



Guia 24

CÁLCULO DA INCERTEZA NA



CALIBRAÇÃO DE MATERIAL



VOLUMÉTRICO



FICHA TÉCNICA

TÍTULO:

Guia RELACRE 24

CÁLCULO DA INCERTEZA NA
CALIBRAÇÃO DE MATERIAL
VOLUMÉTRICO

EDIÇÃO: RELACRE

CAPA: Alda Rosa

ISBN: 978-972-8574-17-8

A presente edição foi elaborada pelo GRUPO DE TRABALHO

da COMISSÃO TÉCNICA RELACRE CTR04 - METROLOGIA

GRUPO DE TRABALHO GT7 - VOLUME

O conteúdo é da responsabilidade dos que colaboraram na sua elaboração.

É intenção da RELACRE proceder à revisão deste documento sempre que se revele oportuno.

Na elaboração da presente edição colaboraram:

| | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Elsa Batista | (coordenadora) | IPQ |
| Carlos Ferreira | | DRE NORTE |
| Cristina Flores | | INSA |
| Ana Caçador | | ISQ |
| Antonieta Costa | | ISQ |
| Margarida Ponte | | GRUPO JOAQUIM CHAVES, S.A. |
| Isabel Faria | | NORMAX |
| José Oliveira | | SOQUIMICA |

| | ÍNDICE |
|--|---------------|
| 1 ÂMBITO | 1 |
| 2 INTRODUÇÃO | 1 |
| 3 MÉTODO GRAVIMÉTRICO | 2 |
| 4 PARAMETROS QUE INFLUENCIAM A INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DO VOLUME | 4 |
| 4.1 Pesagem | 4 |
| 4.2 Massa volumica da água | 5 |
| 4.3 Temperatura da água | 5 |
| 4.4 Condições ambientais | 5 |
| 4.5 Características dos instrumentos calibrados | 5 |
| 4.6 Operador | 5 |
| 5 PROCEDIMENTO GERAL PARA O CÁLCULO DE INCERTEZA | 5 |
| 6 PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DO VOLUME | 6 |
| 6.1 Expressão matemática do volume V_0 | 6 |
| 6.2 Fontes de incerteza na determinação do volume | 7 |
| 6.3 Incerteza padrão de cada grandeza de entrada | 7 |
| 6.4 Coeficiente de sensibilidade de cada grandeza de entrada | 13 |
| 6.5 Incerteza padrão combinada da mensuranda | 15 |
| 6.6 Avaliação da existência de covariâncias | 15 |
| 6.7 Escolha de um factor de expansão (k) adequado | 15 |
| 6.8 Incerteza expandida | 16 |
| 7 EXEMPLOS NUMÉRICOS | 16 |
| 7.1 Balão volumétrico | 16 |
| 7.2 Bureta com êmbolo automático | 21 |
| 7.3 Micropipeta | 26 |
| 7.4 Picnómetro | 31 |
| 7.5 Pipeta Graduada de escoamento total | 36 |
| 7.6 Seringa | 41 |
| 8 REFERÊNCIAS | 46 |

1 ÂMBITO

O presente Guia foi desenvolvido pela CTR04- Metrologia no Grupo de Trabalho 07 - Volume da RELACRE e teve como base o Guia EURAMET/cg-19/v2.1 - Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration.

O principal objetivo deste guia é fornecer informação detalhada e rigorosa que permita determinar de forma clara e inequívoca a incerteza associada à calibração de material volumétrico.

2 INTRODUÇÃO

A medição de volume é uma etapa importante na maioria das atividades de medição industriais e analíticas. Os instrumentos volumétricos são utilizados em várias áreas tais como a química, saúde, biologia e farmácia. Os laboratórios devem assegurar que os resultados obtidos utilizando os referidos instrumentos são fiáveis. De forma a reduzir e identificar possíveis erros no manuseamento de líquidos é necessário calibrar os instrumentos volumétricos utilizando os métodos adequados. É também necessário avaliar a incerteza da medição, pois esta é indicada conjuntamente com resultado obtido, de forma a garantir confiança na medição ao utilizador final.

Os instrumentos volumétricos podem ser calibrados a conter ou a escoar através de um padrão volumétrico de referência i.e. pela comparação dos dois volumes. Este é um método secundário. A um nível mais elevado da cadeia de rastreabilidade, o volume pode ser determinado pelo método primário de pesagem de um líquido apropriado, a uma determinada temperatura e com massa volúmica conhecida (método gravimétrico). Neste guia, é descrita a avaliação da incerteza de medição para o último método descrito, utilizando as recomendações internacionais [1].

De referir, que apenas incertezas do tipo A podem ser determinadas com base em análise estatística, tais como a determinação do desvio padrão experimental ou a determinação do desvio de um instrumento de medição com base nos resultados das calibrações anteriores. Todos os outros componentes (tipo B) devem ser avaliados com base em toda as outras fontes de informação disponíveis e através do conhecimento e experiência do operador. Os critérios e fórmulas sugeridas neste Guia não pretendem, e não podem, substituir a avaliação individual realizada pelo metrologista, em qualquer caso particular e em qualquer laboratório.

3 MÉTODO GRAVIMÉTRICO

O método gravimétrico é o método padrão utilizado pelos laboratórios nacionais de metrologia (LNM) e pelos laboratórios acreditados no âmbito da calibração de instrumentos volumétricos. O método consiste na pesagem do instrumento a calibrar vazio e novamente quanto cheio. A diferença obtida entre as pesagens fornece a massa de líquido contida ou escoada. 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. De seguida é realizada uma conversão de massa em volume a uma temperatura de referência t_0 (normalmente 20 °C). A equação recomendada está descrita na norma ISO 4787:

$$V_0 = (I_L - I_E) \times \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(t - t_0)] \quad (1)$$

Onde:

V_0 Volume, à temperatura de referência t_0 , em mL

I_L Resultado da pesagem com o recipiente cheio com líquido, em g
(registado durante a calibração)

I_E Resultado da pesagem com o recipiente vazio, em g
(registado durante a calibração)

ρ_W Massa volúmica da água, à temperatura de calibração t , em g/mL
(de acordo com a equação 2)

ρ_A Massa volúmica do ar, em g/mL
(de acordo com a equação 3)

ρ_B Massa volúmica de referência das massas da balança
(para massas conformes com a OIML D28 normalmente utilizadas, este valor é de 8,0 g/mL)

γ Coeficiente de expansão cúbica do material de que é feito o recipiente calibrado, em °C recíprocos (nota o coeficiente de expansão cúbico é normalmente 3 vezes o coeficiente de expansão linear para um determinado material)

t Temperatura do líquido utilizado na calibração, em °C

t_0 Temperatura de referência, em °C

Nota: Pode ser demonstrado que a massa volúmica do ar a considerar é a massa volúmica do ar dentro do instrumento volumétrico (ver 5.3.4) deslocado quando o instrumento é cheio com líquido. É normalmente assumido que a massa volúmica de ar ambiente (massa volúmica que circunda o instrumento) não se altera significativamente entre e durante as duas pesagens. Isto assegura que o efeito de impulsão exercido sobre o instrumento volumétrico é constante. Se a

massa volúmica do ar ambiente se alterar, a massa (verdadeira) do instrumento deve ser determinada em cada pesagem, de forma a serem obtidas medições exactas da massa de líquido contido.

A massa volúmica da água pura é, normalmente, obtida através de fórmulas descritas na literatura. Batista e Paton [4] identificaram as várias fórmulas utilizadas na prática. No entanto, é normalmente aceite que a fórmula de Tanaka [5] fornece uma boa base para harmonização:

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

Onde:

t Temperatura da água, em °C

a_1 -3,983035 °C

a_2 301,797 °C

a_3 522528,9 (°C)²

a_4 69,34881 °C

a_5 0,999974950 g/mL

Nota: a_5 é a massa volúmica da água descrita no ponto 3, a uma atmosfera e para a temperatura de ensaio. Se for utilizada outro tipo de água o termo a_5 deve ser alterado de forma a reflectir a massa volúmica da água utilizada.

A equação de estado da água, fornecida pela Associação para as Propriedades da Substância Água (IAPWS) pode também ser utilizada para determinação da massa volúmica da água, sendo descrita em [4]. Esta fórmula constitui uma alternativa à fórmula de Tanaka e deve ser utilizada para temperaturas superiores a 30 °C.

Quando não é possível a utilização de água pura, a densidade relativa da água pode ser determinada e o valor obtido utilizado para se calcular os factores de expansão, sem perda significativa da exactidão.

A massa volúmica do ar pode ser determinada de acordo com a fórmula CIPM-2007 [6]:

$$\rho_A / (10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) = [3,483740 + 1,4446 \times (x_{CO_2} - 0,0004)] \times \frac{P}{ZT} \times (1 - 0,3780 \times x_V) \quad (3)$$

Onde:

p Pressão atmosférica, em Pa

- T Temperatura termodinâmica = $273,15 + t / ^\circ\text{C}$, em K
 x_v Fração molar de vapor de água
 x_{CO_2} Fração molar de dióxido de carbono no ar do laboratório
 Z Factor de compressibilidade

Se as condições ambientais do laboratório estiverem compreendidas dentro dos limites especificados por Spieweck [7] a equação (4) pode ser utilizada. Os limites indicados são: pressão entre 940 hPa e 1080 hPa; temperatura entre 18 °C e 30 °C e humidade relativa inferior a 80%,

$$\rho_A = \frac{k_1 p_A + h_r (k_2 t_A + k_3)}{t_A + 273,15} \text{ g/mL} \quad (4)$$

Onde:

t_A - Temperatura ambiente, em °C

p_A - Pressão atmosférica, em hPa

h_r - Humidade relativa do ar, em %

k_1 $3,4844 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C/hPa}$

k_2 $-2,52 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$

k_3 $2,0582 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$

4 PARAMETROS QUE INFLUENCIAM A INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DO VOLUME

Na calibração gravimétrica de instrumentos volumétricos, os principais parâmetros que podem influenciar a qualidade dos resultados são descritos de seguida.

4.1 PESAGEM

A pesagem é a etapa mais importante na calibração gravimétrica. Os resultados da pesagem podem ser influenciados por vários factores, tais como a resolução, a sensibilidade e a calibração (excentricidade, linearidade e repetibilidade) da balança, a classe e massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança.

