais possam exercer uma influência no sistema de pesagem devem ser evitadas.

Deve ser dada atenção ao compartilhamento da área do laboratório de calibração de volume com outros serviços, a fim de se evitar incompatibilidades de atividades. Se necessário deverá haver uma separação efetiva destas áreas.

O laboratório deve definir o meio como será demonstrado que o mesmo atende ao controle de monitoramento das suas instalações no período integral de seus serviços. O monitoramento das condições ambientais (umidade relativa e temperatura ambiente) deve ser feito durante o período de trabalho.

Notas:

- Os instrumentos utilizados no monitoramento não precisam ser calibrados, mas sim verificados com instrumentos calibrados.
- Este monitoramento não isenta a utilização de instrumentos calibrados para determinar a massa específica do ar.

10 INSTRUMENTOS/EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS PARA CALIBRAÇÃO

10.1 Balança

É necessária uma balança de laboratório com capacidade suficiente para pesar o recipiente cheio e deve ter dimensões tais que comporte o tamanho dos recipientes que precisarão ser pesados.

A resolução da balança será um fator limitante na exatidão das medições. É recomendado que a balança tenha uma resolução não maior que 1/10 dos limites de erro do instrumento a ser calibrado.

Recomenda-se as seguintes resoluções máximas das balanças por faixa de volume:

FAIXA DE MEDIÇÃO	RESOLUÇÃO
De $1\mu\text{L}$ a $10\mu\text{L}$	0,00000 g
De $10\mu\text{L}$ a $0,1\text{ mL}$	0,0000 g
De $0,1\text{ mL}$ a 100 mL	0,000 g
De 100 mL a 3 L	0,00 g

10.2 Termômetro

São necessários termômetros para medir a temperatura da água e do ar. Definiu-se que os termômetros utilizados na calibração deverão ter no máximo os seguintes valores de uma divisão:

- termômetro para medir a temperatura da água - $0,1 ^\circ\text{C}$
- termômetro para medir a temperatura do ar - $0,5 ^\circ\text{C}$

Podem ser utilizados termômetros líquidos de vidro (TLV) ou digitais. De forma a facilitar a medição da temperatura do líquido nas vidrarias de laboratório ou nos frascos de pesagens, recomenda-se que sejam utilizados os termômetros digitais.

10.3 Barômetro

É necessário um barômetro capaz de efetuar medições da pressão atmosférica com valor de uma divisão de no máximo 100 Pa.

Os barômetros aneroides são adequados para este fim.

10.4 Higrômetro

É necessário um higrômetro com valor de uma divisão de no máximo 2%.

Os higrômetros mecânicos/analógicos são adequados para este fim.

10.5 Líquido de calibração

Deve ser utilizada água destilada e/ou deionizada e/ou MilliQ, cuja massa específica deve ser determinada.

Caso o laboratório utilize água MilliQ, deaerar a água antes do uso.

10.6 Medidor de massa específica

É necessário utilizar instrumentos calibrados para determinar a massa específica da água, como por exemplo, picnômetro ou densímetro de vidro.

Recomenda-se a utilização de picnômetro de 50 mL ou 100 mL, sendo do tipo Gay-Lussac, para medição da massa específica da água.

10.7 Banho Termostático (opcional)

O laboratório pode fazer uso de um banho termostático para auxiliar a realização de suas calibrações, desde que sejam respeitados os cuidados com o gradiente entre a temperatura da água e do ambiente.

10.8 Estufa (opcional)

O laboratório pode fazer uso de uma estufa para auxiliar na secagem dos materiais utilizados nas calibrações, desde que seja respeitado o valor máximo de 50 °C como limite máximo de sua temperatura.

10.9 Recipiente de Pesagem

Deve-se tomar os cuidados necessários relativos ao tipo de pesagem a ser utilizada nas vidrarias de laboratório de transferência, ou seja, se serão utilizados recipientes individuais para a coleta do volume transferido ou se a mesma se dará de forma acumulativa em um mesmo recipiente.

Os recipientes utilizados para os microvolumes abaixo de 10 µL deverão possuir tampa de modo a minimizar o processo de evaporação, a exceção é o caso do uso do sistema de saturação do ar.

10.10 Lupa

Instrumento auxiliar de leitura do menisco.

11 FATORES QUE AFETAM A CALIBRAÇÃO

11.1 Geral

As mesmas fontes de erro são, naturalmente, inerentes tanto à calibração quanto ao uso. Na calibração, todos os esforços são feitos para reduzir esses erros; no uso, o cuidado depende do grau de exatidão necessário. Quando se deseja a maior exatidão possível, a vidraria de laboratório deve ser utilizada nas condições semelhantes à calibração.

11.2 Temperatura

11.2.1 Temperatura da vidraria de laboratório

A capacidade da vidraria de laboratório varia com a mudança de temperatura; a temperatura particular à qual se pretende que uma vidraria de laboratório contenha ou transfira sua capacidade nominal é a "temperatura de referência" da mesma.

11.2.2 Temperatura da água

A temperatura da água usada para calibração da vidraria de laboratório não deve variar mais que 0,3 °C. As correções para as temperaturas que difiram daquela de referência devem ser feitas de acordo com o anexo B.

A diferença da temperatura da água na determinação da massa específica da água e da calibração não deve variar mais que 0,3 °C.

Nota: Tanto o instrumento a ser calibrado quanto a água deverão ficar pelo menos 1 hora em estabilização.

