

# Guia **RELACRE** 1

**CALIBRAÇÃO**

.....

**DE MATERIAL**

.....

**VOLUMÉTRICO**

Impressão de documento eletrónico  
RELACRE reprodução proibida



Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

---

**FICHA TÉCNICA**

---

TÍTULO:

Guia RELACRE 1, ed.03

CALIBRAÇÃO DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

EDIÇÃO: RELACRE

DESIGN GRÁFICO: RELACRE

CAPA: Alda Rosa

DEPÓSITO LEGAL: 211932/04

ISBN: 972 - 8574 – 09 - 6

---

# Guia RELACRE 1

EDIÇÃO 03: NOVEMBRO 09

**CALIBRAÇÃO DE**

**MATERIAL**

**VOLUMÉTRICO**

Impressão de documento eletrônico  
RELACRE reprodução proibida

A presente edição foi elaborada pelo GRUPO DE TRABALHO **GT07**  
Volume

## “CALIBRAÇÃO DE MATERIAL VOLUMÉTRICO”

da COMISSÃO TÉCNICA RELACRE CTR04

### “METROLOGIA”

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.

Colaboraram na elaboração da presente edição:

<i>Elsa Batista - Coordenadora</i>	<i>IPQ</i>
Isabel Faria	NORMAX
Joaquim Ferreira	DREN
José Santos Reis	SOQUIMICA
José Eduardo Oliveira	SOQUIMICA
Antonieta Costa	ISQ
Cristina Flores	INSA

Direitos de Autor protegidos segundo legislação em vigor.

Proibida cópia total ou parcial sem autorização escrita da RELACRE.

	ÍNDICE
<b>1. ÂMBITO</b> .....	<b>6</b>
1.1 SUMÁRIO.....	6
1.2 CAPACIDADE.....	6
1.3 SEGURANÇA.....	6
<b>2. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>6</b>
<b>3. OBJECTIVO</b> .....	<b>7</b>
<b>4. DEFINIÇÕES</b> .....	<b>8</b>
4.1 DEFINIÇÕES DE CARÁCTER GERAL .....	8
4.2 DEFINIÇÕES DE CARÁCTER METROLÓGICO .....	11
4.3 MATERIAL VOLUMÉTRICO .....	11
4.3.1 INSTRUMENTOS SEM ÊMBOLO .....	11
4.3.2 INSTRUMENTOS COM ÊMBOLO .....	14
<b>5. UNIDADES DE MEDIDA</b> .....	<b>18</b>
5.1 VOLUME.....	18
5.2 MASSA .....	18
5.3 TEMPERATURA (DE REFERÊNCIA).....	18
<b>6. MEIOS DE CALIBRAÇÃO</b> .....	<b>18</b>
6.1 INSTRUMENTOS SEM ÊMBOLO.....	18
6.1.1 Balança .....	18
6.1.2 Termómetro.....	19
6.1.3 Cronómetro.....	19
6.1.4 Barómetro.....	19
6.1.5 Higrómetro.....	19
6.1.6 Recipiente de pesagem.....	19
6.1.7 Líquido de Calibração .....	19
6.2 INSTRUMENTOS COM ÊMBOLO .....	20
6.2.1 Balança.....	20
6.2.2 Termómetro .....	20
6.2.3 Cronómetro .....	20
6.2.4 Barómetro .....	20
6.2.5 Higrómetro .....	20
6.2.6 Recipiente de Pesagem .....	20
6.2.7 Líquido de Calibração.....	21
<b>7. PROCEDIMENTOS GERAIS</b> .....	<b>21</b>
7.1 LIMPEZA .....	21
7.2 ESTABILIZAÇÃO DA TEMPERATURA .....	22
7.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	22
7.3.1 INSTRUMENTOS SEM ÊMBOLO.....	22
7.3.2 INSTRUMENTOS COM ÊMBOLO.....	23
7.4 AJUSTE DO MENISCO (SE APLICÁVEL) .....	23
7.5 MANUSEAMENTO DO INSTRUMENTO A CALIBRAR .....	25
<b>8. CALIBRAÇÕES</b> .....	<b>25</b>
8.1 CALIBRAÇÃO DE BALÕES .....	25
8.1.1 BALÕES VOLUMÉTRICOS (IN).....	25
8.1.2 BALÕES DE ESCOAMENTO (EX).....	26
8.2 CALIBRAÇÃO DE PIPETAS.....	26
8.2.1 PIPETAS VOLUMÉTRICAS E GRADUADAS DE ESCOAMENTO TOTAL.....	26

8.2.2 PIPETAS VOLUMÉTRICAS E GRADUADAS DE ESCOAMENTO DIFERENCIAL .....	27
<b>8.3 CALIBRAÇÃO DE BURETAS DE VIDRO .....</b>	<b>28</b>
<b>8.4 CALIBRAÇÃO DE PICNÓMETROS DE VIDRO OU METAL... ..</b>	<b>29</b>
<b>8.5 CALIBRAÇÃO DE PROJETAS .....</b>	<b>29</b>
<b>8.6 CALIBRAÇÃO DE MICROPIPETAS.....</b>	<b>30</b>
8.6.1 PIPETAS MONOCANAL DE ÊMBOLO COM INTERFACE DE AR .....	30
8.6.2 PIPETAS MULTI-CANAL DE ÊMBOLO .....	32
8.6.3 PIPETAS DE DESLOCAMENTO POSITIVO.....	32
<b>8.7 CALIBRAÇÃO DE BURETAS COM ÊMBOLO .....</b>	<b>33</b>
<b>8.8 CALIBRAÇÃO DE DILUIDORES .....</b>	<b>34</b>
<b>8.9 CALIBRAÇÃO DE DISPENSADORES.....</b>	<b>35</b>
<b>8.10 CALIBRAÇÃO DE SERINGAS E MICROSERINGAS .....</b>	<b>35</b>
<b>9. PESAGEM .....</b>	<b>36</b>
<b>10. CONVERSÃO DE MASSA PARA VOLUME .....</b>	<b>37</b>
10.1 CÁLCULOS .....	38
10.2 DETERMINAÇÃO DO ERRO DE MEDIÇÃO .....	40
10.3 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA.....	41
FONTE.....	43
DE INCERTEZA .....	43
<b>11. PERIODICIDADE DE CALIBRAÇÃO DE INSTRUMENTOS VOLUMÉTRICOS .....</b>	<b>44</b>

## 1. ÂMBITO

### 1.1 SUMÁRIO

Este guia descreve os procedimentos utilizados na calibração de material volumétrico, de uso corrente nos laboratórios químicos e clínicos, baseando-se na determinação gravimétrica da massa de água contida (material “In”) ou escoada (material “Ex”) e na conversão deste valor para volume, à temperatura de referência de 20 °C, utilizando equações adequadas e tabelas.

Descrevem-se procedimentos gerais para a limpeza, estabilização da temperatura, condições experimentais, ajuste do menisco e manuseamento do equipamento, para a calibração de material volumétrico e para a pesagem.

Apresenta-se o processo de cálculo para a conversão de massa em volume à temperatura de referência, as equações de determinação da massa volúmica da água em função da temperatura e da massa volúmica do ar e a tabela do coeficiente de expansão cúbica para os materiais mais utilizados em instrumentos volumétricos.

### 1.2 CAPACIDADE

Este guia abrange material com capacidade entre os limites de 1 µL e 10 L.

### 1.3 SEGURANÇA

Podem estar envolvidos materiais, operações ou equipamentos perigosos, não se pretendendo enumerar todos os problemas de segurança associados ao seu uso. É da responsabilidade dos utilizadores consultar ou estabelecer métodos correctos no que se refere à segurança e à saúde e determinar a aplicabilidade dos regulamentos limitativos do seu uso.