4.2 MASSA VOLUMICA DA ÁGUA

A massa é convertida em volume através da determinação da massa volúmica do líquido utilizado. Este valor pode ser obtido na literatura [4] ou por medição directa, caso não seja utilizada água pura.

4.3 TEMPERATURA DA ÁGUA

A temperatura da água influencia a determinação da massa volúmica da água, assim deve ser cuidadosamente medida em cada ensaio. Devem ser definidos métodos para a medição da temperatura da água sem que haja alterações do volume.

4.4 CONDIÇÕES AMBIENTAIS

As condições ambientais podem influenciar a medição gravimétrica, principalmente durante a determinação da massa volúmica do ar.

4.5 CARACTERÍSTICAS DOS INSTRUMENTOS CALIBRADOS

As características dos instrumentos calibrados (balão, pipeta, etc), como por exemplo a escala ou o coeficiente de expansão do material, devem ser consideradas.

4.6 OPERADOR

O operador pode influenciar directamente a medição na leitura do menisco, no procedimento de enchimento e escoamento e no manuseamento do equipamento.

5 PROCEDIMENTO GERAL PARA O CÁLCULO DE INCERTEZA

Neste guia a avaliação da incerteza de medição segue a metodologia descrita no GUM (guia para a expressão da incerteza de medição). Essa metodologia consiste nos seguintes passos:

1. Exprimir em termos matemáticos a relação entre a mensuranda e as grandezas de entrada
2. Determinar o valor de cada grandeza de entrada
3. Determinar a incerteza padrão de cada grandeza de entrada
4. Determinar os graus de liberdade de cada grandeza de entrada
5. Determinar todas as covariâncias entre as grandezas de entrada
6. Calcular o valor estimado da mensuranda
7. Calcular os coeficientes de sensibilidade de cada grandeza de entrada

8. Calcular a incerteza padrão combinada da mensuranda
9. Calcular os graus de liberdade efectivos da incerteza padrão combinada
10. Escolher o factor de expansão apropriado, k , de forma para obter o intervalo de confiança requerido
11. Determinar a incerteza expandida

De referir que os passos de 6 a 11 devem ser determinados utilizados métodos computacionais de forma a evitar erros de calculo. O passo 1 é o mais importante de toda a metodologia GUM.

6 PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DO VOLUME

6.1 EXPRESSÃO MATEMÁTICA DO VOLUME V_0

$$V_0 = \frac{m}{\rho_W(t_W) - \rho_A(t_A, p_A, h_r)} \times \left(1 - \frac{\rho_A(t_A, p_A, h_r)}{\rho_B} \right) \times [1 - \gamma(t - t_0)] + \delta V_{\text{men}} + \delta V_{\text{evap}} + \delta V_{\text{rep}} \quad (5)$$

Com:

$$m = (I_L - I_E) + \delta m$$

$$t_W = t_{W0} + \delta t_W$$

$$t_A = t_{A0} + \delta t_A$$

$$t = t_W + \delta t$$

$$\rho_W(t_W) = \rho_{W,\text{form}}(t_W) + \delta \rho_{W,\text{form}}$$

$$\rho_A(t_A, p_A, h_r) = \rho_{A,\text{form}}(t_A, p_A, h_r) + \delta \rho_{A,\text{form}}$$

Onde:

m - Massa do liquido nas condições de ensaio

δm - Componente resultante das influencias não cobertas por $u(I_L)$ e $u(I_E)$

t_{W0} - Temperatura da água

δt_W - Desvio resultante da não homogeneidade da temperatura da água

t_{A0} - Temperatura do ar

δt_A - Desvio resultante da não-homogeneidade da temperatura do ar

δt - Diferença entre a temperatura da água e a temperatura do instrumento volumétrico

$\rho_{W,form} = \rho_{W,form}$ - Fórmula utilizada no cálculo da massa volúmica da água (por exemplo equação do Tanaka)

$\rho_{A,form} = \rho_{A,form}$ - Fórmula utilizada no da massa volúmica do ar (por exemplo equação do Spiewek)

$\delta\rho_{W,form} = \delta\rho_{W,form}$ - Desvio estimado relativamente às condições da fórmula utilizada na determinação massa volúmica da água

$\delta\rho_{A,form} = \delta\rho_{A,form}$ - Desvio estimado relativamente às condições da formula utilizada na determinação massa volúmica da ar

δV_{men} - Quantidade auxiliar para correção do erro de leitura do menisco

δV_{evap} - Quantidade auxiliar para correção do erro da evaporação

δV_{rep} - Quantidade auxiliar para correção do erro da repetibilidade

Nota: todos os δx têm um valor expectável de 0! São quantidades auxiliares para correção dos erros na avaliação da incerteza e determinação dos graus de liberdade.

6.2 FONTES DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DO VOLUME

Depois de identificadas as grandezas de entrada da mensuranda, i.e. o volume V , na equação 1, é possível identificar as fontes de incerteza de cada grandeza de entrada, que são:

- ✓ Massa
- ✓ Temperatura da água
- ✓ Massa volúmica da água
- ✓ Massa volúmica do ar
- ✓ Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança
- ✓ Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do instrumento calibrado
- ✓ Leitura do menisco
- ✓ Evaporação
- ✓ Resolução
- ✓ Repetibilidade das medições

Nota: A calibração gravimétrica primária de padrões de volume é normalmente realizada através da repetição de medições independentes, neste sentido, deve ser referido que a mensuranda (volume contido de líquido) não é sempre a mesma em medições repetidas, principalmente devida à variabilidade da quantidade de água residual existente no interior do recipiente (se não for pesado seco) e a variabilidade da forma e posição do menisco. Por outras palavras, a mensuranda não é perfeitamente repetível em todas as medições e a sua variabilidade frequentemente excede a incerteza de uma única medição.

6.3 INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Seguidamente serão apresentadas as diferentes expressões dessas incertezas:

6.3.1 MASSA

A equação (6) é uma possível expressão para este componente de incerteza:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) - 2r(I_I, I_E)u(I_I)u(I_E) + u^2(\delta m) \right]^{1/2} \quad (6)$$

Nota 1: A incerteza na medição de I_I e I_L deve incluir: a massa padrão utilizada, a resolução da balança, excentricidade, repetibilidade e linearidade.

Nota 2: Existem algumas correlações entre duas medições da balança (apesar de serem obtidas a diferentes cargas) porque o desempenho da balança e as condições ambientais não se alteram num curto espaço de tempo, e conjunto de massas padrão utilizado como referência é o mesmo. No entanto, a fraca covariância, expressa por um valor pequeno do coeficiente de correlação r , pode ser desprezável quando comparado com outros componentes de incerteza.

6.3.2 TEMPERATURA DA ÁGUA

A equação (7) é uma expressão possível para a incerteza deste componente:

$$u(t) = \left[\left(\frac{u(ter)}{k} \right)^2 + u^2(\delta t) + u^2(\Delta t) \right]^{1/2} \quad (7)$$

Onde:

$u(ter)$ – Incerteza da calibração do termómetro, em °C ou K;

Em geral, se o certificado de calibração do termómetro é baseado numa distribuição normal das medições, com um grande número de graus de liberdade, o factor de expansão será $k=2$.

δt – Incerteza associada à deriva do termómetro.

Δt – Incerteza associada ao gradiente de temperatura da água no interior do instrumento calibrado.

Nota: o gradiente de temperatura pode ser reduzido a valores desprezáveis (10 a 20 mK) caso a água seja agitada com uma vareta, após a pesagem (a vareta deve estar a mesma temperatura da água para evitar transferência de calor). Caso esta situação não seja possível, a temperatura pode ser medida em diferentes posições definindo-se a t_{max} e t_{min} como as temperaturas mais altas e mais baixas obtidas, o desvio padrão da distribuição rectangular, nomeadamente $(t_{max} - t_{min})/\sqrt{12}$, é o limite superior da incerteza da temperatura média.

6.3.3 MASSA VOLÚMICA DA ÁGUA

A incerteza da massa volúmica da água deve ser avaliada de acordo com a fórmula utilizada e o tipo de água (impurezas, ar dissolvido, etc.)

A fórmula de Tanaka [5] possui uma incerteza expandida associada de 9×10^{-7} g/mL. No entanto este valor é apenas referente á incerteza da fórmula. A incerteza da pureza e da temperatura devem ser adicionadas.

Se a informação sobre as características da água for insuficiente ou assumindo que existe alguma contaminação durante a calibração e caso a massa volúmica da água utilizada for medida, ou comparada com a de uma amostra de água recentemente preparada, normalmente através da utilização de um densímetro de alta resolução (1ppm) pode ser aplicada uma correcção com uma incerteza associada. Se esta medição não for realizada, deve ser avaliada uma contribuição de incerteza apropriada. Este valor pode variar entre alguns ppm para água ultra pura de composição isotópica controlada, utilizada para calibração de vidraria, até 20 ppm para água destilada de fraca qualidade ou água da torneira desionizada.

6.3.4 MASSA VOLÚMICA DO AR

A incerteza da massa volúmica do ar deve ser avaliada de acordo com a fórmula utilizada [6,7] e as incertezas de entrada.

A fórmula da CIPM [5] possui uma incerteza relativa associada de 22×10^{-6} .

Caso seja utilizada a fórmula de Spieweck (4), a incerteza da massa volúmica do ar pode ser obtida através da seguinte equação:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} \text{ g/mL} \quad (8)$$

Nota: o ar deslocado pela água encontra-se dentro do instrumento volumétrico. No caso de determinações de volume seco, a massa volúmica é igual à do ar ambiente, e assim corrigida para a pressão, temperatura e humidade relativa do local. No caso de instrumentos volumétricos molhados internamente, a prática corrente consiste em medir os três parâmetros do ar ambiente. A 20 °C a diferença máxima em massa volúmica entre ar seco e ar completamente saturado é + 0,9 %. No entanto o efeito da humidade superior a 90% dentro do instrumento volumétrico é parcialmente compensado por uma temperatura geralmente inferior devido à evaporação. Estes efeitos na massa volúmica do ar dessa temperatura interna e humidade podem necessitar de mais atenção, pois actualmente existem padrões volumétricos com reprodutibilidade na ordem de 0,001%. Em qualquer dos casos, é desnecessário utilizar termómetros e higrómetros exactos se a humidade e temperatura não forem medidas no local apropriado.