11.2.3 Temperatura do ambiente

A temperatura do ar ambiente deve estar entre 19 °C e 21 °C, não variando mais que 1 °C durante a calibração de cada vidraria de laboratório.

11.3 Limpeza da superfície

O volume contido ou transferido de uma vidraria de laboratório depende da limpeza da sua superfície interna. Falta de limpeza pode causar erro na leitura, devido à má configuração do menisco, como consequência de dois defeitos:

- a) Molhamento incompleto da superfície do vidro, isto é, a superfície do líquido encontra o vidro em um certo ângulo (Figura 2), em vez de formar com o ângulo uma curva tangencial, (Figura 3);

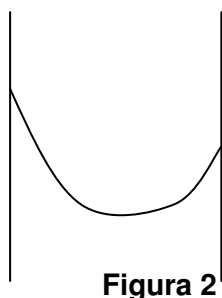


Figura 2

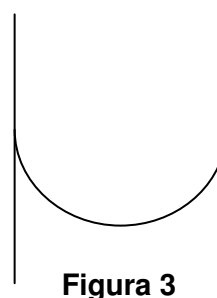


Figura 3

- b) Raio de curvatura aumentado, devido à redução da tensão superficial causada pela contaminação da superfície do líquido (Figura 4).

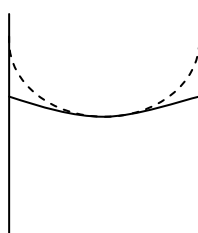


Figura 4

Em vidraria de laboratório de transferência, a falta de limpeza pode causar outros erros, porque o filme do líquido pode estar irregularmente distribuído ou incompleto nas paredes.

Um método satisfatório para limpeza é descrito no Anexo A.

11.4 Erro de paralaxe

Em vidrarias de laboratório com linhas de graduação apenas na parte frontal, o erro de paralaxe pode ser minimizado ao se colocar à sua volta uma tira de papel preto, com cuidado para que a marca da tira esteja no mesmo plano horizontal de visão. Os olhos do operador devem estar posicionados de maneira que as marcas na frente e no verso fiquem coincidentes.

11.5 Tempo de escoamento

Em vidrarias de laboratório usadas para transferência de líquidos, o volume transferido é sempre menor que o contido, por causa do filme de líquido que permanece nas paredes da vidrarias de laboratório. O

volume deste filme depende do tempo de escoamento do líquido, e o volume transferido será tanto menor quanto mais curto for o tempo de escoamento. Portanto, uma dada vidraria de laboratório transfere um certo volume para cada valor do tempo de escoamento.

Quando o tempo de escoamento for muito pequeno, o volume transferido estará sujeito a grandes variações. Um tempo de escoamento maior que um valor especificado garante que o volume do filme seja suficientemente pequeno em comparação ao valor transferido.

Os tempos de escoamento estão especificados nas normas internacionais de vidrarias de laboratório de transferência, usando água como líquido. Os intervalos de transferência devem ser especificados de forma que não haja diferenças de volume apreciáveis se o tempo real de transferência variar dentro destes intervalos por causa, por exemplo, de traços de poeira.

Nota: Como segurança, o tempo de transferência pode ser marcado em buretas e pipetas fabricadas dentro de tolerâncias Classe A, para permitir ao usuário verificar se a ponta está bloqueada ou danificada, através da medição do tempo de transferência.

11.6 Evaporação

Cuidados na medição devem ser tomados para minimizar a influencia da evaporação. (sistema de saturação do ar, frascos de pesagem fechados, tempo de duração na pesagem curta). No caso dos microvolumes (abaixo de 10 microlitros) a taxa de evaporação deve ser determinada.

11.6.1 Metodologia de determinação da massa perdida (evaporação)

Determinar o tempo que se leva para efetuar todas as pesagens. Após a última pesagem deixar o recipiente de pesagem no prato da balança pelo mesmo tempo que leva para efetuar todas as pesagens e anotar o valor da massa para evaporação. Calcular o valor da massa perdida, como sendo a subtração da massa para evaporação pela massa da última pesagem dividida pelo número de medições.

11.7 Além dos fatores acima, devemos tomar cuidados quanto a:

- Formação de bolhas de ar;
- Nivelamento da vidraria de laboratório;
- Centralização no prato da balança;
- Manipulação com luvas;
- Molhar a vidraria de laboratório acima do traço de marcação.

12 PREPARO PARA CALIBRAÇÃO

Em primeiro lugar deve ser feita uma cuidadosa inspeção visual visando detectar, além das possíveis irregularidades no material (no vidro, na escala, etc.), defeitos de fabricação ou falta de inscrições obrigatórias.

Não se deve calibrar instrumentos que **não possua uma identificação unívoca**.

13 MÉTODO DE CALIBRAÇÃO

13.1 Após limpas e secas, as vidrarias devem ser manuseadas com luvas (por exemplo, de algodão, cirúrgica ou nitrílica) para evitar que as mesmas retenham gordura.

