



Coordenação-Geral de Acreditação

ORIENTAÇÃO PARA A ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS NA ÁREA DE VOLUME

Documento de caráter orientativo

DOQ-CGCRE-027

Revisão 03 – MARÇO/2024



SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Campo de aplicação
- 3 Responsabilidade
- 4 Histórico da revisão
- 5 Documentos de referência
- 6 Documentos complementares
- 7 Siglas
- 8 Terminologia e definições
- 9 Considerações gerais
- 10 Critérios específicos
- 11 Condições ambientais
- 12 Instrumentos/equipamentos necessários para calibração
- 13 Fatores que afetam a calibração
- 14 Preparo para calibração
- 15 Método de calibração
- 16 Apresentação dos resultados
- 17 Capacidade de medição e calibração
- 18 Incerteza de medição
- 19 Periodicidade entre calibrações
- 20 Checagem intermediária dos equipamentos
- 21 Parte significativa do escopo
- 22 Precauções para calibração de vidraria a transferir
- 23 Precauções com o termômetro
- 24 Requisitos mínimos no certificado de calibração
- 25 Erro máximo admissível
- Anexo A – Método recomendado para a limpeza de vidrarias de laboratório
- Anexo B – Cálculo do volume
- Anexo C – Cálculo da incerteza do volume
- Anexo D – Requisitos para calibração de 0,1 µL a 1 µL
- Anexo E – Determinação da densidade da água pela equação de Tanaka

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 aplica-se 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 HISTÓRICO DA REVISÃO

Revisão	Data	Itens revisados
3	Mar/2024	<ul style="list-style-type: none">▪ Inclusão do Anexo D com os critérios para o serviço de calibração de microvolume de 0,1 µL a 1 µL;▪ Inclusão do Anexo E com os critérios para utilização da Equação de Tanaka para o cálculo do valor da massa específica da água; e▪ Revisão geral do Documento.

5 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

A Importância de Utilizar Vidrarias de Laboratórios Normalizadas	Lima LS - Enqualab 2005 – SP
ABNT NBR ISO/IEC 17025	Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração.
Erros Encontrados na Utilização Inadequada de Pipetas	Lima LS - Metrosul 2004 – PR.
ISO 1675	Plastics – Liquid Resins – Determination of Density by the Pyknometer Method
ISO 4787	Laboratory Glass and Plastic Ware – Volumetric Instruments – Methods for Testing of Capacity and for Use
ISO 8655-6	Piston-operated Volumetric Apparatus – Part 6: Gravimetric Reference Measurement Procedure for the Determination of Volume
ISO/TR 20461	Determination of Uncertainty for Volume Measurements of Piston-Operated Volumetric Apparatus Using a Gravimetric Method
Nit-Dicla-021	Expressão da Incerteza de Medição por Laboratórios de Calibração
Portaria Inmetro nº 157/22	Regulamentação Metrológica relativa aos instrumentos de pesagem
Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports	M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell - Metrologia, 2001, 38, 301-309
Review: Solid and liquid density determination	F Spieweck; H. Bettin, Tm-Technisches Messen 59(1992) 7/8

6 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

EA-4/02	Evaluation of the Uncertainty of Measurement in calibration
EURAMET/cg-19 versão 03:2018	Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration
ISO GUM	Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição
Nit-Dicla-012	Relação Padronizada de Serviços Acreditados para Laboratórios de Calibração.
VIM 2012 1ª Edição Luso - Brasileira	Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados



7 SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Cgcre	Coordenação Geral de Acreditação
CIPM	Comitê Internacional de Pesos e Medidas
CMC	Capacidade de Medição e Calibração
Dicla	Divisão de Acreditação de Laboratórios
EA	<i>European co-operation for Accreditation (Cooperação Europeia para Acreditação)</i>
EP	Ensaio de Proficiência
IEC	<i>Internacional Electrotechnical Commission (Comissão Eletrotécnica Internacional)</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization (Organização Internacional para Normalização)</i>
MRC	Material de Referência Certificado
NBR	Norma Brasileira
SI	Sistema Internacional
TLV	Termômetros líquidos de vidro
VIM	Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia

8 TERMINOLOGIA E DEFINIÇÕES

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

8.1 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.

8.1.1 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.

Nota 1 - 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.

Nota 2 - 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.

8.1.2 Unidade de massa específica

A unidade de massa específica do S.I. utilizada será o kg/m³ ou seus múltiplos ou submúltiplos. Geralmente utilizamos o g/cm³ ou g/ml, como é mais conhecido.

8.2 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.



8.3 Temperatura de referência

A temperatura de referência da água para calibração de material volumétrico (conter ou transferir) é de 20 °C.

Outros valores de temperatura de referência, solicitados pelo cliente, podem estar entre 20 °C e 27 °C, desde que seja demonstrada a rastreabilidade dos equipamentos de medição de temperatura e densidade utilizados nas calibrações com as devidas correções.

8.4 Menisco

Interface entre o ar e o líquido a ser medido.

8.5 Tempo de escoamento

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

8.6 Densidade (massa específica)

Densidade é a relação existente entre a massa e o volume de um material, a uma dada pressão e temperatura. No SI (Sistema Internacional de Unidades), a unidade de **densidade** é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3).

8.7 Instrumento

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

8.8 Equipamento

Dispositivos que em conjunto são utilizados para realizar uma medição.