6.3.5 MASSA VOLÚMICA DAS MASSAS UTILIZADAS NA CALIBRAÇÃO DA BALANÇA

Pode ser utilizado o valor apresentado no certificado de calibração do conjunto de massas ou da balança analítica. Em alternativa, podem ser utilizadas, as incertezas correspondentes à classe das massas, descritas na OIML R 111 [8].

6.3.6 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA CÚBICO DO MATERIAL DO INSTRUMENTO CALIBRADO

O coeficiente de expansão térmica está dependente do conhecimento do tipo de material do instrumento volumétrico e da fonte da informação. Os dados obtidos da literatura ou do fabricante devem ser utilizados sendo expectável que tenham uma incerteza padrão entre 5 % a 10 %. Pode também ser utilizado como fonte de incerteza a resolução do valor tabelado.

6.3.7 LEITURA DO MENISCO

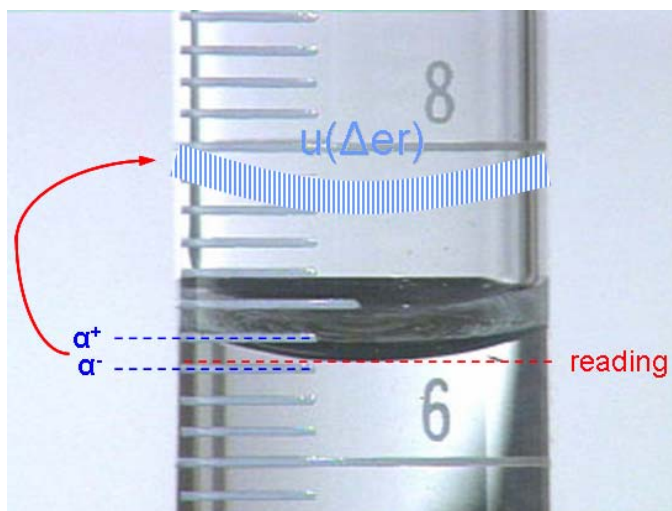
A variabilidade do ajuste do menisco e das leituras da escala realizadas por um único operador depende da sua experiência individual. Esta leitura influencia directamente o desvio padrão experimental; assim, apenas os componentes de incertezas tipo B do menisco e leitura da escala devem ser avaliados e determinados.

Estes componentes devem ter em conta o inevitável desvio (ou desvios médios da posição do menisco característico de cada operador em cada artefacto) relativamente à posição ideal definida em [3] (“O menisco deve ser ajustado de modo a que o plano do rebordo superior da linha de graduação esteja horizontalmente tangencial ao mais baixo ponto do menisco, estando a linha de vista no mesmo plano”). Recomenda-se que a estimativa deste componente de incerteza seja declarada separadamente nos certificados de calibração, de forma a que os utilizadores (que são responsáveis por avaliarem as incertezas reais que surgem durante o uso do seu próprio instrumento) possam avaliar e determinar essa contribuição suplementar caso não seja possível a aproximação a posição adequada do menisco dentro dos limites da incerteza declarada.

Podem ser utilizadas várias abordagens no cálculo da incerteza associada à leitura do menisco.

6.3.7.1 Incerteza na leitura da posição de um menisco côncavo relativamente a uma escala graduada de um instrumento volumétrico

Neste caso a incerteza devido ao menisco pode ser estimada como a incerteza na determinação do volume devido à resolução (2α) da escala de um instrumento volumétrico. A prática corrente é assumir uma distribuição rectangular e estimar a incerteza padrão como $\alpha/\sqrt{3}$. No entanto, esta abordagem pode subestimar a perícia técnica do operador. Habitualmente, a posição do menisco é determinada com o auxílio de técnicas ópticas e por isso é mais provável colocar a leitura perto da posição correcta do menisco tangencialmente à marca correspondente, do que longe da posição. Assim, é recomendado e mais realístico considerar como limite superior de incerteza aquele que é estimado assumindo uma distribuição triangular, tal como descrito na figura 1.



$$\alpha+ = 6,8 \text{ mL}$$

$$\alpha- = 6,6 \text{ mL}$$

$$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha+ - \alpha-) \Rightarrow \alpha = 0,1 \text{ mL}$$

Dependendo da distribuição assumida para a leitura do menisco entre as posições $\alpha+$ e $\alpha-$, a incerteza irá ser:

$$u(\Delta_{er}) = u(\delta V_{men}) = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ mL}$$

(rectangular)

$$u(\Delta_{er}) = u(\delta V_{men}) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}} = 0,041 \text{ mL}$$

(triangular)

Figura 1 – Menisco côncavo num instrumento volumétrico graduado

6.3.7.2 Incerteza na leitura do menisco na posição de um menisco côncavo num instrumento volumétrico com um traço

Neste caso a incerteza no volume devido à leitura da posição do menisco deve ser avaliada como o produto de dois factores geométricos:

A incerteza no posicionamento e determinação do ponto inferior do menisco u_p .

A área E da secção transversal do instrumento volumétrico onde a interface ar-menisco está situada, que pode ser um colo cilíndrico ou uma secção de forma diferente. Assim, a incerteza devido à leitura do menisco é aproximadamente:

$$u(\delta V_{men}) = \frac{u_p \times E}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Como a qualidade da gravação é um dos factores mais importantes, um possível critério para a determinação da incerteza no ajuste do menisco e leitura correcta da posição no ponto inferior da superfície do menisco é assumir que a incerteza é inferior a metade da espessura do traço da escala ($u_p = 0,5 d$); o uso de uma lupa num instrumento, com boa qualidade, pode permitir a obtenção de uma incerteza padrão igual ou inferior a 0,05 mm.

6.3.7.3 Incerteza devido à formação de um menisco convexo

Este tipo de menisco encontra-se em pipetas de transvasamento. A incerteza devido à formação de um menisco é totalmente atribuída à repetibilidade no comprimento do pequeno raio do menisco, uma vez que a área da sua base é constante e igual à secção transversal do colo de transvasamento da pipeta.

6.3.8 EVAPORAÇÃO

A pesagem do instrumento cheio deverá ser realizada o mais depressa possível depois de ajustado o menisco, de modo a reduzir os erros devido à evaporação. Quando o procedimento adoptado requer que a água contida no instrumento calibrado seja transferida para um recipiente de pesagem colocado na balança, deve ser avaliada uma correcção devido ao aumento da evaporação (ou mesmo perda reduzida devido à formação de aerossóis ou formação de gotículas) resultante do jacto de água e das bolhas formadas no recipiente de pesagem, juntamente com a sua contribuição para a incerteza.

6.3.9 REPETIBILIDADE DAS MEDIÇÕES

A equação (10) é uma expressão possível para este componente de incerteza do tipo A:

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_0)}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

Onde:

$s(V_0)$ - Desvio padrão de uma série de medições de volume, em mL.

n - Número de medições

Nota: o valor do volume que será dado como o resultado de n medições repetidas, é a média aritmética dos n resultados, portanto o seu componente de incerteza do tipo A, é o desvio padrão da média, $u(\delta V_{rep})$, como definido acima. Contudo, recomenda-se que o nº de medições n e o

seu desvio-padrão $s(V_0)$ seja referido nos relatórios ou certificados de calibração, porque se o utilizador fizer um única medição e não a média de várias medições, a sua contribuição para incerteza do tipo A não vai ser $u(\delta V_{rep})$, mas o desvio padrão da população de medições possíveis, cuja melhor estimativa pode ser determinada conhecendo n e $s(V_0)$.

6.3.10 RESOLUÇÃO

Caso o instrumento possua uma resolução digital deve ser considerada como fonte de incerteza metade deste valor, assumindo uma distribuição rectangular.

6.4 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Definindo os termos A, B e C por:

$A = \frac{1}{\rho_W - \rho_A}$; $B = 1 - \left(\frac{\rho_A}{\rho_B} \right)$; $C = 1 - \gamma(t - t_0)$ e com $m = I_L - I_E$, a equação (1) pode ser reescrita como:

$$V_0 = m \times A \times B \times C + \delta V_{men} + \delta V_{evap} + \delta V_{rep} \quad (11)$$

Esta abordagem reduz o esforço computacional no calculo dos coeficientes de sensibilidade, necessário para a determinação da incertezas padrão combinada de V_0 .

Para cada grandeza de entrada, apresentam-se os resultados do cálculo dos coeficientes de sensibilidade baseado na nova formulação da equação (1) sobe a forma de equação (11).

6.4.1 MASSA

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right) = A \times B \times C \quad (12)$$

6.4.2 TEMPERATURA DA ÁGUA

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right) = m \times A \times B \times (-\gamma) \quad (13)$$

6.4.3 MASSA VOLÚMICA DA ÁGUA

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_W}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C \quad (14)$$

6.4.4 MASSA VOLÚMICA DO AR

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times \left(B \times A - \frac{1}{\rho_B} \right) \quad (15)$$

6.4.5 MASSA VOLÚMICA DAS MASSAS UTILIZADAS NA CALIBRAÇÃO DA BALANÇA

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \quad (16)$$

6.4.6 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA CÚBICO DO MATERIAL DO INSTRUMENTO CALIBRADO

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times (- (t - t_0)) \quad (17)$$

6.4.7 LEITURA DO MENISCO

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{men}} = 1 \quad (18)$$

6.4.8 EVAPORAÇÃO

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{evap}} = 1 \quad (19)$$

6.4.9 REPETIBILIDADE DAS MEDIÇÕES

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}} = 1 \quad (20)$$

6.5 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

Dentro da hipótese de aplicação da lei da propagação das incertezas, a incerteza padrão combinada da mensuranda é expressa como:

$$u^2(V_0) = \sum_i \left(\frac{\partial V_0}{\partial x_i} \times u(x_i) \right)^2 \quad (21)$$

Usando as expressões das partes 6.3. e 6.4., a incerteza padrão combinada da mensuranda é:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_s} \right)^2 u^2(\rho_s) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

6.6 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

As equações (21) (22) não incluem qualquer termo relativo a covariâncias. Se outras correlações forem identificadas, terão de ser avaliadas e se forem significativas, terão de ser introduzidas.