13.2 Vidrarias para Conter

- a) Primeiramente, deve ser determinada a massa específica do ar, para tal precisa-se conhecer a temperatura, umidade e pressão atmosférica na hora da pesagem, no mínimo no início e no fim.
 - b) Deve-se determinar a massa específica da água, utilizando o picnômetro de vidro, ver 10.6.
 - c) Deve-se pesar a vidraria de laboratório vazia numa balança para determinamos sua massa e em seguida encher a mesma até poucos milímetros abaixo do traço de referência ou graduação que se quer calibrar, com água destilada e/ou deionizada e/ou MilliQ a 20 °C, o restante é adicionado gota a gota evitando-se molhar as paredes acima da linha. Retirar com auxílio de papel de filtro o excesso de água ou respingos e pesamos a mesma cheia.
-

- d) Em seguida, retirar uma pequena quantidade de água, medir a temperatura da água e tornamos a formar um novo menisco, este procedimento se repetirá tantas vezes quantas forem desejadas para a nossa determinação.
- e) As temperaturas da água devem ser medidas no mínimo no início, no meio e no final das determinações.

Nota: Esta água tem que ter sua massa específica determinada à mesma temperatura de calibração, ver 11.2.2.

13.3 Para Transferir

- a) A metodologia é a mesma do item 13.2, só que no lugar de pesarmos a vidraria de laboratório que queremos calibrar utilizamos um frasco de pesagem. A pesagem com o líquido é feita da seguinte forma:
- b) Primeiramente deve-se tarar a balança com o frasco de pesagem vazio. Com a vidraria de laboratório de transferência na posição vertical e cheia até poucos milímetros acima da linha de graduação devendo ser removido o líquido remanescente na sua parte externa com papel de filtro, bem como os respingos acima da graduação. Efetuar o ajuste escorrendo o excesso através de sua extremidade afilada e remover qualquer gota do líquido aderida a ela pelo contato com a superfície do recipiente inclinado. A transferência para o frasco de pesagem tarado deve ser com fluxo livre em sua capacidade total ou até os traços de graduação definidos.
- c) As temperaturas da água devem ser medidas no início, no meio e no final das determinações.

Nota: Poderá ser utilizado um ou mais frascos de pesagens, pelo método acumulativo ou não. Nos dois casos deve-se ter uma preocupação com a secagem dos frascos de pesagens entre as medições, de modo a evitar a eletrostática e aquecimento dos mesmos.

13.4 Repetições

Recomenda-se, que para calibrar microvolume devem ser feitas, no mínimo, 10 repetições e para calibração de volume e medição da massa específica da água, no mínimo, 5 medições.

Nota: No caso de pipeta multicanal, deve ser calibrado cada canal independentemente e os mesmos devem ser identificados.

14 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Nos casos dos laboratórios realizarem o ajuste, deverão ser registrados os resultados das calibrações a serem realizadas antes e depois do ajuste. Os dois resultados devem ser declarados no certificado de calibração.

Nos casos de pipeta deve ser informada no certificado metodologia de descarte da mesma, se foi utilizado o sopro ou não.

Nos casos de micropipeta deve ser informada no certificado metodologia de descarte da mesma, se foi utilizado o método normal ou método reverso.

15 MELHOR CAPACIDADE DE MEDIÇÃO

No âmbito da EA a melhor capacidade de medição (sempre se referindo a uma grandeza em particular, isto é, o mensurando) é definida como a menor incerteza de medição que um laboratório pode atingir no escopo do seu credenciamento, quando efetuam calibrações mais ou menos rotineiras de padrões de medição próximos do ideal.

A melhor capacidade de medição é um dos parâmetros utilizados para definir o escopo de um laboratório de calibração acreditado.

Para tornar possível a comparação das capacidades de diferentes laboratórios de calibração, em particular laboratórios acreditados por diferentes organismos acreditadores, a declaração da melhor capacidade de medição necessita ser harmonizada.

Pela expressão "calibrações mais ou menos de rotinas" entende-se que o laboratório deverá ser capaz de atingir a capacidade declarada no trabalho normal que executa no âmbito da sua acreditação.

Há ocasiões em que o laboratório seria capaz de obter um resultado melhor como consequência de extensas pesquisas e precauções adicionais.

O termo tem um caráter administrativo e não necessariamente precisa refletir a real capacidade técnica do laboratório.

16 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Os cálculos e a expressão das incertezas de medição referentes às calibrações realizadas pelos laboratórios de calibração acreditados e postulantes à acreditação devem ser elaborados e implementados de acordo com os princípios estabelecidos no documento "Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02 - Expressão da Incerteza de Medição na Calibração".

No caso dos instrumentos de microvolume se os laboratórios não incluírem a influencia da massa evaporada no calculo da incerteza, o mesmo deverá ser comprovado.

Os laboratórios devem declarar o resultado conforme o item 6.3 do EA-4/02, que diz:

“Recomenda-se que o valor numérico da incerteza de medição seja fornecido com no máximo dois algarismos significativos. O valor numérico do resultado da medição, na declaração final, deve ser arredondado para o último algarismo significativo do valor da incerteza expandida, atribuída ao resultado da medição.”

O laboratório deve garantir que a forma de relatar o resultado não dê uma impressão errada da incerteza.

O processo de arredondamento da incerteza de medição deve seguir as regras usuais de arredondamento. Entretanto, se o arredondamento diminuir o valor numérico da incerteza de medição em mais de 5%, o arredondamento deve ser feito para cima.

È facultativo o arredondamento de a incerteza ser realizada sempre para cima.

O laboratório deve identificar todos os componentes da incerteza de medição. Conforme abaixo:

- Massa da água;
- Massa específica da água;
- Massa específica do ar;
- Massa específica do peso;
- Temperatura da água;
- Repetitividade;
- Resolução do instrumento a calibrar e dos padrões;
- Coeficiente de expansão térmica volumétrica;
- Massa evaporada.