8.9 Instrumentos de medição estática de volume

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

8.9.1 Instrumentos definidos na NIT-Dicla-012

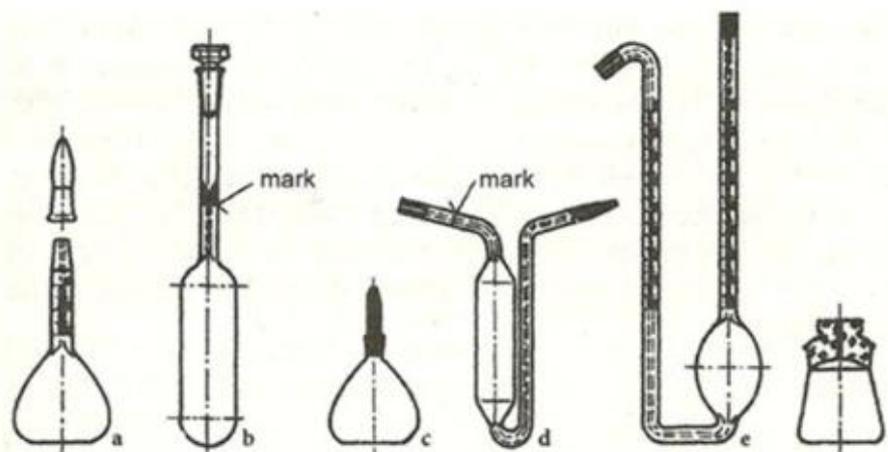
8.9.1.1 Vidraria de Laboratório (2307)

Exemplos: provetas, balões volumétricos, pipetas graduadas, pipetas volumétricas, buretas graduadas, cilindros volumétricos, tubo de centrifuga, picnômetros metálicos etc.

8.9.1.2 Picnômetro de Vidro (2277) (Figura 1)

- a) Reischauer
 - b) Bingham
 - c) Gay-Lussac
 - d) Sprengel
 - e) Lipkin
 - f) Hubbard
-

Figura 1 – Picnômetros de vidro



8.9.1.3 Butirômetro (2278)

8.9.1.4 Microvolume

Exemplos: micropipeta, microseringa, repipetadores (2466)

8.9.1.5 Seringa

Exemplos: seringa pneumática, separador gás-óleo (2330)

8.9.1.6 Dispensadores

Exemplos: dispenser, buretas digitais, dosimatos (2467)

8.9.1.7 Titulador

Exemplos: Karl Fisher; tituladores automáticos (2331)

8.9.1.8 Buretas especiais

Exemplos: Bureta de filme de sabão (Bolhômetro), bureta para CO₂ (2468)

8.10 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.

8.11 Resolução

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



8.12 Capacidade de medição e calibração (CMC)

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.

8.13 Repetibilidade

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.

8.14 Evaporação

Processo físico que consiste na passagem lenta e gradual de um estado líquido para um estado de vapor.

8.15 Taxa de evaporação

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

8.16 Frasco de Pesagem

Recipiente utilizado para conter a água transferida de 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.

9 CONSIDERAÇÕES GERAIS

9.1 Este documento é resultado do trabalho da Comissão Técnica de Volume. 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.

9.2 Cabe ao avaliador 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 deles.

9.3 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.

10 CRITÉRIOS ESPECÍFICOS

10.1 Este documento abrange todos os instrumentos/equipamentos com capacidade entre os limites de 0,1 µL e 20 L.



10.2 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.

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

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

10.5 Número de pontos e faixas a serem calibrados

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

10.5.2 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 10.5.1. Em geral, é recomendável incluir os pontos de medição sugeridos pelo fabricante do instrumento em seu manual de instruções.

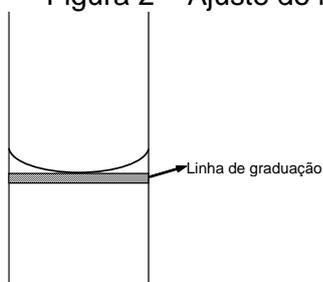
10.5.3 É recomendável que os pontos e as faixas a serem calibrados sejam estabelecidos levando-se em conta peculiaridades específicas, tais como as características construtivas do instrumento sob calibração e as necessidades dos clientes (calibração total, parcial, concentrada em certa faixa etc.). Tais peculiaridades podem implicar exceção às indicações mínimas previstas no item 10.5.1.

10.6 Ajustes do menisco

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

10.6.2 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 2).

Figura 2 – Ajuste do menisco



Nota 1 - 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 vidraria de laboratório na altura do menisco são opções para auxiliar a leitura do menisco.

Nota 2 - Em vidrarias de laboratório que possuem a faixa azul, a leitura deverá ser feita utilizando-a sempre que praticável.



Nota 3 - No caso de buretas 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.

10.7 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 vidraria de laboratório.

10.8 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, 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 CONDIÇÕES AMBIENTAIS

11.1 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 ± 1) °C com variação durante a calibração de 1 °C e umidade relativa do ar de 45 % a 80 %.

11.2 Para o serviço de microvolume, recomenda-se que as calibrações sejam realizadas a uma temperatura ambiente de (20 ± 1) °C com variação durante a calibração de 0,5 °C e umidade relativa do ar de 45 % a 80 %.

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

11.4 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.

11.5 O laboratório deve definir o meio como será demonstrado que ele 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.

12 INSTRUMENTOS/EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS PARA CALIBRAÇÃO

12.1 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.