6.7 ESCOLHA DE UM FACTOR DE EXPANSÃO (k) ADEQUADO

Tendo calculado as incertezas padrão da mensuranda através da combinação de todas as contribuições, assumindo que a distribuição da incerteza padrão é normal, o seu número de graus de liberdade ν_{eff} pode ser estimado através da fórmula de Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{eff} = \frac{u_V^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}} \quad (23)$$

Onde:

u_V - Incerteza combinada do volume determinado

u_i - Incerteza padrão da cada componente

ν_i - Graus de liberdade

que permite calcular um factor de expansão (k) adequado para um grau de confiança de 95% (ver GUM, Anexo G)

6.8 INCERTEZA EXPANDIDA

Com o valor do factor de expansão k e da incerteza padrão combinada da mensuranda, a incerteza expandida é expressa por:

$$U = k \times u(V_0) \quad (24)$$

7 EXEMPLOS NUMÉRICOS

7.1 BALÃO VOLUMÉTRICO

7.1.1 DADOS EXPERIMENTAIS

A fim de aplicar valores numéricos ao procedimento de cálculo de incerteza descrito acima, foi calibrado um balão de 1000 mL. Os dados estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1 – Resumo dos dados para a calibração gravimétrica de um balão de 1000 mL (valores médios)

| Grandeza de entrada x_i | Valor da grandeza de entrada |
|---|--|
| Massa | 996,9499 g |
| Temperatura da água | 20,5 °C |
| Massa volúmica da água | 0,9981 g/mL |
| Massa volúmica do ar | 0,0012 g/mL |
| Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança | 7,96 g/mL |
| Coefficiente de expansão do material (vidro) | $1,00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ |
| Leitura do menisco | 0,036 mL |
| Repetibilidade das medições | 0,011 mL |

Depois de analisar os dados da tabela 1 e de determinar o volume do balão de acordo com o modelo matemático correto (equação 1), $V_{20} = 999,880$ mL, é necessário determinar a incerteza padrão de cada uma das grandezas de entrada, os coeficientes de sensibilidade, a incerteza combinada, os graus de liberdade e correspondente fator de expansão k e finalmente a incerteza expandida. Os aspectos pertinentes deste exemplo e as seguintes sub-cláusulas estão resumidos na tabela 2.

7.1.2 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

7.1.2.1 Massa

A incerteza padrão da massa (para I_L e para I_E) foi obtida a partir do valor de calibração da balança $U(bal) = 0,007$ g, utilizando um factor de expansão igual a 2 e a partir da resolução da balança $u(res) = 0,0005$ g, utilizando uma distribuição rectangular, então:

$$u(I_L) = u(I_E) = \left[u(bal)^2 + u(res)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{0,007}{2} \right)^2 + \left(\frac{0,001/2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} = 0,00351 \text{ g}$$

Se considerarmos as correlações desprezáveis e que $\delta m = 0$, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) \right]^{1/2} = \left[0,00351^2 + 0,00351^2 \right]^{1/2} = 0,0048 \text{ g}$$

7.1.2.2 Temperatura da água

A incerteza padrão da temperatura da água foi obtida a partir do valor da calibração do termómetro $U(ther) = 0,01$ °C, utilizando um factor de expansão igual a 2. Se considerarmos $\delta t = 0$ e $\Delta t = 0$, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$u(t) = \left[\left(\frac{u(ther)}{k} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ °C}$$

7.1.2.3 Massa volúmica da água

A incerteza padrão relativa à temperatura da água foi obtida a partir duas fontes distintas, a incerteza da equação de Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, para o qual deve ser usado um factor de expansão de 2 e ainda da influência da incerteza da calibração do termómetro na massa volúmica da água resultante, com um valor de $1,22 \times 10^{-6}$ g/mL, então:

$$u(\rho_W) = \left[\left(\frac{9 \times 10^{-7}}{2} \right)^2 + (1,22 \times 10^{-6})^2 \right]^{1/2} = 1,30 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$$

7.1.2.4 Massa volúmica do ar

A incerteza padrão relativa à temperatura do ar foi obtida a partir do valor dado por Spieweck:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$$

7.1.2.5 Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança

Foi utilizado o valor apresentado no certificado de calibração da balança, 0,06 g/mL, ao qual está associado um factor de expansão 2:

$$u(\rho_B) = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ g/mL}$$

7.1.2.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do instrumento calibrado

O coeficiente de expansão térmica cúbico do balão é dado pelo fabricante como $\gamma = 1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, com uma incerteza expandida de 5%; na ausência de melhor informação, foi assumida uma distribuição de probabilidade rectangular. A incerteza padrão é então:

$$u(\gamma) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

7.1.2.7 Leitura do menisco

A posição do menisco foi determinada utilizando auxiliares ópticos e por esta razão a incerteza padrão é 0,036 mL, com uma distribuição rectangular:

$$u(\text{men}) = \frac{0,036}{\sqrt{3}} = 0,021 \text{ mL}$$

7.1.2.8 Evaporação

A pesagem do balão foi efectuada imediatamente após o acerto do menisco, portanto o erro e a incerteza devido à evaporação são insignificantes.

7.1.2.9 Repetibilidade das medições

De acordo com a equação (10), a componente da incerteza tipo A pode ser determinada por:

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_o)}{\sqrt{n}} = \frac{0,034}{\sqrt{10}} = 0,011 \text{ mL}$$

7.1.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Os resultados do cálculo do coeficiente de sensibilidade, para cada grandeza de entrada, são apresentados em seguida, tendo em conta a equação 11.

7.1.3.1 Massa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right) = A \times B \times C = 1$$

7.1.3.2 Temperatura da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t}\right) = m \times A \times B \times (-\gamma) = -1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.1.3.3 Massa volúmica da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \varphi_W}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C = -1003 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.1.3.4 Massa volúmica do ar

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \varphi_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times (B \times A - 1/\rho_B) = 877 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.1.3.5 Massa volúmica das massas

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \varphi_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} = 1,87 \times 10^{-2} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.1.3.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do balão

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times (-(t - t_0)) = -499,9 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mL}$$

7.1.3.7 Leitura do menisco

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{men}} = 1$$

7.1.3.8 Repetibilidade das medições

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}} = 1$$

7.1.4 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

A incerteza combinada $u(V_{20})$ é calculada a partir da equação 22. Os termos individuais foram determinados e inseridos nesta expressão para obter:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \dots \right. \\ \left. \dots \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{\frac{1}{2}} \right] = 0,024 \text{ ml}$$

7.1.5 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

Não existem covariâncias significativas.

7.1.6 ESCOLHA DO FACTOR DE EXPANSÃO (K) ADEQUADO

Para calcular o factor de expansão (k) é necessário fazer a estimativa do número de graus de liberdade, ν_{ef} , usando a fórmula de Welch-Satterthwaite (23):

$$\nu_{eff}(V_{20}) = \frac{u_V^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}} = \frac{u_{V_{20}}^4}{\frac{u^4(m)}{\nu(m)} + \frac{u^4(t)}{\nu(t)} + \frac{u^4(\rho_w)}{\nu(\rho_w)} + \frac{u^4(\rho_A)}{\nu(\rho_A)} + \frac{u^4(\rho_B)}{\nu(\rho_B)} + \frac{u^4(\gamma)}{\nu(\gamma)} + \frac{u^4(\delta V_{men})}{\nu(\delta V_{men})} + \frac{u^4(\delta V_{rep})}{\nu(\delta V_{rep})}}$$

$$\nu_{eff}(V_{20}) = \frac{3,61 \times 10^{-7}}{\frac{5,40 \times 10^{-10}}{203} + \frac{6,25 \times 10^{-18}}{50} + \frac{5,34 \times 10^{-12}}{3492} + \frac{4,10 \times 10^{-15}}{500000} + \frac{9,98 \times 10^{-14}}{500000} + \frac{4,30 \times 10^{-16}}{500000} + \frac{1,94 \times 10^{-7}}{500000} + \frac{1,46 \times 10^{-8}}{9}}$$

$\nu_{eff}(V_{20}) = 221$, o que corresponde a um coeficiente de expansão $k=2$ e uma probabilidade de aproximadamente 95%.

Nota 1: Para fins de cálculo matemático o valor ∞ foi substituído por 50000.

Nota 2: Nos exemplos seguintes a determinação detalhada dos graus de liberdade irá ser omissa.

7.1.7 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida é dada por: $U = k \times u(V_{20}) = 2 \times 0,024 = 0,048 \text{ mL}$

Tabela 2 – Sumário das componentes das incertezas padrão

| Componente da incerteza padrão | Fonte de incerteza | Valor da incerteza padrão | $c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL) | Graus de liberdade |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------|
| $u(m)$ | Massa | 0,0048 g | 1,00 | $4,82 \times 10^{-3}$ | 203 |
| $u(t)$ | Temperatura da água | 0,005 °C | -1×10^{-2} | $5,00 \times 10^{-5}$ | 50 |
| $u(\rho_w)$ | Massa volúmica da água | $1,30 \times 10^{-6} \text{ g / mL}$ | -1003 | $1,30 \times 10^{-3}$ | ∞ |

| | | | | | |
|--|--------------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|----------|
| $u(\rho_A)$ | Massa volúmica do ar | $2,89 \times 10^{-7} \text{ g / mL}$ | 877 | $2,53 \times 10^{-4}$ | ∞ |
| $u(\rho_B)$ | Massa volúmica das massas | 0,03 g / mL | $1,87 \times 10^{-2}$ | $5,62 \times 10^{-4}$ | ∞ |
| $u(\gamma)$ | Coefficiente de expansão do material | $2,89 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ | -499,9 | $1,44 \times 10^{-4}$ | ∞ |
| $u(\delta V_{men})$ | Leitura do menisco | 0,021 mL | 1 | 0,021 | ∞ |
| $u(\delta V_{rep})$ | Repetibilidade das medições | 0,011 mL | 1 | 0,011 | 9 |
| $u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 6,01 \times 10^{-4} \text{ mL}$ $u_c(V_{20}) = 0,024 \text{ mL}$ $\nu_{eff}(V_{20}) = 221$ | | | | | |

7.2 BURETA COM ÊMBOLO AUTOMÁTICO

7.2.1 DADOS EXPERIMENTAIS

A fim de aplicar valores numéricos ao procedimento de cálculo de incerteza descrito acima, foi calibrada uma bureta automática com êmbolo de 10 mL. Os dados estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3 – Resumo dos dados para a calibração gravimétrica de Bureta com êmbolo automática de 10 mL (valores médios)

| Grandeza de entrada x_i | Valor da grandeza de entrada |
|---|--|
| Massa | 9,97502 g |
| Temperatura da água | 20,0 °C |
| Massa volúmica da água | 0,9982067 g/mL |
| Massa volúmica do ar | 0,0012 g/mL |
| Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança | 8,000 g/mL |
| Coefficiente de expansão do material (vidro) | $1,00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ |
| Resolução da bureta | 0,001 mL |
| Repetibilidade das medições | 0,00028 mL |

Depois de analisar os dados da tabela 3 e de se determinar o volume da bureta de êmbolo automática de acordo com o modelo matemático correto (equação 1), $V_{20} = 10,004 \text{ mL}$, é necessário determinara incerteza padrão de cada uma das grandezas de entrada, os coeficientes de sensibilidade, a incerteza combinada, os graus de liberdade e correspondente factor de expansão

k e finalmente a incerteza expandida. Os aspectos pertinentes deste exemplo e as seguintes sub-cláusulas estão resumidos na tabela 4.