17 PERIODICIDADE ENTRE CALIBRAÇÕES

Todo instrumento necessita de uma periodicidade para a sua calibração, mesmo que a mesma tenha um período maior que o seu tempo de vida.

A periodicidade entre calibrações dos seus instrumentos é definida pelo laboratório, devendo a mesma ser coerente.

Como orientação, para início do uso, o laboratório pode ter uma periodicidade entre calibração de no máximo: (para novos laboratórios)

- Balança 1 ano;
- Barômetro 2 anos;
- Termohigrômetro/Higrômetro 2 anos;
- Termômetro TLV 2 anos;
- Termômetro digital 1 ano;
- Peso-padrão 3 anos;
- Picnômetros 3 anos.

Nota: Com o histórico de calibrações, esse período pode ser aumentado gradativamente.

18 HISTÓRICO DA REVISÃO

18.1 Foi incluído o item “Histórico da Revisão” em função de ser a primeira revisão do documento.

18.2 Alterações realizadas em ocorrência da publicação do VIM de 2009: Atualização dos itens 6.1, 6.2, 6.10, 6.14 e 6.15 com a nova definição do VIM de 2009.

Inclusão da referência ao antigo VIM no item 6.11. Inclusão do item 6.12 com a definição de resolução. Revisão ortográfica dos itens: 8.3, 10.1, 10.7, 10.8, 11.3 a), 11.5 e 13.3.

18.3 Foi incluído a nota c no item 8.6.

18.4 Foi excluído o item 11.4 duplicado com o item 8.6.

18.5 Foi incluído da referência ao item 10.6 no item 13.2 b) e ao item 11.2.2 na nota do item 13.2. e alterada a citação 13.1 para 13.2 no item 13.3.

18.6 Atualização da fórmula do item B1.1, das fórmulas 05, 06 e 07 do item C1.2, da fórmula 26 do item C2.2 e da fórmula do item C2.4.

18.7 Revisão do campo V e T no item B1.2.

18.8 Foi incluído o campo V no item B1.3 e do campo P no item C1.

18.9 Revisão ortográfica do item C2.

18.10 Foi alterado o acrônimo “Cgcre/Inmetro” por “Cgcre”.

ANEXO A - MÉTODO RECOMENDADO PARA A LIMPEZA DE VIDRARIA DE LABORATÓRIO

A1. As impurezas soltas e evidentes são removidas mecanicamente da vidrarias de laboratório, por exemplo escovando-se e agitando-se com água (se necessário limpar com pedaços de papel de filtro). Óleo ou graxa são removidos com solventes apropriados.

A2. O recipiente deve estar quase cheio com uma solução aquosa de detergente neutro e ser agitado vigorosamente. Deve ser então enxaguado por repetidas vezes, até que todos os traços do detergente tenham sido removidos. Deve-se assegurar que as paredes do recipiente estejam suficientemente limpas.

A3. Se as paredes não estiverem suficientemente limpas após o tratamento anteriormente descrito, pode ser utilizado outro tipo de produto de limpeza.

A4. O recipiente deve ser enxaguado com água destilada e deve-se outra vez assegurar que as paredes estejam suficientemente limpas; caso contrário, o procedimento deve ser repetido.

Notas:

- a) Como recomendação, os recipientes limpos, se não forem necessários para uso imediato, devem ser mantidos de forma que não sejam contaminados, como por exemplo mantê-los fechados ou emborcados em locais limpos.
 - b) Como precaução, recomenda-se não secar vidraria de laboratório à temperatura acima de 50 °C.
-

ANEXO B - CÁLCULO DO VOLUME

B1. Cálculo geral

B1.1. A equação geral para o cálculo da massa específica do ar, é:

$$\rho_a = \frac{k_1 P - U(k_2 T - k_3)}{k_4 + T}$$

Onde:

ρ_a é a massa específica do ar, em kg/m³;

P é a pressão barométrica, em hPa;

T é a temperatura do ar, em °C;

U é a umidade relativa do ar, em %;

$k_1 = (0,34844) \text{ } ^\circ\text{C.kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{hPa})$;

$k_2 = (0,00252) \text{ kg}/\text{m}^3$;

$k_3 = (0,020582) \text{ } ^\circ\text{C.kg}/\text{m}^3$;

$k_4 = (273,15) \text{ } ^\circ\text{C}$.

B1.2 A equação geral para o cálculo da massa específica da água utilizando o picnômetro, é:

$$\rho_w = \frac{M}{V(1 + \alpha(T - 20))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) + \rho_a$$

Onde:

ρ_w é massa específica da solução medida em g/mL;

$M = M_c - M_v$, onde M é massa de líquido no picnômetro, em g; M_c é a massa do picnômetro cheio, em g e M_v é a massa do picnômetro vazio, em g;

V é o volume do picnômetro a temperatura de referência de 20 °C, em mL;

T é a temperatura da água usada na medição, em °C;

ρ_a é a massa específica do ar, em g/mL;

ρ_p é a massa específica do peso de referência, em g/mL;

α é o coeficiente de dilatação volumétrica do material que é confeccionado o picnômetro, em °C⁻¹.