Recomendam-se as seguintes resoluções máximas das balanças por faixa de volume, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Resoluções máximas das balanças por faixa de volume

FAIXA DE MEDIÇÃO	RESOLUÇÃO
De 0,1 μ L a 1 μ L	0,001 mg
De 1 μ L a 10 μ L	0,01 mg
De 10 μ L a 0,1 mL	0,1 mg
De 0,1 mL a 100 mL	1 mg
De 100 mL a 5 L	10 mg
De 5 L a 20 L	100 mg

12.2 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:

- a) termômetro para medir a temperatura da água - 0,1 °C
- b) termômetro para medir a temperatura do ar - 0,5 °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.

12.3 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.

12.4 Higrômetro

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

Os higrômetros mecânicos/analógicos são adequados para este fim.

12.5 Líquido de calibração

Deve ser utilizada água destilada e/ou deionizada e/ou ultra purificada, cuja densidade deve ser determinada. Ou de algum outro processo de purificação que garanta a estabilidade da densidade da água.

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

12.6 Medidor da densidade de água

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



Recomenda-se, quando da utilização de picnômetro que seus volumes sejam de 50 mL ou 100 mL, sendo do tipo Gay-Lussac, para medição da densidade da água.

O laboratório poderá optar em utilizar a equação de Tanaka para determinação da densidade da água desde que atenda as orientações do anexo E.

12.7 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.

12.8 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.

12.9 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 ela se dará de forma acumulativa em um mesmo recipiente.

Os recipientes utilizados para os microvolumes abaixo de 50 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.

12.10 Lupa

Instrumento auxiliar de leitura do menisco.

13 FATORES QUE AFETAM A CALIBRAÇÃO

13.1 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.

13.2 Temperatura

13.2.1 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.

13.2.2 Temperatura da água

A temperatura da água usada para calibração da vidraria de laboratório não deve variar mais que 0,5 °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 0,5 °C.

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

13.3 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 3), em vez de formar com o ângulo uma curva tangencial (Figura 4);

Figura 3 - Molhamento incompleto da superfície do vidro - a superfície do líquido encontra o vidro em um certo ângulo

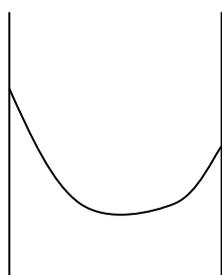
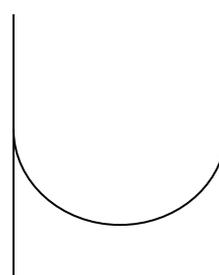
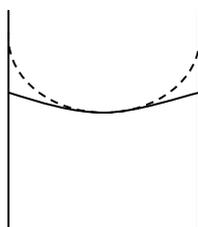


Figura 4 - Molhamento da superfície do vidro - curva tangencial



b) Raio de curvatura aumentado, devido à redução da tensão superficial causada pela contaminação da superfície do líquido (Figura 5).

Figura 5 - Raio de curvatura aumentado



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.



13.4 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.

13.5 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 vidraria 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.

13.6 Evaporação

Cuidados na medição devem ser tomados para minimizar a influência da evaporação (sistema de saturação do ar, frascos de pesagem fechados, tempo de duração na pesagem curta). No caso dos micro volumes (abaixo de 50 μL), a taxa de evaporação deve ser determinada.

13.6.1 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.

13.7 Além dos fatores acima, devemos tomar cuidado quanto a:

- a) formação de bolhas de ar;
- b) nivelamento da vidraria de laboratório;
- c) centralização no prato da balança;
- d) manipulação com luvas; e
- e) molhar a vidraria de laboratório acima do traço de marcação.



14 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 possuam uma identificação unívoca**.

15 MÉTODO DE CALIBRAÇÃO

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

15.2 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 densidade da água, utilizando as metodologias definidas em 12.6;
- c)** deve-se pesar a vidraria de laboratório vazia numa balança para determinar 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 à temperatura de referência, 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 pesar a mesma cheia;
- d)** em seguida, retirar uma pequena quantidade de água, medir a temperatura da água e tornar a formar um novo menisco. Este procedimento se repetirá tantas vezes quantas forem desejadas para a nossa determinação; e
- e)** as temperaturas da água devem ser medidas no mínimo no início, no meio e no final das determinações.

Nota – Pode utilizar a tara da balança com a massa da vidraria de laboratório vazia e anotar somente o valor da vidraria de laboratório após o menisco ou anotar o valor da massa da vidraria de laboratório vazia e da vidraria de laboratório após o menisco tantas vezes quantas forem desejadas para a nossa determinação.

15.3 Para transferir

15.3.1 A metodologia é a mesma do item 15.2, 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:

- a)** 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; e
- b)** 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 pesagem, pelo método acumulativo ou não. Nos dois casos, deve-se ter uma preocupação com a secagem dos frascos de pesagem entre as medições, de modo a evitar a eletrostática e aquecimento deles.



15.3.2 Instrumentos operados por pistão

Para instrumentos operados por pistão na faixa inferior a 0,05 mL, deverá ser considerada no cálculo do volume a massa da água evaporada. A temperatura do ambiente, dispositivo e a da água deverão ser muito próximas à temperatura de referência utilizada.

15.4 Repetições

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

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

15.5 Calibração de picnômetros

Alguns fatores que impactam no resultado de calibração de picnômetros:

- a) limpeza do picnômetro;
- b) aclimatização do picnômetro na pesagem vazio dentro da capela da balança;
- c) posicionamento da tampa;
- d) secagem do picnômetro;
- e) colocação com leve pressão manual; e
- f) retirada do excesso de líquido superior logo depois de tampar o picnômetro.