## 2. REFERÊNCIAS

ISO 384 - Laboratory glassware - Principles of design and construction of volumetric glassware

ISO 385 - Laboratory glassware - Burettes

ISO 648 - Laboratory glassware - One-mark pipettes

ISO 835 - Laboratory glassware - Graduated pipettes

ISO 1042 - Laboratory glassware - One-mark volumetric flasks

ISO 2811 – 1- Paints and varnishes – Determination of density – part 1: pycnometer method

ISO 3507 - Laboratory glassware - Pycnometer

- ISO 3696 - Water for analytical laboratory use - Specification and test methods
- ISO 4787 - Laboratory glassware - Volumetric glassware: Methods for use and testing of capacity
- ISO 4788 - Laboratory glassware - Graduated measuring cylinders
- ISO 8655-1 - Piston-operated volumetric apparatus - Part 1: Terminology, general requirements and user recommendations
- ISO 8655-2 - Piston-operated volumetric apparatus - Part 2: Piston pipettes
- ISO 8655-3 - Piston-operated volumetric apparatus - Part 3: Piston burettes
- ISO 8655-4 - Piston-operated volumetric apparatus - Part 4: Dilutors
- ISO 8655-5 - Piston-operated volumetric apparatus - Part 5: Dispensers
- ISO 8655-6 - Piston-operated volumetric apparatus - Part 6: Gravimetric methods for the determination of measurement error
- ASTM E 542 - Standard practice for calibration of laboratory volumetric apparatus.
- ASTM E 1157 - Standard specification for sampling and testing of reusable laboratory glassware
- VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia - Termos Fundamentais e Gerais, Instituto Português da Qualidade, 3ª Edição, Julho 2008
- GUM - (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML) - Guide to the expression of uncertainty in measurement
- EA-4/02 - Expression of the uncertainty of measurement in calibration
- EURACHEM/CITAC Guide (2<sup>nd</sup> Edition) - Quantifying uncertainty in analytical measurement
- Tanaka M., Girard G., Davies R., Peut A., Bignel N., 2001, Metrologia, 38, 301-309
- Spieweck F. and Bettin H. Review: "Solid and liquid density determination". tm –Technisches Messen, 59,1992, pp 237-244 and pp. 285-292
- OIML D 28 (2004) – Conventional value of the result of weighing in air

### **3. OBJECTIVO**

---

O principal objectivo deste guia é fornecer procedimentos rigorosos e uniformes que possam ser utilizados para calibrar uma grande variedade de material volumétrico.

As técnicas descritas são de fácil aplicação e conduzem a resultados reproduzíveis, desde que sejam correctamente seguidas.

Desta forma, é possível verificar a calibração original do material volumétrico, e/ou proceder a novas calibrações sempre que seja necessário.



## 4. DEFINIÇÕES

### 4.1 DEFINIÇÕES DE CARÁCTER GERAL

#### Densidade de líquidos (relative density)

Razão entre a massa de um dado volume do líquido e a massa de igual volume de um líquido de referência (normalmente água destilada), à mesma temperatura.

A densidade de um líquido é uma grandeza adimensional e o seu símbolo é o *d*.

É pouco utilizada em metrologia.

#### Massa volúmica de líquidos (density ou specific gravity)

Razão entre a massa de dado volume de líquido e esse volume (massa da unidade de volume do líquido), a uma dada temperatura.

Depende da natureza do líquido, da pressão e da temperatura.

Exprime-se em  $\text{kg/m}^3$  ou  $\text{g/cm}^3$  ( $\text{g/mL}$ ) e o seu símbolo é o  $\rho$ .

Nota:  $1 \text{ g/mL} = 1\,000 \text{ kg/m}^3$ .

#### Material “Ex” (to deliver)

Material marcado para escoar, isto é, instrumento cuja capacidade é igual ao volume de água que esse instrumento escoar, à temperatura de referência, quando é cheio até ao seu traço de referência e depois é esvaziado.

#### Material “In” (to contain)

Material marcado para conter, isto é, instrumento cuja capacidade é igual ao volume de água que esse instrumento contém, à temperatura de referência, quando cheio até ao seu traço de referência.

#### Menisco

Interface entre o ar e o líquido a ser medido.

#### Tempo de escoamento (delivery time)

**Buretas:** Tempo necessário para a descida livre do menisco de água desde o traço marcado superior (linha zero) até ao traço marcado inferior.

Este tempo é determinado mantendo a torneira completamente aberta e para que a extremidade da ponta não fique em contacto com o recipiente de pesagem.

O tempo de escoamento assim determinado deve situar-se dentro dos limites fixados para cada tipo de bureta.

**Pipetas:** Tempo necessário para a descida livre do menisco de água desde o traço marcado superior até ao ponto onde o menisco parece imobilizar-se na ponta (pipetas de escoamento total) ou até ao traço inferior (pipetas de escoamento diferencial).

Este tempo é determinado colocando a pipeta na posição vertical e o recipiente de pesagem (que deve ser de vidro, pois os efeitos de capilaridade que influenciam este tempo dependem consideravelmente da natureza do material) ligeiramente inclinado, para que a extremidade da ponta fique em contacto com a parede interna do recipiente, mas sem deslizar sobre ela.

O tempo de escoamento assim determinado deve situar-se dentro dos limites fixados para cada tipo de pipeta.

#### **Tempo de espera (waiting time)**

**Buretas:** O tempo de espera, se existir, é o período de tempo que é necessário esperar desde que se fecha a torneira, quando o menisco se encontra ligeiramente acima do traço inferior até ao ajuste final desse menisco.

**Pipetas:** O tempo de espera, se existir, é o período de tempo que é necessário esperar desde que o menisco se imobiliza na ponta de escoamento até que a extremidade da ponta seja retirada do recipiente receptor (pipetas de escoamento total) ou desde que se interrompe o escoamento quando o menisco se encontra ligeiramente acima do traço inferior até ao ajuste final desse menisco (pipetas de escoamento diferencial).

O tempo de espera, se existir, vem gravado no respectivo material (para buretas é normalmente 30 s e para pipetas é normalmente 15 s).

#### **Tolerância**

Parâmetro que nos indica os limites de variação máxima (superior e inferior) da medida nominal especificada.

## **Volume Nominal**

### ***Balão volumétrico (In)***

O volume nominal dum balão volumétrico (In) define-se como o volume de água destilada, a 20 °C, expresso em mL, contido no balão, também a 20 °C, quando cheio até ao traço de referência (Volume “In”).

### ***Balão volumétrico (Ex)***

O volume nominal dum balão volumétrico (Ex) define-se como o volume de água destilada, a 20 °C, expresso em mL, escoado pelo balão, também a 20 °C, quando cheio até ao traço de referência e em seguida esvaziado (Volume “Ex”).

### ***Pipetas de um traço e graduadas de escoamento total***

O volume nominal deste tipo de pipetas define-se como o volume de água destilada, a 20 °C, expresso em mL, escoado livremente pela pipeta, também a 20 °C, desde o traço mais elevado da escala até ao escoamento total (Volume “Ex”).

### ***Pipetas de dois traços e graduadas de escoamento diferencial***

O volume nominal deste tipo de pipetas define-se como o volume de água destilada, a 20 °C, expresso em mL, escoado livremente pela pipeta, também a 20 °C, desde o traço superior até ao traço inferior (Volume “Ex”).

### ***Buretas de vidro***

O volume nominal dum bureta define-se como o volume de água destilada, a 20 °C, expresso em mL, escoado livremente pela bureta, também a 20 °C, desde o traço zero até ao traço inferior (Volume “Ex”).

### ***Picnómetro***

O volume real dum picnómetro define-se como o volume de água destilada, à temperatura de referência, expresso em mL, contido no picnómetro, também à temperatura de referência. Este volume pode ser definido entre diferentes pontos de referência no picnómetro, consoante o seu tipo.