B1.3. A equação geral para o cálculo de volume, na temperatura de referência de 20 °C (V_{20}), a partir da massa de água contida ou transferida, é:

$$V = (M_c - M_v) \times \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a}\right) \times \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \times (1 - \alpha(T - 20))$$

Onde:

V é o volume na temperatura de referência de 20 °C, em mL;

M_c é a massa da vidraria de laboratório com água, em g;

M_v é a massa da vidraria de laboratório vazia, em g;

ρ_a é a massa específica do ar, em g/mL;

ρ_p é a massa específica dos pesos que calibraram a balança, em g/mL;

ρ_w é a massa específica da água a "t" °C, em g/mL;

α é o coeficiente volumétrico de expansão térmica do material da qual é feita a vidraria de laboratório, em °C⁻¹ (ver Tabela 1);

T é a temperatura da água usada na calibração, em °C.

Notas:

- a) Os valores de M_v e M_c referem-se às indicações da balança corrigidas de acordo com o certificado de calibração.
- b) No uso da tara não temos os termos M_v e M_c , sendo substituídos por M que é a massa de líquido.
- c) A maior fonte de erros experimentais associados à determinação do volume ocorre no ajuste do menisco, que depende do cuidado do operador.

Tabela 1 - Coeficiente volumétrico de expansão térmica (α)

Material	Coeficiente volumétrico de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^6$)($\alpha$)
Sílica (quartzo)	1,6
Vidro borossilicato	10
Vidro alcalino (soda lime)	25
Plástico – polipropileno	240
Plástico – policarbonato	450
Plástico - poliestireno	210

Nota: No caso de metais deve ser consultado uma tabela específica.

ANEXO C - CÁLCULO DA INCERTEZA DO VOLUME

C1. Análise da Incerteza da Massa Específica do Ar

$$\text{Equação básica: } \rho_a = \frac{k_1 \cdot P - U \cdot (k_2 \cdot T - k_3)}{k_4 + T} \quad (01)$$

Onde, $\rho_a = F(P, U, T)$, onde :

ρ_a é a massa específica do ar em g / cm³;

P é a pressão atmosférica em hPa;

T é a temperatura ambiente em °C;

U é a umidade relativa em %;

$k_1 = (0,34844) \text{ } ^\circ\text{C.kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{hPa})$;

$k_2 = (0,00252) \text{ kg}/\text{m}^3$;

$k_3 = (0,020582) \text{ } ^\circ\text{C.kg}/\text{m}^3$;

$k_4 = (273,15) \text{ } ^\circ\text{C}$.

P , U , T são as grandezas de entrada enquanto que ρ_a corresponde a grandeza calculada(saída).

Outro fator que contribui para a incerteza é a repetitividade do técnico (aleatória).

C1.1. Coeficiente de Sensibilidades:

$$\bullet \quad C_1 = \frac{\partial \rho_a}{\partial P} = \frac{k_1}{k_4 + T} \quad (02)$$

$$\bullet \quad C_2 = \frac{\partial \rho_a}{\partial U} = \frac{-(k_2 \cdot T - k_3)}{k_4 + T} \quad (03)$$

$$\bullet \quad C_3 = \frac{\partial \rho_a}{\partial T} = \frac{-k_1 \cdot P - k_2 \cdot k_4 \cdot U - U \cdot k_3}{(k_4 + T)^2} \quad (04)$$

C1.2. Incerteza padrão

$$\bullet \quad u(P) = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{certif. barômetro}}}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_p}{2 \cdot k}\right)^2} \quad (05)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado do barômetro.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_p é o valor de uma divisão do barômetro.

Nota: No caso de instrumentos analógicos pode ser considerada a segunda contribuição como sendo triangular, onde $k = \sqrt{6}$.

$$\bullet \quad u(U) = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{certif. termohigrômetro}}}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_U}{2 \cdot k}\right)^2} \quad (06)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado do termohigrômetro.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_U é o valor de uma divisão do termohigrômetro.

Nota: No caso de instrumentos analógicos pode ser considerada a segunda contribuição como sendo triangular, onde $k = \sqrt{6}$.

$$u(T) = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{certif. termômetro}}}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_T}{2 \cdot k}\right)^2} \quad (07)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado do termômetro.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_T é o valor de uma divisão do termômetro.

Nota: No caso de instrumentos analógicos pode ser considerada a segunda contribuição como sendo triangular, onde $k = \sqrt{6}$.

C1.3. Contribuição para Incerteza:

$$u_1(\rho_a) = C_1 \cdot u(P) \quad (08)$$

$$u_2(\rho_a) = C_2 \cdot u(U) \quad (09)$$

$$u_3(\rho_a) = C_3 \cdot u(T) \quad (10)$$

C1.4. Equação para determinação da incerteza combinada da massa específica do ar:

$$u_c(\rho_a) = \left(u_1^2(\rho_a) + u_2^2(\rho_a) + u_3^2(\rho_a)\right)^{1/2} \quad (11)$$

Onde: $u_c(\rho_a)$ é a incerteza combinada.

C1.5. Cálculo do v_{eff} :

O grau de liberdade efetiva de ρ_a , $v_{\text{eff}}(\rho_a)$, é dada pela equação que pode ser descrito da seguinte forma:

$$v_{\text{eff}}(\rho_a) = \frac{u_c^4(\rho_a)}{\frac{u_1^4(\rho_a)}{v_1} + \frac{u_2^4(\rho_a)}{v_2} + \frac{u_3^4(\rho_a)}{v_3}} \quad (12)$$

Onde: v_i são os graus de liberdade para cada componente de incerteza padrão, dependendo dos fatores de abrangência (k_i).