É recomendável que o laboratório resfrie o picnômetro a fim de evitar a perda de líquidos.

16 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Nos casos de os 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.

O laboratório ao apresentar erro ou correção ou tendência deverá definir como foi obtido o valor.

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

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

17 CAPACIDADE DE MEDIÇÃO E CALIBRAÇÃO

No âmbito da EA, a capacidade de medição e calibração (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 da sua acreditação, quando efetuam calibrações mais ou menos rotineiras de padrões de medição próximos do ideal.

A capacidade de medição e calibração 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 capacidade de medição e calibração 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.

18 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 influência da massa evaporada no cálculo da incerteza, o mesmo deverá ser comprovado.

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

"O valor numérico da incerteza expandida deve ser apresentado com no máximo dois algarismos significativos. O valor numérico do resultado da medição, em sua forma final, deve ser arredondado para o último algarismo significativo do valor da incerteza expandida, atribuída ao resultado da medição. Para o processo de arredondamento, as regras usuais de arredondamento de números devem ser utilizadas aplicando-se as orientações estabelecidas na seção 7 do ISO GUM."

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

É facultativo o arredondamento da incerteza ser realizada sempre para cima. Podendo ser utilizada a seguinte regra: se o arredondamento diminuir o valor numérico da incerteza de medição em mais de 5 %, o arredondamento deve ser feito para cima.

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

- a) massa da água;
 - b) massa específica da água;
 - c) massa específica do ar;
 - d) massa específica do peso;
 - e) temperatura da água;
 - f) repetitividade;
 - g) resolução dos padrões;
 - h) resolução do instrumento a calibrar (quando aplicável);
 - i) coeficiente de expansão térmica volumétrica;
 - j) influência do menisco (quando aplicável); e
 - k) massa evaporada (quando aplicável).
-



19 PERIODICIDADE ENTRE CALIBRAÇÕES

Todo instrumento necessita de uma periodicidade para a sua calibração, mesmo que ela 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):

- a) balança - 1 ano;
- b) barômetro - 2 anos;
- c) termohigrômetro/higrômetro - 2 anos;
- d) termômetro TLV - 2 anos;
- e) termômetro digital - 1 ano;
- f) peso-padrão - 3 anos; e
- g) picnômetro - 3 anos.

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

A periodicidade de calibração dos instrumentos de medição estática de volume depende das suas características, do tipo e da frequência do seu uso e da experiência de calibrações anteriores. A utilização de substâncias agressivas e/ou temperaturas elevadas podem afetar negativamente as características metrológicas do instrumento. Quanto mais elevada for a temperatura a que o instrumento for sujeito, mais importante se torna que o aquecimento e o arrefecimento sejam graduais e não bruscos, e que se encurtem os intervalos de calibração.

Recomenda-se que os instrumentos com êmbolo tenham uma periodicidade de calibração de 1 ano e os instrumentos sem êmbolo de 3 anos ou 5 anos.

20 CHECAGEM INTERMEDIÁRIA DOS EQUIPAMENTOS

Como este documento abrange os serviços de vidraria de laboratório, picnômetro de vidro, microvolume, seringa, dispensadores, titulador e buretas especiais pelo método gravimétrico, abaixo segue a relação dos equipamentos mínimos para os quais há a necessidade da realização da checagem intermediária:

- a) balança;
- b) termômetro utilizado para temperatura da água; e
- c) determinação da massa específica da água

21 PARTE SIGNIFICATIVA DO ESCOPO

Com o objetivo de orientar na definição das partes significativas do escopo para fins de elaboração do plano de participação em atividade de EP, levando em consideração as técnicas analíticas, faixa de medição e incerteza de medição, abaixo a relação dos possíveis agrupamentos:

- a) vidraria de laboratório a conter;
- b) vidraria de laboratório a transferir, seringa, buretas especiais;
- c) picnômetro de vidro;
- d) microvolume; e
- e) dispensadores, titulador.



Nota - Pode ser que haja a necessidade de um agrupamento maior por questões de faixa de medição.

22 PRECAUÇÕES PARA CALIBRAÇÃO DE VIDRARIA A TRANSFERIR

As vidrarias de transferir graduadas e dispensadores e outros artefatos de transferir graduados devem ser calibrados com medições independentes entre pontos, ou seja cada medição deve ser independente de outra medição. Exemplo: para calibração de uma bureta deve ser realizado o menisco no zero e depois o menisco no ponto de calibração, para realizar a próxima medição de ser realizado o menisco no zero novamente e depois no ponto de medição. Sempre voltando o zero ou com o recipiente do item de calibração cheio (para o caso da bureta digital). Não sendo permitida a medição no primeiro ponto e com o mesmo escoamento a medição no segundo ponto.

23 PRECAUÇÕES COM O TERMÔMETRO

Os termômetros utilizados para a determinação da temperatura do líquido (água) são calibrados com uma profundidade de imersão e podem estar sendo utilizados com menos profundidade do que foi calibrado podendo gerar um erro na medição da temperatura.

Preocupação com o momento que determina a temperatura do líquido (água).

24 REQUISITOS MÍNIMOS NO CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

No certificado de calibração dos instrumentos de medição estática de volume, entre outros requisitos, devem constar:

- a) o valor da massa específica da água na temperatura de referência;
- b) a repetibilidade das medições;
- c) o valor dos graus de liberdade efetivos; e
- d) uma identificação apropriada do método.