7.2.2 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

7.2.2.1 Massa

A incerteza padrão da massa (para I_L e para I_E) foi obtida a partir do valor de calibração da balança $U(bal) = 0,0008$ g, utilizando um factor de expansão igual a 2 e a partir da resolução da balança $u(res) = 0,00005$ g, utilizando uma distribuição rectangular, então:

$$u(I_L) = u(I_E) = \left[u(bal)^2 + u(res)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{0,0008}{2} \right)^2 + \left(\frac{0,0001/2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} = 0,000401 \text{ g}$$

Se considerarmos as correlações desprezáveis e que $\delta m = 0$, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) \right]^{1/2} = \left[0,000401^2 + 0,000401^2 \right]^{1/2} = 0,00057 \text{ g}$$

7.2.2.2 Temperatura da água

A incerteza padrão da temperatura da água foi obtida a partir do valor da calibração do termómetro $U(ther) = 0,01$ °C, utilizando um factor de expansão igual a 2. Neste caso considera-se $\delta t = 0$ e $\Delta t = 0,5$ °C, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$u(t) = \left[u^2(\Delta t) \right]^{1/2} = 0,15 \text{ °C}$$

7.2.2.3 Massa volúmica da água

A incerteza padrão relativa à temperatura da água foi obtida a partir do valor dado por Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, para o qual deve ser usado um factor de expansão de 2 e ainda da incerteza da calibração do termómetro, com um valor de $3,1 \times 10^{-5}$ g/mL, então:

$$u(\rho_W) = \left[\left(\frac{9 \times 10^{-7}}{2} \right)^2 + \left(3,1 \times 10^{-5} \right)^2 \right]^{1/2} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$$

7.2.2.4 Massa volúmica do ar

A incerteza padrão relativa à temperatura do ar foi obtida a partir do valor dado por Spieweck:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$$

7.2.2.5 Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança

Foi utilizado o valor apresentado no certificado de calibração do conjunto de massas, 0,0004 g/mL, ao qual está associado um factor de expansão 2:

$$u(\rho_B) = \frac{0,0004}{2} = 0,0002 \text{ g/mL}$$

7.2.2.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do instrumento calibrado

O coeficiente de expansão térmica cúbico do vidro é dado pelo fabricante como $\gamma = 1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, com uma incerteza expandida de 5%; na ausência de melhor informação, foi assumida uma distribuição de probabilidade rectangular. A incerteza padrão é então:

$$u(\gamma) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.2.2.7 Evaporação

O erro e a incerteza devido à evaporação são considerados insignificantes por não envolver um volume muito pequeno.

7.2.2.8 Repetibilidade das medições

De acordo com a equação (10), a componente da incerteza tipo A pode ser determinada por

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_o)}{\sqrt{n}} = \frac{0,00028}{\sqrt{10}} = 0,000089 \text{ mL}$$

7.2.2.9 Resolução da bureta

A resolução digital da bureta no visor é de 0,001 mL. Por esta razão a incerteza padrão é 0,0005 mL, com uma distribuição rectangular:

$$u(res) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,000289 \text{ mL}$$

7.2.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Os resultados do cálculo do coeficiente de sensibilidade, para cada grandeza de entrada, são apresentados em seguida, tendo em conta a equação 11.

7.2.3.1 Massa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right) = A \times B \times C = 1$$

7.2.3.2 Temperatura da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t}\right) = m \times A \times B \times (-\gamma) = -1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.2.3.3 Massa volúmica da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \phi_w}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C = -10 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.2.3.4 Massa volúmica do ar

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \phi_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times (B \times A - 1/\rho_B) = 8,77 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.2.3.5 Massa volúmica das massas

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \phi_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.2.3.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material da bureta

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times (-(t - t_0)) = -5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mL}$$

7.2.3.7 Repetibilidade das medições

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}}\right) = 1$$

7.2.3.8 Resolução da bureta

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{res}}\right) = 1$$

7.2.4 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

A incerteza combinada $u(V_{20})$ é calculada a partir da equação 22. Os termos individuais foram determinados e inseridos nesta expressão para obter:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \dots \right. \\ \left. \dots \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{1/2} = 0,00087 \text{ mL}$$

7.2.5 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

Não existem covariâncias significativas.

7.2.6 ESCOLHA DO FACTOR DE EXPANSÃO (K) ADEQUADO

Para calcular o factor de expansão (k) é necessário fazer a estimativa do número de graus de liberdade, v_{ef} , usando a fórmula de Welch-Satterthwaite (23).

$v_{eff}(V_{20}) > 500$, o que corresponde a um coeficiente de expansão $k=2$ e uma probabilidade de aproximadamente 95%.

7.2.7 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida é dada por: $U = k \times u(V_{20}) = 2 \times 0,00072 = 0,0015 \text{ mL}$

Tabela 4 – Sumário das componentes das incertezas padrão

| Componente da incerteza padrão | Fonte de incerteza | Valor da incerteza padrão | $c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL) | Graus de liberdade |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------|
| $u(m)$ | Massa | 0,00057 g | 1,00 | $5,7 \times 10^{-4}$ | 124 |
| $u(t)$ | Temperatura da água | 0,15 °C | -1×10^{-4} | $0,15 \times 10^{-4}$ | ∞ |
| $u(\rho_w)$ | Massa volúmica da água | $3,1 \times 10^{-5} \text{ g / mL}$ | -10 | $3,1 \times 10^{-4}$ | ∞ |
| $u(\rho_A)$ | Massa volúmica do ar | $2,89 \times 10^{-7} \text{ g / mL}$ | 8,77 | $2,53 \times 10^{-6}$ | ∞ |
| $u(\rho_B)$ | Massa | 0,0002 g / mL | $1,87 \times 10^{-4}$ | $3,74 \times 10^{-8}$ | ∞ |

| | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|--|----|--|----------|
| | volúmica das massas | | | | |
| $u(\gamma)$ | Coefficiente de expansão do material | $2,89 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ | -5 | $1,44 \times 10^{-6}$ | ∞ |
| $u(\delta V_{rep})$ | Repetibilidade e das medições | 0,000089 mL | 1 | 0,000089 | 9 |
| $u(\delta V_{res})$ | Resolução da bureta | 0,000289 mL | 1 | 0,000289 | ∞ |
| | | | | $u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 5,12 \times 10^{-7} \text{ mL}^2$ $u_c(V_{20}) = 0,00072 \text{ mL}$ $\nu_{eff}(V_{20}) > 500$ | |

7.3 MICROPIPETA

7.3.1 DADOS EXPERIMENTAIS

A fim de aplicar valores numéricos ao procedimento de cálculo de incerteza descrito acima, foi calibrada uma micropipeta de 100 μL . Os dados estão resumidos na tabela 5.

Tabela 5 – Resumo dos dados para a calibração gravimétrica de uma micropipeta de 100 μL

| Grandeza de entrada x_i | Valor da grandeza de entrada |
|---|---------------------------------------|
| Massa | 0,09956 g |
| Temperatura da água | 19,8 $^\circ\text{C}$ |
| Massa volúmica da água | 0,998248 g/mL |
| Massa volúmica do ar | 0,0012 g/mL |
| Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança | 8,0 g/mL |
| Coefficiente de expansão do material da micropipeta | $2,4 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ |
| Resolução | 0,1 μL |
| Repetibilidade das medições | 0,028 μL |

Depois de analisar os dados da tabela 5 e de determinar o volume da micropipeta de acordo com o modelo matemático correto (equação 1), $V_{20} = 99,71 \mu\text{L}$, é necessário determinar incerteza

padrão de cada uma das grandezas de entrada, os coeficientes de sensibilidade, a incerteza combinada, os graus de liberdade e correspondente fator de expansão k e finalmente a incerteza expandida. Os aspectos pertinentes deste exemplo e as seguintes sub-cláusulas estão resumidos na tabela 6.