C1.6. Equação para determinação da incerteza expandida da massa específica do ar:

A incerteza expandida é determinada por:

$$U(\rho_a) = u_c(\rho_a) \cdot k \quad (13)$$

Onde: k é o fator de abrangência correspondente ao grau de liberdade efetivo obtido.

C2. Análise da Incerteza da Massa Específica do Líquido - Picnômetro de Vidro

$$\text{Equação básica: } \rho_w = \frac{M}{V(1+\alpha(T-20))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) + \rho_a \quad (14)$$

Onde $\rho_w = (M, V, \rho_a, \rho_p, T, \alpha)$

ρ_w é a massa específica da solução medida em g/mL;

$M = M_c - M_v$, onde M é a massa de líquido no picnômetro em g, M_c é a massa do picnômetro cheio em g e M_v é a massa do picnômetro vazio em g;

V é o volume do picnômetro a temperatura de referência T em mL;

T é a temperatura de referência em °C;

ρ_a é a massa específica do ar em g/mL;

ρ_p é a massa específica do peso de referência em g/mL;

α é o coeficiente de dilatação volumétrica do material que é confeccionado o picnômetro (°C⁻¹).

$M, V, \rho_a, \rho_p, T, \alpha$ são as grandezas de entrada enquanto que ρ_w corresponde a grandeza calculada (saída).

Outro fator que contribui para a incerteza é a repetitividade do técnico (aleatória).

C2.1. Coeficientes de Sensibilidade:

$$\bullet C_1 = \frac{\partial \rho_w}{\partial M} = \frac{1}{V(1+\alpha \cdot (T-20))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \quad (15)$$

$$\bullet C_2 = \frac{\partial \rho_w}{\partial V} = -\frac{M}{V^2(1+\alpha \cdot (T-20))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \quad (16)$$

$$\bullet C_3 = \frac{\partial \rho_w}{\partial \rho_a} = -\frac{M}{V(1+\alpha \cdot (T-20))} \cdot \left(\frac{1}{\rho_p}\right) + 1 \quad (17)$$

$$\bullet C_4 = \frac{\partial \rho_w}{\partial \rho_p} = \frac{M \cdot \rho_a}{V(1+\alpha \cdot (T-20))} \cdot \left(\frac{1}{\rho_p^2}\right) \quad (18)$$

$$\bullet C_5 = \frac{\partial \rho_w}{\partial T} = \frac{M \cdot \alpha}{V(1+\alpha \cdot (T-20))^2} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \quad (19)$$

$$\bullet C_6 = \frac{\partial \rho_w}{\partial \alpha} = \frac{M \cdot (T-20)}{V(1+\alpha \cdot (T-20))^2} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \quad (20)$$

$$\bullet C_7 = \frac{\partial \rho_w}{\partial \rho_w} = 1 \quad (21)$$

C2.2. Incertezas padronizadas combinada:

$$\bullet u(M) = \sqrt{\left(\frac{U(M)}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_M}{2 \cdot k}\right)^2 + \left(\frac{m_p}{k}\right)^2} \quad (22)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado da balança e $U(M)$ é a incerteza relativa ao certificado da balança, neste caso considerar a capacidade obtida com o picnômetro cheio.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_M é o valor de uma divisão da balança.

Para a terceira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e m_p é a massa perdida para o cálculo da evaporação (ver o item 11.7.1).

$$\bullet \quad u(V) = \frac{U(V)}{k} \quad (23)$$

Onde $U(V)$ é incerteza relativa ao certificado do picnômetro. Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k é determinado pelo certificado do picnômetro.

$$\bullet \quad u(\rho_a) = \frac{U(\rho_a)}{k} \quad (24)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição que dependerá do cálculo do $U(\rho_a)$ (equação 13). Sendo o k determinado pelo grau de liberdade efetivo do mesmo.

$$\bullet \quad u(\rho_p) = \frac{U(\rho_p)}{k} \quad (25)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$. O valor da incerteza expandida do peso de referência é estimado.

$$\bullet \quad u(T) = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{certif. termômetro}}}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_T}{2 \cdot k}\right)^2} \quad (26)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado do termômetro.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_T é o valor de uma divisão do termômetro.

Nota: No caso de instrumentos analógicos pode ser considerada a segunda contribuição como sendo triangular, onde $k = \sqrt{6}$.

$$\bullet \quad u(\alpha) = \frac{U(\alpha)}{k} \quad (27)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição retangular, onde $k = \sqrt{3}$.

O valor da incerteza expandida do coeficiente de dilatação volumétrico $U(\alpha)$ do recipiente é obtido de uma referência bibliográfica.

$$\bullet \quad u(S_{\rho_w}) = \frac{S(\rho_w)}{\sqrt{n}} \quad (28)$$

Onde $S(\rho_w)$ é o desvio padrão referente a massa específica da água.