### ***Proveta***

O volume nominal dum proveta define-se como o volume de água destilada, a 20 °C, expresso em mL, contido na proveta, também a 20 °C, quando cheia até ao traço de graduação superior (Volume “In”).

### ***Instrumentos com êmbolo***

Volume especificado pelo fabricante e usado como identificação e indicação do alcance de medição.

## **4.2 DEFINIÇÕES DE CARÁCTER METROLÓGICO**

Adoptam-se as definições constantes na 3ª edição do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), de 2008.

## **4.3 MATERIAL VOLUMÉTRICO**

Equipamento utilizado para a medição de volume onde se incluem instrumentos sem êmbolo e com êmbolo:

### **4.3.1 INSTRUMENTOS SEM ÊMBOLO**



Figura 1 - Balão volumétrico de vidro



Figura 2 - Bureta de vidro



Figura 3 - Proveta de vidro



Figura 4 - Pipeta volumétrica de vidro



Figura 5 - Pipeta graduada de vidro



Figura 6 - Picnómetro de vidro



Figura 7 - Picnómetro de metal

#### 4.3.2 INSTRUMENTOS COM ÊMBOLO



Figura 8 - Micropipetas monocanal



Figura 9 - Micropipetas multicanal



Figura 10 - Bureta com êmbolo manual



Figura 11 - Bureta com êmbolo automático





Figura 12 - Dispensador de frasco



Figura 13 - Dispensador manual



Figura 14 - Diluidor automático



Figura 15 - Diluidor manual

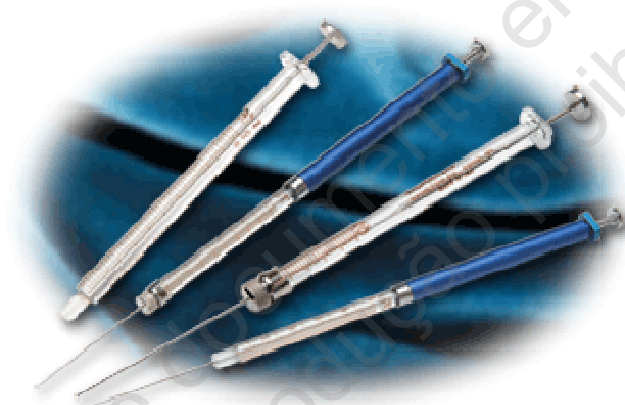


Figura 16 – Microseringas

## 5. UNIDADES DE MEDIDA

### 5.1 VOLUME

A unidade base de volume no Sistema Internacional de Unidades é o metro cúbico,  $m^3$ . Para pequenos volumes utiliza-se os seus submúltiplos, o centímetro cúbico,  $cm^3$ , ou a unidade equivalente, o mililitro, mL e o microlitro,  $\mu L$ .

### 5.2 MASSA

A unidade base de massa no Sistema Internacional de Unidades é o quilograma, kg. Para pequenas massas utiliza-se os seus submúltiplos, o grama, g ou o miligrama, mg.

### 5.3 TEMPERATURA (DE REFERÊNCIA)

A temperatura de referência para a calibração de material volumétrico é de 20 °C. Os procedimentos descritos aplicam-se a calibrações a essa temperatura.

Caso se trabalhe a temperaturas diferentes de 20 °C, é necessário fazer a respectiva correcção.

## 6. MEIOS DE CALIBRAÇÃO

### 6.1 INSTRUMENTOS SEM ÊMBOLO

#### 6.1.1 Balança

A balança utilizada tem de ter o alcance adequado, as dimensões físicas suficientes para pesar o instrumento cheio e tem de estar devidamente calibrada, permitindo a rastreabilidade das medições a padrões nacionais ou internacionais. O seu alcance, resolução, repetibilidade e incerteza dependem da capacidade nominal do material volumétrico a calibrar de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 1 – Balanças recomendadas para instrumentos sem êmbolo

Volume nominal	Resolução (mg)	Repetibilidade (mg)	Incerteza padrão (mg)
$100 \mu\text{L} < V \leq 10 \text{ mL}$	0,1	0,2	0,2
$10 \text{ mL} < V \leq 1000 \text{ mL}$	1	1	2
$1000 \text{ mL} < V \leq 2500 \text{ mL}$	10	10	20
$V > 2500 \text{ mL}$	100	100	200

### 6.1.2 Termómetro

O termómetro utilizado para medir a temperatura da água e do ar tem de ter a gama adequada, deve estar devidamente calibrado e possuir uma resolução  $\leq 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.1.3 Cronómetro

O cronómetro utilizado deve ter uma resolução  $\leq 1 \text{ s}$ .

### 6.1.4 Barómetro

O barómetro utilizado deve possuir uma resolução  $\leq 1 \text{ mbar}$ .

### 6.1.5 Higrómetro

O higrómetro utilizado deve possuir ter uma resolução  $\leq 1 \%$ .

### 6.1.6 Recipiente de pesagem

Nos casos em que for necessário, deve ter capacidade adequada à quantidade de água a pesar.

### 6.1.7 Líquido de Calibração

A água utilizada para efectuar as calibrações tem de ter pureza adequada devendo ser de pelo menos grau 3 de acordo com a norma ISO 3696, o que significa ter uma condutividade inferior a  $5 \mu\text{S/cm}$ .

## 6.2 INSTRUMENTOS COM ÊMBOLO

### 6.2.1 Balança

A balança utilizada tem de ter o alcance adequado, as dimensões físicas suficientes para pesar o instrumento cheio e tem de estar devidamente calibrada, permitindo a rastreabilidade das medições a padrões nacionais ou internacionais. O seu alcance, resolução, repetibilidade e incerteza dependem da capacidade nominal do material volumétrico a calibrar de acordo com a seguinte tabela:

**Tabela 2 – Balanças recomendadas para instrumentos com êmbolo**

Volume nominal	Resolução (mg)	Repetibilidade (mg)	Incerteza padrão (mg)
$1 \mu\text{L} \leq V < 10 \mu\text{L}$	0,001	0,002	0,002
$10 \mu\text{L} < V \leq 100 \mu\text{L}$	0,01	0,02	0,02
$100 \mu\text{L} < V \leq 10 \text{ mL}$	0,1	0,2	0,2
$10 \text{ mL} < V \leq 200 \text{ mL}$	1	2	2

### 6.2.2 Termómetro

O termómetro utilizado para medir a temperatura da água e do ar tem de ter a gama adequada, deve estar devidamente calibrado e possuir uma incerteza padrão  $\leq 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.2.3 Cronómetro

O cronómetro utilizado deve ter uma incerteza padrão  $\leq 1 \text{ s}$ .

### 6.2.4 Barómetro

O barómetro utilizado deve possuir uma incerteza padrão  $\leq 0,5 \text{ kPa}$ .

### 6.2.5 Higrómetro

O higrómetro utilizado deve possuir uma incerteza padrão  $\leq 10 \%$ .

Nota: Recomenda-se no entanto que sejam utilizadas as características dos meios de calibração indicadas para os instrumentos sem êmbolo, de forma a se obterem resultados mais exactos.

### 6.2.6 Recipiente de Pesagem

Deve ter capacidade adequada à quantidade de água a pesar.

### 6.2.7 Líquido de Calibração

A água utilizada para efectuar as calibrações tem de ter pureza adequada devendo ser pelo menos de grau 3 de acordo com a norma ISO 3696, o que significa ter uma condutividade inferior a 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

## 7. PROCEDIMENTOS GERAIS

Os procedimentos que a seguir se descrevem são de carácter geral, devendo ser rigorosamente aplicados de modo a obter medições volumétricas exactas e reprodutíveis.