7.3.2 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

7.3.2.1 Massa

A incerteza padrão da massa (para I_L e para I_E) foi obtida a partir do valor de calibração da balança $U(bal) = 0,00005$ g, utilizando um factor de expansão igual a 2 e a partir da resolução da balança $u(res) = 0,00001$ g, utilizando uma distribuição rectangular, então:

$$u(I_L) = u(I_E) = \left[u(bal)^2 + u(res)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{0,00005}{2} \right)^2 + \left(\frac{0,00001}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} = 0,000025 \text{ g}$$

Se considerarmos as correlações desprezáveis e que $\delta m = 0$, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) \right]^{1/2} = \left[0,000025^2 + 0,000025^2 \right]^{1/2} = 0,000036 \text{ g}$$

7.3.2.2 Temperatura da água

A incerteza padrão da temperatura da água foi obtida a partir do valor da calibração do termómetro $U(ther) = 0,2$ °C, utilizando um factor de expansão igual a 2,04. Se considerarmos $\delta t = 0$ e $\Delta t = 0$, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$u(t) = \left[\left(\frac{u(ther)}{k} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{0,2}{2,04} = 0,098 \text{ °C}$$

7.3.2.3 Massa volúmica da água

A incerteza padrão relativa à temperatura da água foi obtida a partir do valor dado por Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, para o qual deve ser usado um factor de expansão de 2 e ainda da incerteza da calibração do termómetro, com um valor de $2,34 \times 10^{-6}$ g/mL, então:

$$u(\rho_W) = \left[\left(\frac{9 \times 10^{-7}}{2} \right)^2 + (2,34 \times 10^{-6})^2 \right]^{1/2} = 2,38 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$$

7.3.2.4 Massa volúmica do ar

A incerteza padrão relativa à temperatura do ar foi obtida a partir do valor dado por Spieweck:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$$

7.3.2.5 Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança

Foi utilizado o valor apresentado no certificado de calibração do conjunto de massas, 0,1 g/mL, ao qual está associado um factor de expansão 2:

$$u(\rho_B) = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ g/mL}$$

7.3.2.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do instrumento calibrado

O coeficiente de expansão térmica cúbico do vidro é dado pelo fabricante como $\gamma = 2,4 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$, com uma incerteza expandida de 5%; na ausência de melhor informação, foi assumida uma distribuição de probabilidade rectangular. A incerteza padrão é então:

$$u(\gamma) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 6,93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.3.2.7 Evaporação

Nas condições experimentais, consideradas adequadas, em que foi efectuada a calibração (com uma armadilha de evaporação) considera-se a incerteza da evaporação desprezável.

7.3.2.8 Resolução da micropipeta

A resolução da micropipeta no visor é de 0,1 μL . Por esta razão a incerteza padrão é 0,00006 mL, com uma distribuição rectangular:

$$u(res) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,00006 \text{ mL}$$

7.3.2.9 Repetibilidade das medições

De acordo com a equação (10), a componente da incerteza tipo A pode ser determinada por:

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_0)}{\sqrt{n}} = \frac{0,000089}{\sqrt{10}} = 0,000028 \text{ mL}$$

7.3.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Os resultados do cálculo do coeficiente de sensibilidade, para cada grandeza de entrada, são apresentados em seguida, tendo em conta a equação 11.

7.3.3.1 Massa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right) = A \times B \times C = 1,0029 \text{ mL/g}$$

7.3.3.2 Temperatura da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t}\right) = m \times A \times B \times (-\gamma) = -2,39 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.3.3.3 Massa volúmica da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C = -0,1 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.3.3.4 Massa volúmica do ar

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times (B \times A - 1/\rho_B) = 8,7543 \times 10^{-2} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.3.3.5 Massa volúmica das massas

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} = 1,80 \times 10^{-6} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.3.3.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material da micropipeta

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times (-(t - t_0)) = -1,94 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mL}$$

7.3.3.7 Resolução

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{res}} = 1$$

7.3.3.8 Repetibilidade das medições

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}} = 1$$

7.3.4 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

A incerteza combinada $u(V_{20})$ é calculada a partir da equação 22. Os termos individuais foram determinados e inseridos nesta expressão para obter:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \dots \right. \\ \left. \dots \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{res}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{1/2} = 0,0000735 \text{ mL}$$

7.3.5 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

Não existem covariâncias significativas.

7.3.6 ESCOLHA DO FACTOR DE EXPANSÃO (K) ADEQUADO

Para calcular o factor de expansão (k) é necessário fazer a estimativa do número de graus de liberdade, ν_{ef} , usando a fórmula de Welch-Satterthwaite (23).

$\nu_{eff}(V_{20})=369$, o que corresponde a um coeficiente de expansão $k=2,00$ e uma probabilidade de aproximadamente 95%.

7.3.7 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida é dada por: $U = k \times u(V_{20}) = 2,08 \times 0,000075 = 0,00015 \text{ mL}$

Tabela 6 – Sumário das componentes das incertezas padrão

| Componente da incerteza padrão | Fonte de incerteza | Valor da incerteza padrão | $c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL) | Graus de liberdade |
|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|--|--|--------------------|
| $u(m)$ | Massa | $3,56 \times 10^{-5} \text{ g}$ | 1,00 | $3,56 \times 10^{-5}$ | 205 |
| $u(t)$ | Temperatura da água | 0,0098 °C | $-2,39 \times 10^{-5}$ | $2,34 \times 10^{-6}$ | 50 |

| | | | | | |
|--|--------------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|----------|
| $u(\rho_W)$ | Massa volúmica da água | $2,38 \times 10^{-6} \text{ g / mL}$ | -0,1 | $2,38 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\rho_A)$ | Massa volúmica do ar | $2,89 \times 10^{-7} \text{ g / mL}$ | 0,0875 | $2,53 \times 10^{-8}$ | ∞ |
| $u(\rho_B)$ | Massa volúmica das massas | 0,05 g / mL | $1,80 \times 10^{-6}$ | $9,02 \times 10^{-8}$ | ∞ |
| $u(\gamma)$ | Coefficiente de expansão do material | $6,93 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ | 0,0199 | $1,38 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\delta V_{res})$ | Resolução | 0,00006 mL | 1 | 0,00006 | ∞ |
| $u(\delta V_{rep})$ | Repetibilidade e das medições | 0,0000283 mL | 1 | 0,000028 | 9 |
| $u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 5,66 \times 10^{-9} \text{ mL}$ $u_c(V_{20}) = 0,0000752 \text{ mL}$ $\nu_{eff}(V_{20}) = 420$ | | | | | |

7.4 PICNÓMETRO

7.4.1 DADOS EXPERIMENTAIS

A fim de aplicar valores numéricos ao procedimento de cálculo de incerteza descrito acima, foi calibrado um picnómetro de vidro de 100 mL. Os dados estão resumidos na tabela 7.

Tabela 7 – Resumo dos dados para a calibração gravimétrica de um picnómetro de 100 mL (valores médios)

| Grandeza de entrada x_i | Valor da grandeza de entrada |
|---|-------------------------------------|
| Massa | 99,9106 g |
| Temperatura da água | 19,9 °C |
| Massa volúmica da água | 0,9982 g/mL |
| Massa volúmica do ar | 0,0012 g/mL |
| Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança | 8 g/mL |
| Coefficiente de expansão do aço inox | $1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ |
| Repetibilidade das medições | $3,92 \times 10^{-3} \text{ mL}$ |

Depois de analisar os dados da tabela 7 e de determinar o volume do picnómetro de acordo com o modelo matemático correto (equação 1), $V_{20} = 100,196 \text{ mL}$, é necessário determinara incerteza

padrão de cada uma das grandezas de entrada, os coeficientes de sensibilidade, a incerteza combinada, os graus de liberdade e correspondente fator de expansão k e finalmente a incerteza expandida. Os aspectos pertinentes deste exemplo e as seguintes sub-cláusulas estão resumidos na tabela 8.

7.4.2 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

7.4.2.1 Massa

A incerteza padrão da massa (para I_L e para I_E) foi obtida a partir do valor de calibração da balança $U(bal) = 0,01$ g, utilizando um factor de expansão igual a 2 e a partir da resolução da balança $u(res) = 0,0005$ g, utilizando uma distribuição rectangular, então:

$$u(I_L) = u(I_E) = \left[u(bal)^2 + u(res)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\left(\frac{0,01}{2} \right)^2 + \left(\frac{0,001/2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0,0050 \text{ g}$$

Se considerarmos as correlações desprezáveis e que $\delta m = 0$, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[0,005^2 + 0,005^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0,0071 \text{ g}$$

7.4.2.2 Temperatura da água

A incerteza padrão da temperatura da água foi obtida a partir do valor da calibração do termómetro $U(ther) = 0,01$ °C, utilizando um factor de expansão igual a 2. Se considerarmos $\delta t = 0$ e $\Delta t = 0$, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$u(t) = \left[\left(\frac{u(ther)}{k} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ °C}$$

7.4.2.3 Massa volúmica da água

A incerteza padrão relativa à temperatura da água foi obtida a partir do valor dado por Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, para o qual deve ser usado um factor de expansão de 2 e ainda da incerteza da calibração do termómetro, com um valor de $1,22 \times 10^{-6}$ g/mL, então:

$$u(\rho_w) = \left[\left(\frac{9 \times 10^{-7}}{2} \right)^2 + (1,22 \times 10^{-6})^2 \right]^{1/2} = 1,52 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$$

7.4.2.4 Massa volúmica do ar

A incerteza padrão relativa à temperatura do ar foi obtida a partir do valor dado por Spieweck:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$$

7.4.2.5 Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança

Foi utilizado o valor apresentado no certificado de calibração do conjunto de massas, 0,06 g/mL, ao qual está associado um factor de expansão 2:

$$u(\rho_B) = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ g/mL}$$

7.4.2.6 Coeficiente de expansão térmica cúbica do material do instrumento calibrado

O coeficiente de expansão térmica cúbico do picnómetro é dado pelo fabricante como $\gamma = 1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, com uma incerteza expandida de 5%; na ausência de melhor informação, foi assumida uma distribuição de probabilidade rectangular. A incerteza padrão é então:

$$u(\gamma) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.4.2.7 Evaporação

A pesagem do picnómetro foi efectuada imediatamente após o acerto do menisco e o capilar é muito estreito portanto o erro e a incerteza devido à evaporação são insignificantes.

7.4.2.8 Repetibilidade das medições

De acordo com a equação (10), a componente da incerteza tipo A pode ser determinada por:

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_o)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0039}{\sqrt{10}} = 0,0012 \text{ mL}$$

7.4.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Os resultados do cálculo do coeficiente de sensibilidade, para cada grandeza de entrada, são apresentados em seguida, tendo em conta a equação 11.