Cabe esclarecer que para identificar o método de calibração utilizado, deve ser citado o número da norma com o respectivo ano de emissão, ou documento, se este for de conhecimento público. Em outros casos, tais como o uso de procedimentos internos, deve ser incluída a descrição resumida da metodologia utilizada.

25 ERRO MÁXIMO ADMISSÍVEL

Conforme o VIM, o erro máximo admissível é o valor extremo do erro de medição, com respeito a um valor de referência conhecido, admitido por especificações ou regulamentos para uma dada medição, instrumento de medição ou sistema de medição. Assim o erro máximo admissível definido em uma norma não deve ser confundido com a incerteza de medição. Realizando uma análise da soma da incerteza de medição com o erro de medição e comparando com o erro máximo admissível, você pode estar julgando um falso negativo, considerando como não aprovado, um instrumento que pode ser aprovado.

**ANEXO A - MÉTODO RECOMENDADO PARA A LIMPEZA DE VIDRARIAS DE LABORATÓRIO**

A-1 As impurezas soltas e evidentes são removidas mecanicamente das 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.

A-2 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.

A-3 Se as paredes não estiverem suficientemente limpas após o tratamento anteriormente descrito, pode ser utilizado outro tipo de produto de limpeza.

A-4 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.

Nota 1 - 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.

Nota 2 - Como precaução, recomenda-se não secar vidraria de laboratório à temperatura acima de 50 °C.

/ANEXO B



ANEXO B - CÁLCULO DO VOLUME

B-1 Cálculo geral

B-1.1 A equação simplificada da fórmula do CIPM para o cálculo da massa específica do ar, nas seguintes condições de pressão atmosférica entre 600 hPa e 1100 hPa, temperatura entre 15 °C e 27 °C e umidade relativa entre 20 %ur e 80 %ur, é:

$$\rho_a = \frac{0,34848.P - 0,009.U.e^{0,061.T}}{T + 273,15}$$

$$\rho_a = \frac{0,34848.P - 0,009.U.e^{0,061.T}}{T + 273,15} \rho_a = \rho_a = \frac{k_1 P - U k_2 (k_2 T - k_3)}{k_4 + T} \rho_a =$$

Onde:

- ρ_a é a massa específica do ar, em kg/m³;
- P é a pressão atmosférica, em hPa;
- T é a temperatura do ar, em °C;
- U é a umidade relativa do ar, em %;

Pode-se utilizar alternativamente equação descrita no trabalho de Spieweck, nas seguintes condições de pressão atmosférica entre 940 hPa e 1080 hPa, temperatura entre 18 °C e 30 °C.

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

Onde:

- ρ_a é a massa específica do ar, em kg/m³;
- P é a pressão atmosférica, em hPa;
- T é a temperatura do ar, em °C;
- U é a umidade relativa do ar, em %;
- $k_1 = (0,34844) \text{ °C.kg/(m}^3 \cdot \text{hPa)}$;
- $k_2 = (0,00252) \text{ kg/m}^3$;
- $k_3 = (0,020582) \text{ °C.kg/m}^3$;
- $k_4 = (273,15) \text{ °C}$.

B-1.2 A equação geral para o cálculo da massa específica da água utilizando o picnômetro, é:

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

Onde:

- ρ_w é massa específica do líquido em medição (água) em g/mL;
- M_c é a massa do picnômetro cheio com o líquido em medição, em g;
- M_v é a massa do picnômetro vazio e seco, em g;
- $M = M_c - M_v$, onde M é massa de líquido no picnômetro, em g;
- V é o volume do picnômetro à temperatura de referência, em mL;
- α é o coeficiente de dilatação volumétrica do material que é confeccionado o picnômetro, em °C⁻¹.
- T é a temperatura do líquido em medição, em °C;



T_R 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;

B-1.3 A equação geral para o cálculo de volume, na temperatura de referência (V), a partir da massa de água contida ou transferida, é:

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

Onde:

V é o volume na temperatura de referência, 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;

M_{evap} é a massa evaporada determinada pelo laboratório para calibração de volumes inferiores a 50 mL, em g;

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

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

ρ_w é a massa específica do líquido à temperatura de calibração, 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 2);

T é a temperatura de calibração do líquido usada na calibração, em °C;

Tr é a temperatura de referência, em °C

Nota 1 - Os valores de M_v e M_c referem-se às indicações da balança corrigidas de acordo com o certificado de calibração.

Nota 2 - No uso da tara não temos os termos M_v e M_c , sendo substituídos por M que é a massa de líquido.

Nota 3 - A maior fonte de erros experimentais associados à determinação do volume ocorre no ajuste do menisco, que depende do cuidado do operador.

Tabela 2 - Coeficiente volumétrico de expansão térmica (α)

Material	Coeficiente volumétrico de expansão térmica (°C ⁻¹ x 10 ⁶)(α)
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

C-1 Análise da incerteza da massa específica do ar

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 kg/m³;
- P é a pressão atmosférica, em hPa;
- T é a temperatura do ar, em °C;
- U é a umidade relativa do ar, em %;
- $k_1 = (0,34844) \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{hPa})$;
- $k_2 = (0,00252) \text{ kg}/\text{m}^3$;
- $k_3 = (0,020582) \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg}/\text{m}^3$;
- $k_4 = (273,15) \text{ } ^\circ\text{C}$.