### 7.1 LIMPEZA

Um factor muito importante a ter em conta é a limpeza, pois a sujidade provoca deformações do menisco que resultam em erros de leitura. Nos instrumentos marcados para escoar, a falta de limpeza provoca erros adicionais devidos à modificação do filme aderente às paredes.

Os recipientes de vidro consideram-se suficientemente limpos quando as paredes molhadas apresentam um filme uniforme e contínuo.

A escolha do agente de limpeza apropriado depende da natureza do contaminante. Alguns contaminantes são facilmente removidos mecanicamente, esfregando suavemente as paredes contaminadas com material não abrasivo e agitando o recipiente cheio com água. Gordura ou óleo são removidos utilizando solventes adequados. Os recipientes devem ser quase cheios com uma solução aquosa do agente adequado e vigorosamente agitados.

Para remover resíduos mais persistentes podem ser utilizados alguns agentes de limpeza mais vigorosos. No caso de se utilizar agentes de baixa alcalinidade, a temperatura de limpeza não deve exceder os 70 °C.

Depois da limpeza, os recipientes devem ser abundantemente enxaguados com água até remoção dos resíduos do agente de limpeza. Em seguida, os recipientes devem ser enxaguados com água destilada e secos a uma temperatura moderada que não afecte a capacidade. A utilização de temperaturas inferiores a 90 °C pode considerar-se segura para a generalidade dos vidros desde que não sejam sujeitos a mudanças bruscas de temperatura. Outras condições poderão ser utilizadas desde que seja garantida a resistência por parte do fabricante. Devido à sua natureza, não é necessário secar qualquer recipiente marcado para escoar (“Ex”).

Os recipientes de pesagem, quando necessários (para material “Ex”), devem estar também perfeitamente limpos.

Os recipientes de plástico devem ser limpos de acordo com as instruções do fabricante, mas sempre de modo a obter uma limpeza perfeita, que não provoque qualquer incorrecção no resultado da calibração. (Nota: recipientes de plástico calibrados só devem ser utilizados nos casos em que for completamente impossível utilizar material de vidro).

No caso dos instrumentos com êmbolo seguir as instruções do fabricante.

Deve-se garantir que o equipamento a calibrar não se encontra sujo ou contaminado com produtos perigosos e nocivos para a saúde do operador.

---

## 7.2 ESTABILIZAÇÃO DA TEMPERATURA

Outro factor muito importante a ter em conta é a estabilização da temperatura, pois é necessário que a água contida no instrumento a calibrar esteja à mesma temperatura que esse instrumento.

Para garantir a estabilização, recomenda-se que o instrumento a calibrar bem como a água que se vai utilizar na sua calibração sejam colocados no laboratório de calibração (o mais próximo possível de 20 °C), para instrumentos com êmbolo no mínimo a 2 h, para os instrumentos sem êmbolo no mínimo 6 horas antes da realização dessa calibração, para que se atinja o equilíbrio com a temperatura ambiente. Um dos factores cruciais para garantir a exactidão das calibrações realizadas é uma correcta medição da temperatura da água, pelo que essa medição tem de ser feita de forma muito cuidadosa e utilizando os termómetros adequados.

---

## 7.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

### 7.3.1 Instrumentos sem êmbolo

Recomenda-se que as condições ambientais do laboratório sejam as seguintes:

Humidade entre 40 % e 60 %. No entanto deve-se garantir que a evaporação não é significativa.

Temperatura ambiente controlada entre os 17 °C e 23 °C.

Pressão entre 920 hPa e 1080 hPa.

A temperatura da água deve estar à temperatura ambiente e não deve variar mais de 0,5 °C durante o ensaio.

Nota: Para instrumentos de volume inferior a 10 mL a humidade deve ser superior a 50 %.

### 7.3.2 Instrumentos com êmbolo

As condições ambientais do laboratório devem ser as seguintes:

Humidade superior a 50 %.

Temperatura ambiente controlada entre os 15 °C e os 30 °C (recomenda-se que sejam utilizados as condições de temperatura indicadas para instrumentos sem embolo).

A temperatura da água deve estar à temperatura ambiente e não deve variar mais de 0,5 °C durante o ensaio.

---

## 7.4 AJUSTE DO MENISCO (SE APLICÁVEL)

Um ajuste bem feito e uma leitura correcta do menisco são outros factores cruciais para garantir a exactidão das calibrações.

Para as calibrações abrangidas por este guia, a leitura é feita pelo ponto inferior do menisco.

O ajuste do menisco deve ser feito de modo que o seu ponto inferior fique horizontalmente tangente ao plano superior da linha de referência ou traço de graduação, mantendo o plano de visão coincidente com esse mesmo plano.

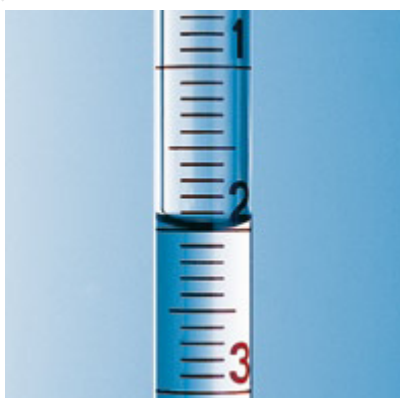


Figura 17 – Leitura do menisco

Em material que possua linha de rectificação (banda Schelbach), o ajuste do menisco é feito pelo ponto de cruzamento dessa linha com o bordo superior da linha de referência ou traço de graduação.



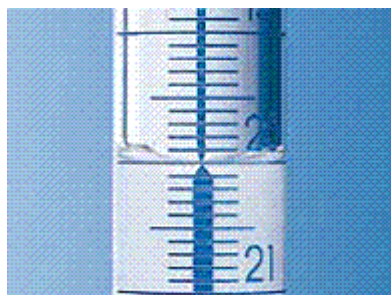


Figura 18 – Banda Schelbach

A iluminação e a cor e textura da parede por detrás do instrumento a calibrar devem ser adequadas a uma perfeita visualização do perfil do menisco. Quando necessário, pode ser utilizada uma lupa ou microscópio óptico (catetómetro).

Para reduzir o erro de paralaxe, pode usar-se uma banda negra à volta do instrumento a calibrar, do seguinte modo: a banda deve ser colocada não mais de 1 mm abaixo do traço de referência provocando o escurecimento do menisco e consequentemente, tornando mais fácil a distinção dos seus contornos.

As maiores fontes de erros experimentais associadas às calibrações de material volumétrico são precisamente os ajustes dos meniscos e estão relacionadas com a dimensão da secção transversal do instrumento na zona de medição. Atendendo a essa relação, verifica-se que, quanto maior é a secção transversal, maiores são os erros experimentais associados, pelo que, nestes casos, os cuidados do operador ao proceder ao ajuste devem ser maiores, de modo a obter resultados exactos e reprodutíveis.

Podem ser utilizados os valores de erro experimental do menisco descritos na norma ISO 4787, tendo sido considerado um erro na posição do menisco de 0,5 mm para as provetas e balões e um erro de 0,1 mm para as pipetas e buretas:

**Tabela 3 – Erro experimental do menisco**

Volume (mL)	Valores médios em mL			
	Balões	Provetas	Pipetas	Buretas
0,5			0,002	
1	0,020		0,003	0,002
2	0,020		0,003	0,003
5	0,020	0,058	0,005	0,004
10	0,020	0,078	0,005	0,008
20	0,032		0,006	
25	0,032	0,129	0,006	0,010
50	0,048	0,250	0,006	0,019
100	0,068	0,384	0,008	0,035
200	0,096			
250	0,096	0,577		
500	0,144	0,739		
1000	0,211	1,689		
2000	0,302	2,821		
5000	0,577			

10000	0,577			
-------	-------	--	--	--

## 7.5 MANUSEAMENTO DO INSTRUMENTO A CALIBRAR

Para evitar qualquer tipo de contaminações ou variações de temperatura que possam introduzir erros no resultado das calibrações, o operador deve calçar luvas de algodão limpas e manusear o instrumento a calibrar somente acima da zona de medição ou, quando tal for impossível, manuseá-lo o mínimo tempo possível.