7.4.3.1 Massa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right) = A \times B \times C = 1$$

7.4.3.2 Temperatura da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t}\right) = m \times A \times B \times (-\gamma) = -1 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.4.3.3 Massa volúmica da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C = -100 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.4.3.4 Massa volúmica do ar

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times (B \times A - 1/\rho_B) = 88 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.4.3.5 Massa volúmica das massas

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} = 1,88 \times 10^{-3} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.4.3.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do picnómetro

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times (-(t - t_0)) = 11,5^\circ\text{C} \cdot \text{mL}$$

7.4.3.7 Repetibilidade das medições

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}} = 1$$

7.4.4 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

A incerteza combinada $u(V_{20})$ é calculada a partir da equação 22. Os termos individuais foram determinados e inseridos nesta expressão para obter:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \dots \right. \\ \left. \dots + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{\frac{1}{2}} = 0,0072 \text{ mL}$$

7.4.5 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

Não existem covariâncias significativas.

7.4.6 ESCOLHA DO FACTOR DE EXPANSÃO (K) ADEQUADO

Para calcular o factor de expansão (k) é necessário fazer a estimativa do número de graus de liberdade, ν_{eff} , usando a fórmula de Welch-Satterthwaite.

$\nu_{eff}(V_{20}) = 229$, o que corresponde a um coeficiente de expansão $k=2$ e uma probabilidade de aproximadamente 95%.

7.4.7 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida é dada por: $U = k \times u(V_{20}) = 2 \times 0,0072 = 0,0014 \text{ mL}$

Tabela 8 – Sumário das componentes das incertezas padrão

| Componente da incerteza padrão | Fonte de incerteza | Valor da incerteza padrão | $c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL) | Graus de liberdade |
|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|--------------------|
| $u(m)$ | Massa | $7,08 \times 10^{-3} \text{ g}$ | 1,00 | $7,10 \times 10^{-3}$ | 220 |
| $u(t)$ | Temperatura da água | 0,005 °C | -1×10^{-3} | $-5,01 \times 10^{-6}$ | 50 |
| $u(\rho_w)$ | Massa volúmica da água | $1,52 \times 10^{-6} \text{ g / mL}$ | -100 | $1,52 \times 10^{-4}$ | 50 |
| $u(\rho_A)$ | Massa volúmica do ar | $2,89 \times 10^{-7} \text{ g / mL}$ | 88 | $2,54 \times 10^{-5}$ | ∞ |
| $u(\rho_B)$ | Massa volúmica das massas | 0,03 g / mL | $1,88 \times 10^{-3}$ | $5,64 \times 10^{-5}$ | ∞ |
| $u(\gamma)$ | Coefficiente de expansão do material | $2,89 \times 10^{-7} / \text{°C}$ | 11,5 | $3,33 \times 10^{-6}$ | ∞ |
| $u(\delta V_{rep})$ | Repetibilidade das medições | $1,24 \times 10^{-3} \text{ mL}$ | 1 | $1,24 \times 10^{-3}$ | 9 |
| | | | | $u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 5,2 \times 10^{-5} \text{ mL}^2$ | |
| | | | | $u_c(V_{20}) = 0,0072 \text{ mL}$ | |

$$v_{eff}(V_{20}) = 229$$

7.5 PIPETA GRADUADA DE ESCOAMENTO TOTAL

7.5.1 DADOS EXPERIMENTAIS

A fim de aplicar valores numéricos ao procedimento de cálculo de incerteza descrito acima, foi calibrada uma pipeta graduada de escoamento total de 2 mL. Os dados estão resumidos na tabela 9.

Tabela 9 – Resumo dos dados para a calibração gravimétrica uma pipeta graduada de escoamento total de 2 mL (valores médios)

| Grandeza de entrada x_i | Valor da grandeza de entrada |
|---|--|
| Massa | 2,024 g |
| Temperatura da água | 19,22 °C |
| Massa volúmica da água | 0,9984 g/mL |
| Massa volúmica do ar | 0,0012 g/mL |
| Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança | 7,96 g/mL |
| Coefficiente de expansão do material (vidro) | $1,00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ |
| Leitura do menisco | 0,01 mL |
| Repetibilidade das medições | 0,0014546 mL |

Depois de analisar os dados da tabela 9 e de determinar o volume da pipeta de acordo com o modelo matemático correto (equação 1), $V_{20} = 2,0285$ mL, é necessário determinar a incerteza padrão de cada uma das grandezas de entrada, os coeficientes de sensibilidade, a incerteza combinada, os graus de liberdade e correspondente fator de expansão k e finalmente a incerteza expandida. Os aspectos pertinentes deste exemplo e as seguintes sub-cláusulas estão resumidos na tabela 10.

7.5.2 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

7.5.2.1 Massa

A incerteza padrão da massa (para I_L e para I_E) foi obtida a partir do valor de calibração da balança $U(bal) = 0,001$ g, utilizando um factor de expansão igual a 2 e a partir da resolução da balança $u(res) = 0,0005$ g, utilizando uma distribuição rectangular, então:

$$u(I_L) = u(I_E) = \left[u(bal)^2 + u(res)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{0,001}{2} \right)^2 + \left(\frac{0,001/2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} = 0,000577 \text{ g}$$

Se considerarmos as correlações desprezáveis e que $\delta m = 0$, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) \right]^{1/2} = \left[0,000577^2 + 0,000577^2 \right]^{1/2} = 0,000816 \text{ g}$$

7.5.2.2 Temperatura da água

A incerteza padrão da temperatura da água foi obtida a partir do valor da calibração do termómetro $U(ther) = 0,01$ °C, utilizando um fator de expansão igual a 2. Se considerarmos $\delta t = 0$ e $\Delta t = 0$, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$u(t) = \left[\left(\frac{u(ther)}{k} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ °C}$$

7.5.2.3 Massa volúmica da água

A incerteza padrão relativa à temperatura da água foi obtida a partir do valor dado por Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, para o qual deve ser usado um factor de expansão de 2 e ainda da incerteza da calibração do termómetro, com um valor de $1,41 \times 10^{-6}$ g/mL, então:

$$u(\rho_W) = \left[\left(\frac{9 \times 10^{-7}}{2} \right)^2 + (1,41 \times 10^{-6})^2 \right]^{1/2} = 1,22 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$$

7.5.2.4 Massa volúmica do ar

A incerteza padrão relativa à temperatura do ar foi obtida a partir do valor dado por Spieweck:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$$

7.5.2.5 Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança

Foi utilizado o valor apresentado no certificado de calibração do conjunto de massas, 0,06 g/mL, ao qual está associado um factor de expansão 2:

$$u(\rho_B) = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ g/mL}$$

7.5.2.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do instrumento calibrado

O coeficiente de expansão térmica cúbico do vidro é dado pelo fabricante como $\gamma = 1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, com uma incerteza expandida de 5%; na ausência de melhor informação, foi assumida uma distribuição de probabilidade rectangular. A incerteza padrão é então:

$$u(\gamma) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

7.5.2.7 Leitura do menisco

A posição do menisco foi determinada utilizando auxiliares ópticos e por esta razão a incerteza padrão é 0,01 mL, com uma distribuição rectangular:

$$u(men) = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,006 \text{ mL}$$

7.5.2.8 Evaporação

A pesagem foi efectuada imediatamente após o acerto do menisco, portanto o erro e a incerteza devido à evaporação são insignificantes.

7.5.2.9 Repetibilidade das medições

De acordo com a equação (10), a componente da incerteza tipo A pode ser determinada por:

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_o)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0049}{\sqrt{10}} = 0,0015 \text{ mL}$$

7.5.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Os resultados do cálculo do coeficiente de sensibilidade, para cada grandeza de entrada, são apresentados em seguida, tendo em conta a equação 11.

7.5.3.1 Massa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right) = A \times B \times C = 1$$

7.5.3.2 Temperatura da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t}\right) = m \times A \times B \times (-\gamma) = -2,03 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.5.3.3 Massa volúmica da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C = -2,03 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.5.3.4 Massa volúmica do ar

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times (B \times A - 1/\rho_B) = 1,78 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.5.3.5 Massa volúmica das massas

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} = 3,85 \times 10^{-5} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.5.3.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material da pipeta

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times (-(t - t_0)) = 1,68 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mL}$$

7.5.3.7 Leitura do menisco

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{men}} = 1$$

7.5.3.8 Repetibilidade das medições

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}} = 1$$

7.5.4 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

A incerteza combinada $u(V_{20})$ é calculada a partir da equação 22. Os termos individuais foram determinados e inseridos nesta expressão para obter:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \dots \right. \\ \left. \dots \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{\frac{1}{2}} = 0,006 \text{ mL}$$

7.5.5 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

Não existem covariâncias significativas.

7.5.6 ESCOLHA DO FACTOR DE EXPANSÃO (K) ADEQUADO

Para calcular o factor de expansão (k) é necessário fazer a estimativa do número de graus de liberdade, ν_{ef} , usando a fórmula de Welch-Satterthwaite (23).

$\nu_{eff}(V_{20}) > 500$, o que corresponde a um coeficiente de expansão $k=2$ e uma probabilidade de aproximadamente 95%.

7.5.7 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida é dada por: $U = k \times u(V_{20}) = 2 \times 0,006 = 0,012 \text{ mL}$

Tabela 10 – Sumário das componentes das incertezas padrão

| Componente da incerteza padrão | Fonte de incerteza | Valor da incerteza padrão | $c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL) | Graus de liberdade |
|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------|
| $u(m)$ | Massa | $8,16 \times 10^{-4} \text{ g}$ | 1,00 | $8,16 \times 10^{-4}$ | 359 |
| $u(t)$ | Temperatura da água | 0,005 °C | $-2,03 \times 10^{-5}$ | $-1,01 \times 10^{-7}$ | 50 |
| $u(\rho_w)$ | Massa volúmica da água | $1,22 \times 10^{-6} \text{ g / mL}$ | -2,03 | $1,23 \times 10^{-6}$ | ∞ |
| $u(\rho_A)$ | Massa volúmica do ar | $2,89 \times 10^{-7} \text{ g / mL}$ | 1,78 | $5,14 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\rho_B)$ | Massa volúmica das massas | 0,034 g / mL | $3,85 \times 10^{-5}$ | $1,33 \times 10^{-6}$ | ∞ |
| $u(\gamma)$ | Coefficiente de expansão do material | $2,89 \times 10^{-7} / \text{°C}$ | 1,66 | $4,81 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\delta V_{men})$ | Leitura do | 0,006 mL | 1 | 0,006 | ∞ |

| | | | | | |
|---|-------------------------------|-----------|---|--------|---|
| | menisco | | | | |
| $u(\delta V_{rep})$ | Repetibilidade e das medições | 0,0015 mL | 1 | 0,0015 | 9 |
| $u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mL}$ $u_c(V_{20}) = 0,012 \text{ mL}$ $\nu_{eff}(V_{20}) > 500$ | | | | | |

7.6 SERINGA

7.6.1 DADOS EXPERIMENTAIS

A fim de aplicar valores numéricos ao procedimento de cálculo de incerteza descrito acima, foi calibrada uma seringa de 1 mL. Os dados estão resumidos na tabela 11.