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

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

C-1.1 Coeficiente de sensibilidades

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

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

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

C-1.2 Incerteza padrão pressão atmosférica

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

C-1.2.1 Incerteza do barômetro

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

C-1.2.2 Incerteza da resolução 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.



C-1.3 Incerteza padrão umidade relativa

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

C-1.3.1 Incerteza do higrômetro

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

C-1.3.2 Incerteza da resolução do higrômetro

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.

C-1.4 Incerteza padrão temperatura ambiente

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

C-1.4.1 Incerteza do termômetro ambiente

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

C-1.4.2 Incerteza da resolução do termômetro ambiente

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.

C-1.5 Contribuição para incerteza:

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

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

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

C-1.6 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.



C-1.7 Cálculo do v_{eff} :

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

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

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

C-1.8 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.

C-2 Análise da incerteza da massa específica do líquido - picnômetro de vidro

Equação básica:

$$\rho_w = \frac{M_c - M_v}{V \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_R))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) + \rho_a \quad (14)$$

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

ρ_w é a massa específica do líquido em medição (água) em g/mL;

M_c é a massa do picnômetro cheio com o líquido em medição, em g;

M_v é a massa do picnômetro vazio e seco, em g;

$M = M_c - M_v$, onde M é massa de líquido no picnômetro, em g;

V é o volume do picnômetro à temperatura de referência, em mL;

α é o coeficiente de dilatação volumétrica do material que é confeccionado o picnômetro, em $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

T é a temperatura do líquido em medição, em $^{\circ}\text{C}$;

T_R é a temperatura de referência, em $^{\circ}\text{C}$

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

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

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

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

C-2.1 Coeficientes de sensibilidade

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



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

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

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

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

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

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

C-2.2 Incerteza de medição nas medições de massa:

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

C-2.2.1 Incerteza da balança

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.

C-2.2.2 Incerteza da resolução 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.

C-2.3 Incerteza do picnômetro

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

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

C-2.4 Incerteza da densidade do ar

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

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 dele.



C-2.4 Incerteza da densidade dos pesos

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

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.

C-2.5 Incerteza da temperatura

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

C-2.5.1 Incerteza do termômetro

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

C-2.5.2 Incerteza da resolução 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.

C-2.6 Incerteza do coeficiente de dilatação volumétrica

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

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.

C-2.7 Incerteza da repetibilidade na determinação da densidade da água

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

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

C-2.8 Contribuição para incerteza

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

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

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

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

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



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

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

C-2.9 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.

C-2.10 Cálculo do v_{eff} :

O grau de liberdade efetiva de ρ_w , $v_{eff}(\rho_w)$ é dado pela equação que pode ser descrita 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.

C-2.11 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.

C-3 Na determinação do volume

Equação básica:

$$V = (M_c - M_v - M_{evap}) \cdot \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a}\right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) \cdot (1 - \alpha \cdot (T - T_R)) \quad (39)$$

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

V é o volume na temperatura de referência, 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;

M_{evap} é a massa evaporada determinada pelo laboratório para calibração de volumes inferiores a 50 mL, em g;

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

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

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



α é o coeficiente volumétrico de expansão térmica do material do qual é feita a vidraria de laboratório, em $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (ver Tabela 1);

T é a temperatura de calibração do líquido usada na calibração, em $^{\circ}\text{C}$;

T_r é a temperatura de referência, em $^{\circ}\text{C}$

M , ρ_w , ρ_a , ρ_p , α , T são as grandezas de entrada. Enquanto V corresponde à grandeza calculada (saída).

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

C-3.1 Determinação dos coeficientes de sensibilidade

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

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

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

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

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

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

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

C-3.2 Incerteza de medição nas medições de massa

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

C-3.2.1.1 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.

C-3.2.1.2 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.

C-3.2.1.3 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 13.6.1).



C-3.2.2 Incerteza da densidade da água

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

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 dele.

C-3.2.3 Incerteza da densidade do ar

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

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 dele.

C-3.2.4 Incerteza da densidade dos pesos utilizados para calibração da balança

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

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.

C-3.2.5 Incerteza do coeficiente de dilatação volumétrica

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

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.

C-3.2.6 Incerteza da temperatura

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

C-3.2.6.1 Incerteza do termômetro

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

C-3.2.6.2 Incerteza da resolução 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.



C-3.2.7 Incerteza da repetibilidade

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

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 medição

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

A equação (53) é utilizada quando for informado o desvio padrão por ponto e deve ser inserida a declaração que a incerteza de medição apresentada nos resultados refere-se à incerteza da média de “n” medições.

O laboratório pode optar em determinar a incerteza da repetibilidade utilizando a equação abaixo:

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

C-3.2.8 Incerteza da resolução

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

Para esta grandeza de entrada, considera-se uma distribuição do tipo triangular, onde $k = \sqrt{3}$. e d_R é o valor de uma divisão do instrumento a ser calibrado.

Nota - Esta contribuição deverá ser considerada para instrumentos digitais. Para instrumentos analógicos, quando for possível posicionar entre traços para todos os instrumentos graduados.

Entende-se que o instrumento com posicionamento entre traços é desprovido de catraca, ou seja, é possível posicionar entre pontos da menor indicação perceptível.

No caso de vidrarias de laboratório deve ser considerado o efeito do menisco.

C-3.2.9 Incerteza devido ao efeito do menisco

O efeito do menisco a ser considerado é a semi amplitude das medições.