Todos os instrumentos com êmbolo devem ser manuseados de acordo com o manual de instruções.

## 8. CALIBRAÇÕES

Os procedimentos que a seguir se descrevem aplicam-se à calibração propriamente dita de cada um dos tipos de equipamento a que se destina, devendo ser, tal como os procedimentos gerais, rigorosamente aplicados.

Devem ser realizados 10 ensaios para instrumentos com êmbolo, e no mínimo cinco para os outros instrumentos volumétricos.

### 8.1 CALIBRAÇÃO DE BALÕES

#### 8.1.1 Balões volumétricos (In)

Certificar-se que o balão está perfeitamente limpo, em boas condições e devidamente seco e vazio.

Pesar ou tarar o balão vazio.

Colocar o balão numa superfície plana e horizontal e enchê-lo com água, até próximo do traço de referência.

Medir a temperatura da água, registá-la e ajustar convenientemente o menisco do balão.

Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior do balão ou às paredes internas acima do menisco.

Pesar o balão cheio e registar o valor da massa.

Nos ensaios subseqüentes retirar a quantidade de água suficiente para que o menisco fique ligeiramente abaixo do traço de referência, medir a temperatura da água e ajustar o menisco.

Pesar novamente o balão cheio e registrar o valor da massa.

### 8.1.2 Balões de escoamento (Ex)

Certificar-se que o balão está perfeitamente limpo, em boas condições e devidamente seco e vazio.

Colocar o balão numa superfície plana e horizontal e enchê-lo, até próximo do seu traço de referência.

Deixar escoar livremente a água contida no balão virando-o progressivamente e, quando o escoamento se converter em gotas, manter o balão em posição invertida, e esperar o tempo indicado (se não houver indicação, dever-se-á considerar um tempo de espera de 30 segundos).

Em seguida, desprezar a gota aderente ao topo do balão, colocando-o em contacto com a parede interna dum recipiente apropriado.

Pesar ou tarar o balão molhado.

Tornar a encher o balão até ligeiramente abaixo do seu traço de referência.

Medir a temperatura da água e registá-la.

Acrescentar lentamente água (utilizando uma pipeta) até ajustar convenientemente o menisco.

Assegurar-se que não existem quaisquer gotas de água aderentes ao exterior do balão e que não há bolhas ou espuma na água.

---

## 8.2 CALIBRAÇÃO DE PIPETAS

---

### 8.2.1 Pipetas volumétricas e graduadas de escoamento total

Pesar ou tarar o recipiente de pesagem, perfeitamente limpo, seco e vazio.

Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração medir a sua temperatura e registá-la.

Verificar se a pipeta está perfeitamente limpa e em boas condições. Mergulhar a pipeta na água e enchê-la, por aspiração de forma a molhar a pipeta até ao seu traço de referência. Escoar toda a água contida na pipeta e mantendo a pipeta na posição vertical, mergulhá-la novamente na água e enchê-la, por aspiração, (utilizando uma "pompette"), até ligeiramente acima do traço superior (ou do traço correspondente ao volume que se queira calibrar).

Remover quaisquer gotas de água aderentes ao exterior da pipeta, limpando-a num movimento descendente com papel absorvente. Deixar escorrer a água lentamente e ajustar convenientemente o menisco. Eliminar qualquer gota em excesso que se encontre na extremidade da pipeta, encostando-a à parede molhada dum recipiente.

Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior da pipeta ou às paredes internas acima do menisco e que não há bolhas ou espuma na água.

Deixar escoar livremente a água contida na pipeta para o recipiente de pesagem, mantendo a pipeta na vertical, com a extremidade encostada à parede interna do recipiente, sem a deixar escorregar.

Quando terminar o escoamento visível (o menisco deve permanecer imóvel ligeiramente acima da extremidade), manter a pipeta na mesma posição durante 3 segundos (ou, se a pipeta tiver tempo de espera, mantê-la durante o tempo nela indicado).

Terminado o escoamento, deslocar horizontalmente o recipiente de pesagem, de modo a que a parede interna deixe de estar em contacto com a extremidade da pipeta.

No caso particular das pipetas de sopro, o procedimento a seguir é precisamente o mesmo mas, após a espera dos 3 segundos, a última gota é soprada antes de se retirar o recipiente de pesagem.

Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa.

### **8.2.2 Pipetas volumétricas e graduadas de escoamento diferencial**

Pesar ou tarar o recipiente de pesagem perfeitamente limpo, seco e vazio.

Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração, medir sua temperatura e registá-la.

Verificar se a pipeta está perfeitamente limpa e em boas condições. Mergulhar a pipeta na água e enchê-la, por aspiração de forma a molhar a pipeta até ao seu traço de referência. Escoar toda a água contida na pipeta e mantendo a pipeta na posição vertical, mergulhá-la novamente na água e enchê-la, por aspiração, (utilizando uma "pompette"), até ligeiramente acima do traço superior (ou do traço correspondente ao volume que se queira calibrar).

Remover quaisquer gotas de água aderentes ao exterior da pipeta, limpando-a num movimento descendente com papel absorvente.

Deixar escorrer a água lentamente e ajustar convenientemente o menisco. Eliminar qualquer gota em excesso que se encontre na extremidade da pipeta, encostando-a à parede molhada dum recipiente.

Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior da pipeta ou às paredes internas acima do menisco e que não há bolhas ou espuma na água.

Deixar escoar livremente a água contida na pipeta para o recipiente de pesagem, mantendo a pipeta na vertical, com a extremidade encostada à parede interna do recipiente, sem a deixar escorregar.

Na parte final, o escoamento livre tem de ser restringido de forma a conseguir ajustar o menisco ao traço inferior e sem que haja posterior reajustamento desse menisco. (Se a pipeta tiver tempo de espera, deve interromper-se o escoamento um pouco antes de o menisco atingir o traço inferior, esperar o tempo nela indicado e só depois proceder ao ajuste final do menisco).

Terminado o escoamento, deslocar horizontalmente o recipiente de pesagem, de modo a que a sua parede interna deixe de estar em contacto com a extremidade da pipeta.

Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa.

### 8.3 CALIBRAÇÃO DE BURETAS DE VIDRO

Pesar ou tarar o recipiente de pesagem, perfeitamente limpo, seco e vazio.

Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração, medir sua temperatura e registá-la.

Verificar se a bureta está perfeitamente limpa e em boas condições. Encher a bureta com água de forma a molhar a bureta até ao seu traço de referência. Escoar toda a água contida bureta e mantendo-a na posição vertical, enchê-la novamente com água até ligeiramente acima do traço mais elevado (ou do traço correspondente ao volume que se queira calibrar).

Remover quaisquer gotas de água aderentes ao exterior da bureta, limpando-a num movimento descendente com papel absorvente.

Abrir a torneira e deixar escorrer a água lentamente para ajustar convenientemente o menisco. Eliminar qualquer gota em excesso que se encontre na extremidade da bureta, encostando-a à parede molhada dum recipiente.

Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior da bureta ou às paredes internas acima do menisco e que não há bolhas ou espuma na água.

Assegurar-se também que não há fugas pela torneira ou pela extremidade inferior da bureta.

Abrir a torneira e deixar escoar livremente a água contida na bureta para o recipiente de pesagem, mantendo a bureta na vertical, de modo que a extremidade não esteja em contacto com a parede interna do recipiente.