Tabela 11 – Resumo dos dados para a calibração gravimétrica de uma seringa de 1 mL

| Grandeza de entrada x_i | Valor da grandeza de entrada |
|---|--|
| Massa | 0,99958 g |
| Temperatura da água | 21,96 °C |
| Massa volúmica da água | 0,9978 g/mL |
| Massa volúmica do ar | 0,0012 g/mL |
| Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança | 7,96 g/mL |
| Coefficiente de expansão do material da seringa | $1,00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ |
| Leitura do menisco | 0,005 mL |
| Repetibilidade das medições | 0,00017 mL |

Depois de analisar os dados da tabela 11 e de determinar o volume da seringa de acordo com o modelo matemático correto (equação 1), $V_{20} = 1,00282 \text{ mL}$, é necessário determinar a incerteza padrão de cada uma das grandezas de entrada, os coeficientes de sensibilidade, a incerteza combinada, os graus de liberdade e correspondente fator de expansão k e finalmente a incerteza

expandida. Os aspectos pertinentes deste exemplo e as seguintes sub-cláusulas estão resumidos na tabela 12.

7.6.2 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

7.6.2.1 Massa

A incerteza padrão da massa (para I_L e para I_E) foi obtida a partir do valor de calibração da balança $U(bal) = 0,00001$ g, utilizando um factor de expansão igual a 2 e a partir da resolução da balança $u(res) = 0,00001$ g, utilizando uma distribuição rectangular, então:

$$u(I_L) = u(I_E) = \left[u(bal)^2 + u(res)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\left(\frac{0,00001}{2} \right)^2 + \left(\frac{0,00001/\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0,000008 \text{ g}$$

Se considerarmos as correlações desprezáveis e que $\delta m = 0$, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$u(m) = \left[u^2(I_L) + u^2(I_E) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[0,00008^2 + 0,00008^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0,000014 \text{ g}$$

7.6.2.2 Temperatura da água

A incerteza padrão da temperatura da água foi obtida a partir do valor da calibração do termómetro $U(ther) = 0,01$ °C, utilizando um factor de expansão igual a 2. Se considerarmos $\delta t = 0$ e $\Delta t = 0$, a equação (7) pode ser reescrita como:

$$u(t) = \left[\left(\frac{u(ther)}{k} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ °C}$$

7.6.2.3 Massa volúmica da água

A incerteza padrão relativa à temperatura da água foi obtida a partir do valor dado por Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, para o qual deve ser usado um factor de expansão de 2 e ainda da incerteza da calibração do termómetro, com um valor de $1,30 \times 10^{-6}$ g/mL, então:

$$u(\rho_w) = \left[\left(\frac{9 \times 10^{-7}}{2} \right)^2 + \left(1,30 \times 10^{-6} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 1,59 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$$

7.6.2.4 Massa volúmica do ar

A incerteza padrão relativa à temperatura do ar foi obtida a partir do valor dado por Spieweck:

$$u(\rho_A) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$$

7.6.2.5 Massa volúmica das massas utilizadas na calibração da balança

Foi utilizado o valor apresentado no certificado de calibração do conjunto de massas, 0,06 g/mL, ao qual está associado um factor de expansão 2:

$$u(\rho_B) = \frac{0,06}{2} = 0,03 \text{ g/mL}$$

7.6.2.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material do instrumento calibrado

O coeficiente de expansão térmica cúbico do vidro é dado pelo fabricante como $\gamma = 1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, com uma incerteza expandida de 5%; na ausência de melhor informação, foi assumida uma distribuição de probabilidade rectangular. A incerteza padrão é então:

$$u(\gamma) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} = 2,89 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

7.6.2.7 Incerteza do ajuste da posição do êmbolo

A posição do menisco foi determinada com base em metade do valor da espessura da linha de referência da seringa resultando numa incerteza padrão é 0,005 mL, com uma distribuição rectangular:

$$u(\text{men}) = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,003 \text{ mL}$$

7.6.2.8 Evaporação

Nas condições experimentais, consideradas adequadas, em que foi efetuada a calibração (com uma armadilha de evaporação) considera-se a incerteza da evaporação desprezável.

7.6.2.9 Repetibilidade das medições

De acordo com a equação (10), a componente da incerteza tipo A pode ser determinada por:

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_o)}{\sqrt{n}} = \frac{0,00055}{\sqrt{10}} = 0,00017 \text{ mL}$$

7.6.3 COEFICIENTE DE SENSIBILIDADE DE CADA GRANDEZA DE ENTRADA

Os resultados do cálculo do coeficiente de sensibilidade, para cada grandeza de entrada, são apresentados em seguida, tendo em conta a equação 11.

7.6.3.1 Massa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial m}\right) = A \times B \times C = 1$$

7.6.3.2 Temperatura da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial t}\right) = m \times A \times B \times (-\gamma) = -1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

7.6.3.3 Massa volúmica da água

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w}\right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2} = -m \times A^2 \times B \times C = -1 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.6.3.4 Massa volúmica do ar

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A}\right) = m \times C \times A \times \left[\frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] = m \times A \times C \times (B \times A - 1/\rho_B) = 0,88 \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.6.3.5 Massa volúmica das massas

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B}\right) = m \times A \times C \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} = 1,87 \times 10^{-5} \text{ mL}^2/\text{g}$$

7.6.3.6 Coeficiente de expansão térmica cúbico do material da seringa

$$\left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma}\right) = m \times A \times B \times -(t - t_0) = -1,97 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mL}$$

7.6.3.7 Leitura do menisco

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{men}} = 1$$

7.6.3.8 Repetibilidade das medições

$$\frac{\partial V_0}{\partial \delta V_{rep}} = 1$$

7.6.4 INCERTEZA PADRÃO COMBINADA DA MENSURANDA

A incerteza combinada $u(V_{20})$ é calculada a partir da equação 22. Os termos individuais foram determinados e inseridos nesta expressão para obter:

$$u(V_0) = \left[\left(\frac{\partial V_0}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \dots \right. \\ \left. \dots \left(\frac{\partial V_0}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \left(\frac{\partial V_0}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) \right]^{1/2} = 0,0029 \text{ mL}$$

7.6.5 AVALIAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE COVARIÂNCIAS

Não existem covariâncias significativas.

7.6.6 ESCOLHA DO FACTOR DE EXPANSÃO (K) ADEQUADO

Para calcular o factor de expansão (k) é necessário fazer a estimativa do número de graus de liberdade, ν_{ef} , usando a fórmula de Welch-Satterthwaite (23).

$\nu_{eff}(V_{20}) > 500$, o que corresponde a um coeficiente de expansão $k=2$ e uma probabilidade de aproximadamente 95%.

7.6.7 INCERTEZA EXPANDIDA

A incerteza expandida é dada por: $U = k \times u(V_{20}) = 2 \times 0,0029 \text{ mL} = 0,0058 \text{ mL}$

Tabela 22 – Sumário das componentes das incertezas padrão

| Componente da incerteza padrão | Fonte de incerteza | Valor da incerteza padrão | $c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL) | Graus de liberdade |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------------------|--|--|--------------------|
| $u(m)$ | Massa | $1,14 \times 10^{-5} \text{ g}$ | 1,00 | $1,14 \times 10^{-5}$ | 264 |
| $u(t)$ | Temperatura da água | 0,005 °C | -1×10^{-5} | $5,00 \times 10^{-8}$ | 50 |
| $u(\rho_w)$ | Massa | $1,59 \times 10^{-6} \text{ g /}$ | -1,01 | $1,60 \times 10^{-6}$ | ∞ |

| | | | | | |
|---|--------------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|----------|
| | volúmica da água | mL | | | |
| $u(\rho_A)$ | Massa volúmica do ar | $2,89 \times 10^{-7} \text{ g / mL}$ | 0,88 | $2,54 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\rho_B)$ | Massa volúmica das massas | 0,034 g / mL | $1,87 \times 10^{-5}$ | $6,49 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\gamma)$ | Coefficiente de expansão do material | $2,89 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ | -1,97 | $5,67 \times 10^{-7}$ | ∞ |
| $u(\delta V_{men})$ | Leitura do menisco | 0,003 mL | 1 | 0,003 | ∞ |
| $u(\delta V_{rep})$ | Repetibilidade e das medições | 0,00017 mL | 1 | 0,00017 | 9 |
| $u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 8,04 \times 10^{-6} \text{ mL}$ $u_c(V_{20}) = 0,0029 \text{ mL}$ $\nu_{eff}(V_{20}) > 500$ | | | | | |

8 REFERÊNCIAS

1. BIPM et al, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), 2nd ed., International Organization for Standardization, Genève, 1995
2. ISO 3696 (1987) – Water for analytical laboratory use: specification and test methods
3. ISO 4787 - Laboratory glassware - Volumetric glassware - Methods for use and testing of capacity; Genève 1984
4. Batista, E., Paton R. The selection of water property formulae for volume and flow calibration, Metrologia, 2007, 44, 453-463
5. Tanaka, M., et. al; Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia, 2001, 38, 301-309
6. A. Picard, R.S. Davis, M. Glaser and K Fujii, “ Revised formula for the density of moist air Metrologia, 2008, Vol. 45, p 149-145
7. F Spieweck; H. Bettin, Review: Solid and liquid density determination”, Tm-Technisches Messen 59(1992) 7/8
8. OIML R 111 (2004) - Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M2, M3
9. ASTM E542: Standard Practice for Calibration of laboratory Volumetric Apparatus, 1st ed., American Standard, 1st ed., 2000