C2.3. Contribuição para Incerteza:

$$\bullet \quad u_1(\rho_w) = C_1 \cdot u(M) \quad (29)$$

$$\bullet \quad u_2(\rho_w) = C_2 \cdot u(V) \quad (30)$$

$$\bullet \quad u_3(\rho_w) = C_3 \cdot u(\rho_a) \quad (31)$$

$$\bullet \quad u_4(\rho_w) = C_4 \cdot u(\rho_p) \quad (32)$$

$$\bullet \quad u_5(\rho_w) = C_5 \cdot u(T) \quad (33)$$

$$\bullet \quad u_6(\rho_w) = C_6 \cdot u(\alpha) \quad (34)$$

$$\bullet \quad u_7(\rho_w) = C_7 \cdot u\left(S_{\rho_w}\right) \quad (35)$$

C2.4. Equação para determinação da incerteza combinada da massa específica da água:

$$u_c(\rho_w) = (u_1^2(\rho_w) + u_2^2(\rho_w) + u_3^2(\rho_w) + u_4^2(\rho_w) + u_5^2(\rho_w) + u_6^2(\rho_w) + u_7^2(\rho_w))^{1/2} \quad (36)$$

Onde: $u_c(\rho_w)$ é a incerteza combinada.

C2.5. Cálculo do v_{eff} :

O grau de liberdade efetiva de ρ_w , $v_{eff}(\rho_w)$ é dada pela equação que pode ser descrito da seguinte forma:

$$v_{eff}(\rho_w) = \frac{u_c^4(\rho_w)}{\frac{u_1^4(\rho_w)}{v_1} + \frac{u_2^4(\rho_w)}{v_2} + \frac{u_3^4(\rho_w)}{v_3} + \frac{u_4^4(\rho_w)}{v_4} + \frac{u_5^4(\rho_w)}{v_5} + \frac{u_6^4(\rho_w)}{v_6} + \frac{u_7^4(\rho_w)}{v_7}} \quad (37)$$

Onde v_i são os graus de liberdade para cada componente de incerteza padrão, dependendo dos fatores de abrangência (k_i).

Nota: $v_7 = n - 1$, sendo n = número de amostras coletadas.

C2.6. Equação para determinação da incerteza expandida da massa específica da água:

A incerteza expandida é determinada por:

$$U(\rho_w) = u_c(\rho_w) \cdot k \quad (38)$$

Onde k é o fator de abrangência correspondente ao grau de liberdade efetivo obtido.

C3. Na determinação do Volume

$$\text{Equação básica: } V = \frac{M}{(\rho_w - \rho_a)} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (1 - \alpha(T - 20)) \quad (39)$$

Onde $V = F(M, \rho_w, \rho_a, \rho_p, \alpha, T)$, sendo que:

V é o volume medido em mL;

M é a massa de líquido no recipiente em g;

ρ_w é a massa específica do líquido a temperatura de calibração em g/mL;

ρ_a é a massa específica do ar na temperatura de calibração em g/mL;

ρ_p é a massa específica do peso de referência utilizado na balança a temperatura de referência em g/mL;

α é o coeficiente de dilatação volumétrica do recipiente em $^{\circ}\text{C}^{-1}$;

T é a temperatura de calibração do líquido em $^{\circ}\text{C}$.

$M, \rho_w, \rho_a, \rho_p, \alpha, T$ são as grandezas de entrada enquanto que V corresponde a grandeza calculada(saída).

Outro fator que contribui para a incerteza é a repetitividade do técnico (aleatória).

C3.1. Determinação dos coeficientes de sensibilidade:

$$\bullet \quad C_1 = \frac{\partial V}{\partial M} = \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (1 - \alpha(T - 20)) \quad (40)$$

$$\bullet \quad C_2 = \frac{\partial V}{\partial \rho_w} = -\frac{M}{(\rho_w - \rho_a)^2} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (1 - \alpha(T - 20)) \quad (41)$$

$$\bullet \quad C_3 = \frac{\partial V}{\partial \rho_a} = \frac{M}{(\rho_w - \rho_a)^2} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (1 - \alpha(T - 20)) - \left(\frac{1}{\rho_p}\right) \cdot \frac{M}{(\rho_w - \rho_a)} \cdot (1 - \alpha(T - 20)) \quad (42)$$

$$\bullet \quad C_4 = \frac{\partial V}{\partial \rho_p} = \left(\frac{\rho_a}{\rho_p^2}\right) \cdot \frac{M}{(\rho_w - \rho_a)} \cdot (1 - \alpha(T - 20)) \quad (43)$$

$$\bullet \quad C_5 = \frac{\partial V}{\partial \alpha} = -\frac{M}{(\rho_w - \rho_a)} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (T - 20) \quad (44)$$

$$\bullet \quad C_6 = \frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{M}{(\rho_w - \rho_a)} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot \alpha \quad (45)$$

$$\bullet \quad C_7 = \frac{\partial V}{\partial V} = 1 \text{ (aleatório)} \quad (46)$$

C3.2. Incerteza padrão:

$$\bullet \quad u(M) = \sqrt{\left(\frac{U(M)}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_M}{2 \cdot k}\right)^2 + \left(\frac{m_P}{k}\right)^2} \quad (47)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado da balança e $U(M)$ é a incerteza relativa ao certificado da balança.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_M é o valor de uma divisão da balança.