Na parte final, o escoamento livre tem de ser restringido de forma a conseguir ajustar o menisco ao traço inferior e sem que haja posterior reajustamento desse menisco. (Se a bureta tiver tempo de espera, deve interromper-se o escoamento um pouco antes de o menisco atingir o traço inferior, esperar o tempo indicado - 30 segundos, e só depois proceder ao ajuste final do menisco).

Após o ajuste do menisco, juntar a gota retida na extremidade da bureta ao volume anteriormente escoado, colocando a parede interna do recipiente de pesagem, em contacto com essa extremidade. Em seguida, deslocar o recipiente de pesagem horizontalmente, quebrando o contacto.

Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa.

---

#### 8.4 CALIBRAÇÃO DE PICNÓMETROS DE VIDRO OU METAL

---

Pesar ou tarar o picnómetro (incluindo a tampa, rolha ou cabeça), perfeitamente limpo, seco e vazio.

Colocar o picnómetro numa superfície plana e horizontal e enchê-lo até ao topo. Medir a temperatura da água e registá-la. Colocar a tampa ou rolha, assegurando-se que não ficam aprisionadas quaisquer bolhas de ar. Verificar se a tampa ou rolha ficou bem colocada, não aplicando movimentos de rotação ou pressão elevada. A tampa ou rolha desce devido ao seu próprio peso, levando a que o excesso de água transborde através do seu orifício.

Se necessário, mergulhar cuidadosamente o picnómetro, até ao colo, num banho de água termostaticado, à temperatura pretendida para a calibração, e esperar que essa temperatura seja atingida e estabilize.

Manusear o picnómetro o mínimo tempo possível para evitar qualquer sobreaquecimento que aumente a quantidade de líquido que transborda através do orifício.

Remover o excesso de água que transborde através do orifício da tampa ou da rolha, limpando-a com papel absorvente, (tendo o cuidado de evitar que a água suba por capilaridade do interior do picnómetro e seja absorvida pelo papel), deixando o picnómetro cheio exactamente até ao topo do orifício.

Caso o picnómetro esteja mergulhado no banho, retirá-lo e limpá-lo cuidadosamente com papel absorvente, assegurando-se que não existem quaisquer gotas de água aderentes ao seu exterior. Qualquer pequeno transbordo adicional de água devido ao manuseamento não deve ser limpo.

Pesar o picnómetro com a água e registar o valor da massa. (O picnómetro deve ser pesado imediata e rapidamente, para evitar perdas por evaporação através do orifício).

Imediatamente após a pesagem (para picnómetros mergulhados no banho), ler, por intermédio do termómetro, a temperatura da água contida no picnómetro, e registá-la.

---

#### 8.5 CALIBRAÇÃO DE PROVETAS

---

Certificar-se que a proveta está perfeitamente limpa, em boas condições e devidamente seca e vazia.

Pesar ou tarar a proveta vazia.

Colocar a proveta numa superfície plana e horizontal e enchê-la com água, até próximo do traço de referência.

Medir a temperatura da água, registá-la e ajustar convenientemente o menisco da proveta.

Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior da proveta ou às paredes internas acima do menisco.

Pesar a proveta cheia e registar o valor da massa.

Retirar a quantidade de água suficiente para que o menisco fique ligeiramente abaixo do traço de referência, medir a temperatura da água e ajustar o menisco.

Pesar novamente a proveta cheia e registar o valor da massa.

---

## 8.6 CALIBRAÇÃO DE MICROPIPETAS

---

### 8.6.1 Pipetas monocanal de êmbolo com interface de ar

Limpar cuidadosamente o recipiente de pesagem e adicionar-lhe aproximadamente 3 mm de água.

Registar a temperatura da água, a pressão atmosférica e a humidade da sala.

Se o recipiente de pesagem tiver uma tampa, deverá ser tapado.

Seleccionar o volume da pipeta, se for de volume variável. Esta selecção não deverá ser alterada durante o ciclo das 10 medidas.

Colocar a ponta adequada na pipeta.

Encher a ponta com água e dispensar 5 vezes, para atingir um equilíbrio de humidade na zona de volume morto de ar.

Colocar o recipiente de pesagem com a água adicionada no prato da balança.

Mudar a ponta da pipeta.

Encher a pipeta com o líquido de calibração, imergindo a ponta 2 mm ou 3 mm abaixo da superfície da água.

No caso de pipetas de êmbolo a motor, a aspiração e dispensa do líquido de calibração são automáticas.

Libertar o êmbolo devagar, se for manual, e retirar a pipeta verticalmente e cuidadosamente da superfície da água. Tocar o orifício da ponta contra a parede do recipiente da água.

Dispensar a água, desprezando-a, e encher a ponta novamente como descrito anteriormente.

Registar o peso  $m_0$  do recipiente de pesagem ou tarar a balança para zero ( $m_0=0$ ).

Iniciar o cronómetro (pode ser omitido usando um recipiente de pesagem com tampa).

Se o recipiente de pesagem tiver uma tampa, deverá ser removida. Dispensar o conteúdo da pipeta no recipiente de pesagem, tocando a ponta contra a parede interior do recipiente logo acima da superfície

da água, com um ângulo de, aproximadamente, 30° a 45° e deslizando de 8 mm a 10 mm ao longo da parede, de modo a remover gotículas no orifício ou à volta dele.

Recolocar a tampa do recipiente de pesagem, se tiver.

Onde aplicável, utilizar a funcionalidade de expelir a última gota de líquido antes de deslizar a ponta da pipeta na parede interior do recipiente de pesagem.

Se for necessário remover o recipiente de pesagem do prato da balança para permitir dispensar o líquido de calibração, deverá evitar-se o manuseamento excessivo e possível contaminação utilizando luvas de algodão. Reposicionar o recipiente de pesagem no prato da balança depois de dispensar o líquido.

Registar o peso  $m_1$  do recipiente de pesagem, ou se tiver sido tarado, o peso  $m_i$  do volume dispensado.

Repetir o ciclo descrito até que 10 medidas tenham sido registadas (de  $m_1$  a  $m_{10}$ ).

Registar o tempo, arredondado ao segundo, necessário para completar 10 ciclos.

Depois da última pesagem, o recipiente de pesagem deverá ser deixado no prato da balança durante o tempo medido, sendo registado o peso  $m_{11}$ .

Se o recipiente de pesagem tiver sido removido do prato da balança para permitir dispensar o líquido de calibração, deverá ser deixado durante metade do tempo no prato da balança, sendo deixado o resto do tempo em cima da bancada.

Se o volume de calibração for superior a 50  $\mu\text{L}$  ou se for usado um recipiente de pesagem com tampa não é necessário fazer uma correcção devida à evaporação; se for igual ou inferior a 50  $\mu\text{L}$ , a perda de massa deverá ser calculada de acordo com as instruções do fornecedor.

Medir a temperatura do restante líquido de calibração, calcular e registar a temperatura média.