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

$$u(\delta_{\text{menisco}}) = \text{semi amplitude} / k \quad u(\partial R) = \frac{d_R}{2 \cdot k} \quad u(\partial \text{Menisco}) = \frac{\text{amplitude}}{2 \cdot k} \quad \frac{d_R}{2 \cdot k} \quad (58)$$



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

Nota - O laboratório poderá considerar esta estimativa utilizando meios ópticos para determinação do diâmetro do gargalo e espessura do traço para realizar a estimativa da incerteza de medição;

C-3.3 Contribuição para incerteza

$$\bullet \quad u_1(V) = C_1 \cdot u(M) \quad (59)$$

$$\bullet \quad u_2(V) = C_2 \cdot u(\rho_w) \quad (60)$$

$$\bullet \quad u_3(V) = C_3 \cdot u(\rho_a) \quad (61)$$

$$\bullet \quad u_4(V) = C_4 \cdot u(\rho_p) \quad (62)$$

$$\bullet \quad u_5(V) = C_5 \cdot u(\alpha) \quad (63)$$

$$\bullet \quad u_6(V) = C_6 \cdot u(T) \quad (64)$$

$$\bullet \quad u_7(V) = C_7 \cdot u(S_v) \quad (65)$$

$$\bullet \quad u_8(V) = C_7 \cdot u(\partial R) \quad (66)$$

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 aos termos de contribuição para incerteza.

C-3.4 Equação para determinação da incerteza combinada do volume

$$u_c(V) = (u_1(V)^2 + u_2(V)^2 + u_3(V)^2 + u_4(V)^2 + u_5(V)^2 + u_6(V)^2 + u_7(V)^2 + u_8(V)^2)^{1/2} \quad (67)$$

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

C-3.5 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:

$$v_{eff}(V) = \frac{u_c^4(V)}{\frac{u_1^4(V)}{v_1} + \frac{u_2^4(V)}{v_2} + \frac{u_3^4(V)}{v_3} + \frac{u_4^4(V)}{v_4} + \frac{u_5^4(V)}{v_5} + \frac{u_6^4(V)}{v_6} + \frac{u_7^4(V)}{v_7} + \frac{u_8^4(V)}{v_8}} \quad (68)$$

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.

C-3.6 Equação para determinação da incerteza expandida do volume

A incerteza expandida é determinada por:

$$U(V) = u_c(V) \cdot k \quad (69)$$

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



ANEXO D - REQUISITOS PARA CALIBRAÇÃO DE 0,1 µL a 1 µL

D-1 Objetivo do anexo

Definição dos critérios mínimos para harmonização da acreditação no serviço de calibração de microvolume abaixo de 1 µL. Para tal, são detalhados abaixo 10 critérios/definições.

D-2 Instrumento de pesagem

O serviço de calibração deve ser realizado utilizando um instrumento de pesagem (balança) com resolução de 0,001 mg (0,000001 g) ou melhor.

A exceção se dá para o instrumento de pesagem de multicanais chamado de instrumento de pesagem de calibração de modo único, utilizado para calibração de pipeta multicanais. Neste caso, pode-se utilizar o instrumento de pesagem com resolução de 0,01 mg (0,00001 g), se a incerteza expandida for menor que ¼ do erro máximo admissível do instrumento.

D-3 Peso mínimo

O laboratório deve demonstrar se o instrumento de pesagem calibrado e utilizado pelo laboratório atende ao peso mínimo, com o objetivo de avaliar se ele é adequado para pesar com precisão.

Adotar um requisito de peso mínimo é uma boa prática de pesagem para garantir que suas amostras sejam pesadas de acordo com seus critérios aceitáveis de precisão.

$$R_{min} = \frac{U(\text{certificado})}{R_{eq}} \quad R_{min} = \frac{U(\text{certificado})}{R_{eq}} \quad R_{min} = \frac{U(\text{certificado})}{R_{eq}} \quad (70)$$

R_{min} – Peso mínimo desejado;

$U(\text{certificado})$ – Incerteza expandida de certificado de calibração do instrumento de pesagem no ponto de pesagem com a carga que o instrumento de pesagem reconhece;

R_{eq} – Tolerância definida para o processo.

O valor do peso mínimo desejado (R_{min}) é o menor valor de volume do escopo, convertido em massa. Como por exemplo, se o menor valor do escopo for 0,5 µL, o valor do peso mínimo será 0,5 mg.

A incerteza do certificado de calibração do instrumento de pesagem no ponto onde é realizada a pesagem ($U(\text{certificado})$), considerando toda a carga de massa que está no instrumento de pesagem no momento da pesagem. Como, por exemplo, se a massa total do conjunto recipiente de pesagem e sistema de evaporação for de 10 g, e a pesagem do peso mínimo for realizado com essa carga inicial de 10 g. No certificado de calibração do instrumento de pesagem, irei buscar o valor da incerteza no ponto de 10 g.

O valor da tolerância definida para o processo (R_{eq}) é o valor de 12 %, para a faixa de volume de 0,1 µL a 1,0 µL, que corresponde a 0,1 mg a 1,0 mg.

D-4 Certificado de calibração do instrumento de pesagem

As calibrações na área de volume são realizadas pelo Método Gravimétrico no qual a carga no instrumento de pesagem indicada é sempre resultante da massa do recipiente para receber o líquido utilizado na calibração (contido ou transferido conforme instrumento de pesagem) e em alguns casos acrescido da massa das sucessivas dispensações do líquido utilizado na calibração.