Para a terceira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e m_P é a massa perdida para o cálculo da evaporação (ver o item 11.7.1).

$$\bullet \quad u(\rho_w) = \frac{U(\rho_w)}{k} \quad (48)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição que dependerá do cálculo do $U(\rho_w)$ (equação 38). Sendo o k determinado pelo grau de liberdade efetivo do mesmo.

$$\bullet \quad u(\rho_a) = \frac{U(\rho_a)}{k} \quad (49)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição que dependerá do cálculo do $U(\rho_a)$ (equação 13). Sendo o k determinado pelo grau de liberdade efetivo do mesmo.

$$\bullet \quad u(\rho_p) = \frac{U(\rho_p)}{k} \quad (50)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$. O valor da incerteza expandida do peso de referência é estimado.

$$\bullet \quad u(\alpha) = \frac{U(\alpha)}{k} \quad (51)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição retangular, onde $k = \sqrt{3}$

O valor da incerteza expandida do coeficiente de dilatação volumétrico $U(\alpha)$ do recipiente é obtido de uma referência bibliográfica.

$$\bullet \quad u(T) = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{certif.termometro}}}{k_c}\right)^2 + \left(\frac{d_T}{2 \cdot k}\right)^2} \quad (52)$$

Para a primeira contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição normal, onde k_c é determinado pelo certificado do termômetro.

Para a segunda contribuição desta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo retangular, onde $k = \sqrt{3}$ e d_T é o valor de uma divisão do termômetro.

Nota: No caso de instrumentos analógicos pode ser considerada a segunda contribuição como sendo triangular, onde $k = \sqrt{6}$.

$$\bullet \quad u(S_V) = \frac{S(V)}{\sqrt{n}} \quad (53)$$

Onde $S(V)$ é o desvio padrão referente ao volume calculado e n é número de amostras coletadas. Sendo que:

$$\bullet \quad S(V) = \left[\left(\frac{1}{n-1} \right) \cdot \sum_{j=1}^n (V_j - \bar{V})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (54)$$

Na equação (54) temos que :

• V_j = Volume obtido para cada medições

$$\bullet \quad \bar{V} = \text{Volume médio} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n V_j \quad (55)$$

A equação (53) é válida somente quando todos os valores dos volumes obtidos em cada medição estiverem próximo do valor do volume médio (\bar{V}). Caso contrário utiliza-se a equação abaixo:

$$u(S_V) = S(V) \quad (56)$$

Nota: Como exemplo, no caso de equipamentos automáticos em que o menisco é feito pelo equipamento, automaticamente, considerar a contribuição \sqrt{n} (equação 53) no cálculo da incerteza padrão do desvio. Mas no outro caso em que o menisco é feito pelo operador,

manualmente, não considero a contribuição \sqrt{n} (equação 56) no cálculo da incerteza padrão do desvio.

$$\bullet \quad u(\partial R) = \frac{d_R}{2 \cdot k} \quad (57)$$

Para esta grandeza de entrada considera-se uma distribuição do tipo triangular, onde $k = \sqrt{6}$ e d_R é o valor de uma divisão do instrumento a ser calibrado.

Nota: Está contribuição só deverá ser considerada no caso de vidrarias de laboratório graduadas.

C3.3. Contribuição para Incerteza:

$$\bullet \quad u_1(V) = C_1 \cdot u(M) \quad (58)$$

$$\bullet \quad u_2(V) = C_2 \cdot u(\rho_w) \quad (59)$$

$$\bullet \quad u_3(V) = C_3 \cdot u(\rho_a) \quad (60)$$

$$\bullet \quad u_4(V) = C_4 \cdot u(\rho_p) \quad (61)$$

$$\bullet \quad u_5(V) = C_5 \cdot u(\alpha) \quad (62)$$

$$\bullet \quad u_6(V) = C_6 \cdot u(T) \quad (63)$$

$$\bullet \quad u_7(V) = C_7 \cdot u(S_v) \quad (64)$$

$$\bullet \quad u_8(V) = C_7 \cdot u(\partial R) \quad (65)$$

Sendo que $u_1(V), u_2(V), u_3(V), u_4(V), u_5(V), u_6(V), u_7(V), u_8(V)$ correspondem os termos de contribuição para incerteza.

C3.4. Equação para determinação da incerteza combinada do volume:

$$u_c(V) = (u_1(V)^2 + u_2(V)^2 + u_3(V)^2 + u_4(V)^2 + u_5(V)^2 + u_6(V)^2 + u_7(V)^2 + u_8(V)^2)^{1/2} \quad (66)$$

onde: $u_c(V)$ é a incerteza combinada.

C3.5. Cálculo do v_{eff} :

O grau de liberdade efetiva de V , $v_{eff}(V)$, é dada pela equação, que pode ser descrito da seguinte forma:

$$v_{eff}(V) = \frac{u_c^4(V)}{\frac{u_1^4(V)}{v_1} + \frac{u_2^4(V)}{v_2} + \frac{u_3^4(V)}{v_3} + \frac{u_4^4(V)}{v_4} + \frac{u_5^4(V)}{v_5} + \frac{u_6^4(V)}{v_6} + \frac{u_7^4(V)}{v_7} + \frac{u_8^4(V)}{v_8}} \quad (67)$$

Onde: v_i são os graus de liberdade para cada componente de incerteza padrão, dependendo dos fatores de abrangência (k_i).

Nota: $v_7 = n - 1$, sendo n = número de amostras coletadas.

C3.6. Equação para determinação da incerteza expandida do volume:

A incerteza expandida é determinada por:

$$U(V) = u_c(V) \cdot k \quad (68)$$

Onde: k é o fator de abrangência correspondente ao grau de liberdade efetivo obtido.