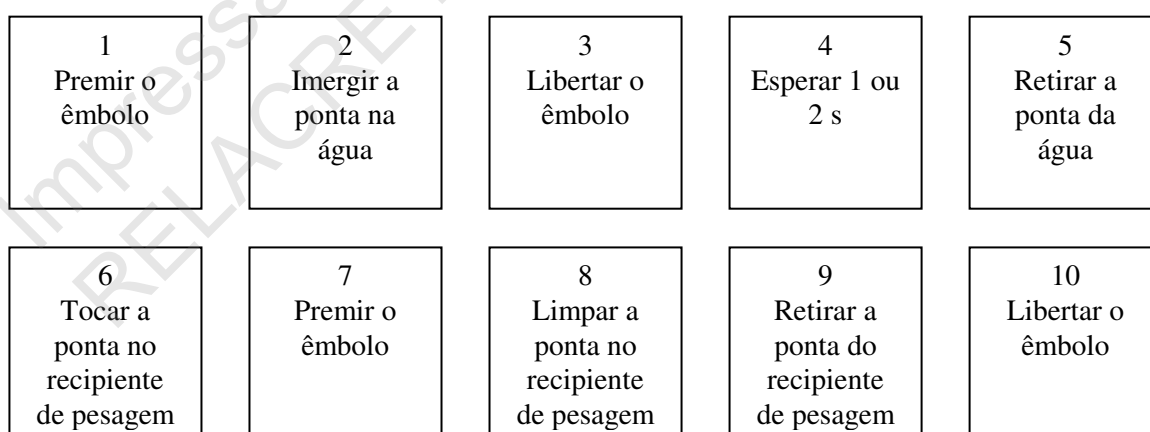


Figura 19 – Pipetagem do volume de teste para o recipiente de pesagem



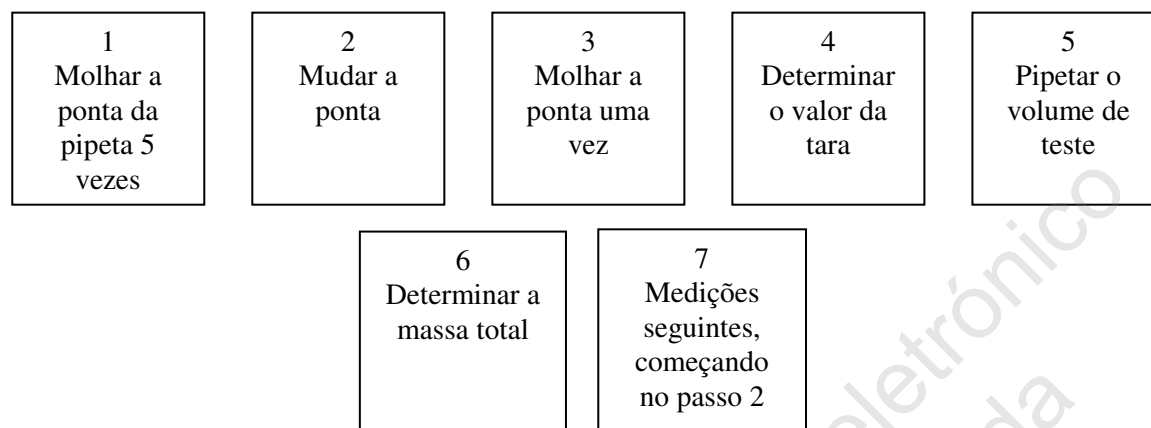


Figura 20 – Esquema do procedimento de calibração para pipetas de êmbolo com interface de ar

### 8.6.2 Pipetas multi-canal de êmbolo

As pipetas multi-canal são semelhantes às mono-canal, na medida em que compreendem um conjunto unidades de medida e dispensa todas operadas simultaneamente por um único mecanismo. Para efeitos de calibração e registo, cada canal deverá ser considerado como se fosse único.

Todos os canais deverão ser cheios, aspirando o líquido de calibração.

Expelir apenas o líquido de calibração do canal a ser calibrado para o recipiente de pesagem.

### 8.6.3 Pipetas de deslocamento positivo

As pipetas de êmbolo sem interface de ar devem ser testadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente, contudo só é necessário molhar a ponta da pipeta 5 vezes antes de cada medição se o fornecedor o requerer. Só se muda as pontas da pipeta se for de deslocamento positivo do tipo D2.

A ponta da pipeta deverá ser limpa na parede do contentor da água, depois do líquido de teste ser aspirado e antes de ser dispensado no recipiente de pesagem, de modo a remover gotículas que possam estar no seu exterior. Se ainda persistirem gotas, deverão ser removidas, sem retirar líquido de dentro da ponta. Deverão ser seguidas as instruções do fornecedor acerca do enchimento sem bolhas de ar da ponta da pipeta.

Esvaziar a ponta da pipeta para o recipiente de pesagem como especificado para as pipetas de êmbolo com interface de ar.

---

## 8.7 CALIBRAÇÃO DE BURETAS COM ÊMBOLO

---

Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração, medir a sua temperatura e registá-la.

Encher a bureta de modo a ficar sem bolhas de ar no cilindro de vidro e nas tubagens. Para se conseguir evitar a presença de bolhas, a lavagem e a ausência de gordura nas superfícies internas é decisiva.

Encher e vaziar a bureta no recipiente algumas vezes de modo a igualar as temperaturas da água e da bureta. Este procedimento permite também molhar as paredes do recipiente e assim começar a uniformizar a quantidade de água que se evapora por unidade de tempo antes de se começar a calibração. Este processo deverá durar cerca de cinco minutos de modo a condicionar a humidade e temperatura no frasco.

Limpar cuidadosamente o recipiente de pesagem e adicionar-lhe uma pequena quantidade de água.

Pesar ou tarar o recipiente de pesagem

Se aplicável seleccionar a velocidade máxima de débito.

Utilizar a velocidade de débito indicada no manual do equipamento, caso não esteja indicada utilizar 30 s para doseamento do volume de teste.

Antes de se iniciar o débito devem-se desprezar o número de gotas indicadas no manual do instrumento, caso não seja referido deve-se desprezar as primeiras 5 gotas.

Debitar o líquido da bureta até atingir o volume de teste. Se a bureta é automática debitar o volume seleccionado e esperar o fim do débito.

Pesar o recipiente e calcular a massa de líquido debitada.

Nas buretas manuais pode ser difícil o débito exacto de um determinado volume porque a bureta não pára no valor desejado ou porque as últimas gotas não permitem acertar com o volume pretendido. Nesta situação a calibração pode ser feita trabalhando com os valores médios dos débitos que foram feitos o mais próximo possível do volume desejado.

Quando se testa um volume parcial do volume nominal da bureta, o êmbolo não necessita de voltar à posição inicial (zero) antes do próximo ensaio. No entanto o ensaio de volume parcial não deve ultrapassar o volume nominal.

Quando se testam as buretas de êmbolo, especialmente caso sejam automáticas, a limpeza da ponta da bureta na parede do recipiente para retirar gotas pode ser impossível. Em tais casos deve ter-se em atenção que a pesagem só é feita quando uma gota completa foi debitada no recipiente.

Após cada débito deverá ficar pendente uma gota na ponta do tubo. Como o débito é feito à velocidade máxima e o fluxo é interrompido de uma forma súbita, o tamanho da gota será sempre aproximadamente igual, permitindo uma melhor repetibilidade para no ensaio quando comparado com o processo de escorrer a gota na parede do recipiente.

---

## 8.8 CALIBRAÇÃO DE DILUIDORES

---

Dependendo do diluidor a ser testado, o volume da amostra, volume do diluente e/ou volume total devem ser testados fazendo 10 medições. Se o volume da amostra (In) ou o volume do diluente (Ex) forem testados independentemente, o cilindro que não estiver a ser testado deve ser regulado para zero ou desligado se possível. Se não for possível, só o volume da amostra e o volume total podem ser testados pelo procedimento de utilização usual.

Se pretender testar o volume da amostra, o volume do líquido deve ser, pelo menos, 15 vezes superior ao volume a ser aspirado em cada operação. Regular o volume pretendido para o teste que, deve ser, o volume máximo ou um volume intermédio dentro da gama e desligar o sistema do diluente ou regula-lo para zero ou para o mínimo possível. Não alterar estas regulações durante a série de 10 medições.

Se pretender testar o volume do diluente ou o volume total, desligar o sistema de aspiração da amostra regula-lo para zero ou para mínimo possível. Não alterar estas regulações durante a série de 10 medições.