Assim, os valores adotados para a incerteza de medição são os pontos que representam a carga total que está no instrumento de pesagem no momento da calibração.

Os laboratórios de calibração de volume com escopo abaixo de 1 μL e com certificado de calibração do instrumento de pesagem realizado com o ponto inicial de 1 mg, atendem aos requisitos de rastreabilidade, uma vez que a calibração do volume do item de calibração nunca será realizada num ponto inferior a 1 mg.

D-5 Função auto zero

O laboratório deve utilizar o instrumento de pesagem com a função do auto zero desligada sempre que utilizar a função tara. Com o objetivo de evitar a influência ou variação do auto zero, recomenda-se desativar o autoajuste do instrumento de pesagem, pois em alguns modelos, após o auto ajuste é realizado o auto zero do instrumento de pesagem.

D-6 Calibração do instrumento de pesagem

O laboratório deve utilizar instrumento de pesagem calibrado com pesos E2. Existem vários laboratórios acreditados que atendem essa demanda.

A calibração da balança deve cobrir todos os valores de carga utilizados na balança durante suas calibrações volumétricas.

D-7 Calibração do instrumento de pesagem

O laboratório deve realizar o teste de repetibilidade para monitorar e garantir o desempenho do instrumento de pesagem considerando a variação das condições do laboratório e atendendo aos requisitos para calibração de volume nesta capacidade.

O teste de repetibilidade é realizado com um peso (em 5% da capacidade do instrumento de pesagem ou de 50 % a 100 % da capacidade do instrumento de pesagem) com no mínimo 5 pesagens independentes (recomenda-se utilizar 10 pesagens), e calculado o desvio padrão das medidas.

O valor do desvio padrão das medidas deve atender ao critério de aceitação para esse teste. Este teste deve ser realizado como uma etapa a mais da checagem intermediária do instrumento de pesagem.

O critério de aceitação do desvio padrão, pode ser:

- a)** conforme especificações do fabricante, definidas no manual do instrumento de pesagem. Deve-se utilizar o valor correto, caso use 5 % da capacidade, empregar o valor de 5 % do critério e o mesmo para 100 % da capacidade); e
- b)** conforme o histórico de medições realizadas pelo laboratório. O laboratório deve comprovar as medições do histórico.

D-8 Condições ambientais

Os critérios de condições ambientais e instalação são os mesmos já definidos e acordados para um laboratório de calibração de microvolume e definidos no item 11.

D-9 Taxa de evaporação

O laboratório deve realizar o cálculo da taxa de evaporação (massa perdida) independente de utilizar um sistema para evitar a evaporação do líquido. Esse sistema auxilia, mas não elimina a evaporação.

**D-10 Contribuições para a incerteza de medição**

O laboratório deve utilizar as mesmas contribuições de incerteza de medição utilizadas para área de volume, utilizando o guia EURAMET Calibration Guide No. 19 - Version 3.0 (09/2018) ou em outra bibliografia do assunto:

- a) massa;
- b) temperatura da água e o instrumento de medição;
- c) densidade da água;
- d) densidade do ar;
- e) densidade dos pesos de referência;
- f) coeficiente de expansão térmica do material do instrumento em calibração;
- g) efeito do operador / resolução do instrumento em calibração;
- h) taxa de evaporação;
- i) repetibilidade; e
- j) outras.

/ANEXO E

**ANEXO E – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DA ÁGUA PELA EQUAÇÃO DE TANAKA**

E-1 O líquido normalmente utilizado é a água pura (destilada, bi-destilada ou desionizada) com uma condutividade inferior a 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e escolhida de acordo com o nível de exatidão necessária face à quantidade de água utilizada.

E-2 A determinação da condutividade da água deverá ser feita por condutivímetro ajustado com MRC (material de referência certificado) próximo ao valor da condutividade obtida.

Nota - A condutividade poderá ser diferente de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, desde que o laboratório evidencie que os valores de densidade de água são compatíveis quando considerada a incerteza de medição da densidade da água obtida pelo laboratório por outros meios (picnometria, densímetro digital, pesagem hidrostática, etc.).

E-3 O período determinado pelo laboratório para uso dessa água deve ser estabelecido e adicionalmente deve demonstrar que estes resultados são válidos durante este tempo, por exemplo, através de carta controle.

E-4 É normalmente aceito que a fórmula de Tanaka [71] fornece uma boa base para harmonização:

$$\rho_W = a_5 \left[1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right] \text{ g/mL} \quad (71)$$

Onde:

t = Temperatura da água, em $^{\circ}\text{C}$

$a_1 = -3,983035$ $^{\circ}\text{C}$

$a_2 = 301,797$ $^{\circ}\text{C}$

$a_3 = 522528,9$ ($^{\circ}\text{C}$)²

$a_4 = 69,34881$ $^{\circ}\text{C}$

$a_5 = 0,999972$ g/mL

E-5 A incerteza de medição determinada pelo laboratório quando o laboratório optar pela utilização da equação de Tanaka deverá demonstrar que o resultado obtido é compatível com outros métodos utilizados pelo laboratório como, por exemplo, picnometria, densímetro digital e pesagem hidrostática.

Nota - A utilização da equação de Tanaka para determinação da densidade de água é alternativa para se obter resultados confiáveis da obtenção do valor da densidade de água.

E-6 Convém o avaliador evidenciar e comprovar estes estudos.