Quando os volumes a testar são inferiores a 50  $\mu\text{L}$ , ter especial atenção à evaporação, do líquido de teste, no recipiente de pesagem pois esta, pode levar a erros substanciais na medição da massa dispensada (ou residual no caso de aspiração do líquido).

Limpar cuidadosamente o recipiente de pesagem e adicionar-lhe uma pequena quantidade de água.

Antes de iniciar o teste, executar um ciclo completo de aspiração e descarga (Se necessário, incluir uma descarga de líquido do sistema do diluente) para o lixo, para estabelecer as condições iniciais.

Medir e registar a temperatura da água no recipiente de pesagem.

Tocar com a extremidade da sonda de aspiração/descarga na parede interior do recipiente de pesagem para remover eventuais gotas e pesar o recipiente para estabelecer a massa inicial.

Medir o volume da amostra aspirando a água do recipiente de pesagem através da sonda de aspiração/descarga, tocar com a extremidade da sonda na parede interior do recipiente de pesagem e registar a massa perdida pelo recipiente.

Descarregar a amostra aspirada para o lixo, com alguma água do reservatório do diluente, se necessário. Medir o volume do diluente utilizando, se possível, o sistema de descarga de diluente como dispensador. Se isto não for possível, medir o total do volume da amostra com o volume do “diluente”. Muitos modelos de diluidor permitem a sua utilização como dispensadores por inativação do mecanismo de aspiração.

Se o volume total for medido por aspiração da água do recipiente de pesagem e subsequente expulsão com “diluente” para o mesmo recipiente, o aumento de massa corresponde unicamente ao “diluente”. E qualquer dos casos, o aumento de massa no recipiente de pesagem corresponde a uma única descarga de “diluente”.

Durante a operação, deve-se assegurar que o êmbolo não atinge o limite do percurso demasiado depressa o que pode provocar uma ligeira abertura da válvula de exaustão (perdas devido ao refluxo provocado por uma interrupção abrupta do fluxo).

---

## **8.9 CALIBRAÇÃO DE DISPENSADORES**

---

Limpar cuidadosamente o recipiente de pesagem e adicionar-lhe uma pequena quantidade de água.

Pesar ou tarar o recipiente de pesagem.

Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração, medir sua temperatura e registá-la.

Verificar se o dispensador está perfeitamente limpo e em boas condições. Encher o dispensador com água, livre de bolhas de ar, de acordo com o manual do utilizador.

Debitar o líquido do dispensador até atingir o volume de teste.

Pesar o recipiente e calcular a massa de líquido debitada.

Durante a operação garantir que o êmbolo não chega ao limite do percurso demasiado depressa, podendo provocar uma abertura breve da válvula de saída

Para dispensadores de débito múltiplo não é necessário trazer o êmbolo para a posição inicial, entre cada um dos 10 ciclos de ensaio, se existir líquido suficiente para o próximo débito.

---

## **8.10 CALIBRAÇÃO DE SERINGAS E MICROSERINGAS**

---

Certificar-se que a seringa está perfeitamente limpa, em boas condições e que a mobilidade do êmbolo é normal.

Colocar uma pequena quantidade de água (correspondente a aproximadamente 3 amostras) no recipiente de pesagem.

Pesar ou tarar o recipiente de pesagem.

Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração e, por intermédio do termómetro, ler a sua temperatura e registá-la.

Mergulhar a seringa na água e enchê-la, por aspiração de forma a molhar a seringa até ao seu traço de referência. Escoar toda a água contida na seringa, desprezando-a. Mergulhar a seringa novamente na água e enchê-la, por aspiração até ligeiramente acima do traço superior (ou do traço correspondente ao volume que se queira calibrar) e retirar eventuais bolhas de ar.

Acertar a ponta do êmbolo com a marca do volume a calibrar e escoar toda a água contida na seringa para o recipiente de pesagem. Caso a seringa seja diferencial o escoamento deverá parar no traço inferior.

Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa.

---

## **9. PESAGEM**

---

A pesagem é uma das operações mais importantes na calibração de instrumentos volumétricos por gravimetria. De forma a se obter medições com a exactidão adequada é necessário ter em conta alguns factores que influenciam a pesagem, tais como:

- A balança deve estar instalada no local onde se vão realizar os ensaios de calibração, numa bancada anti vibratória;
- Não deve estar sob influência de correntes de ar (afastada das portas de acesso e das saídas de ventilação e deve ser evitada a deslocação de pessoal);
- Não deve estar exposta a luz solar directa;
- Para garantir a estabilidade térmica, a balança deve estar ligada pelo período recomendado pelo fabricante (mínimo 60 min.);
- A câmara e o prato de pesagem devem estar limpos;
- A balança deve estar nivelada;
- Ao proceder às pesagens deve utilizar-se a balança de acordo com as instruções do fabricante;

- Antes de se iniciar o processo de pesagem deverá ser confirmado o estado de calibração da balança e, se aplicável, deverá ser feita a regulação da escala de pesagem, de acordo com o manual de operação. A regulação deve ser feita sempre que ocorram grandes mudanças de temperatura, humidade ou pressão, quando a balança é deslocada e após nivelamento;
- O modo de funcionamento da balança deverá ser configurado de modo a otimizar o seu despenho;
- Antes de se iniciar o processo de pesagem, deve ser verificado o funcionamento da tara e constatada a estabilidade da indicação;
- Devem ser preferencialmente usados recipientes de recolha de líquido anti estáticos, na sua ausência, para minimizar o efeito das cargas electrostáticas, as pesagens deverão ser feitas sob uma humidade atmosférica que deve estar compreendida entre os 45 % e os 60 %. (ver as condições adequadas de trabalho descritas para cada equipamento). Em alternativa pode utilizar um dispositivo de descarga de cargas electrostáticas;
- Colocar sempre as massas para calibração e o recipiente de recolha de líquido no centro do prato de pesagem;
- Apenas abrir um dos lados da câmara de pesagem e apenas o necessário para colocar o objecto a pesar no centro do prato de pesagem. Na medida do possível a câmara de pesagem deverá estar fechada no momento da pesagem;
- Evite colocar as mãos no seu interior e utilize pinças anti estáticas para manusear o recipiente;
- A leitura só deverá ser registada após a indicação de estabilidade;
- Se a balança estiver sem utilização por períodos superiores a 30 minutos, de forma a estimular a balança, antes de se iniciar qualquer medição, deve ser colocada no prato de pesagem uma massa de valor aproximado do alcance máximo. Esta operação deverá ser repetida 2 ou 3 vezes;
- Para a calibração gravimétrica, devem efectuar-se sempre duas pesagens, uma correspondente ao recipiente cheio e a outra correspondente ao recipiente vazio. Assim ambas as pesagens devem ser realizadas em condições semelhantes, num curto intervalo de tempo e de forma cuidadosa e expedita, de modo a não introduzir erros no resultado das calibrações.

---

## **10. CONVERSÃO DE MASSA PARA VOLUME**

---

A diferença entre os resultados das duas pesagens correspondentes ao instrumento cheio e ao instrumento vazio fornece a massa da água contida ou escoada, do instrumento calibrado. Essa massa é

posteriormente convertida em volume utilizando a equação 1, que tem em consideração os seguintes factores:

- a massa volúmica da água, à temperatura de calibração;
- o efeito de impulsão do ar na água e nas massas utilizadas;
- a expansão térmica do material do instrumento calibrado entre a temperatura de calibração e a temperatura de referência.

## 10.1 CÁLCULOS

A equação geral para o cálculo do volume  $V_{20}$ , à temperatura de referência de 20 °C, a partir da massa aparente da água contida ou escoada, é a seguinte:

$$V_{20} = (I_L - I_E) \times \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(t - 20)] \quad (1)$$

Nesta equação temos:

$V_{20}$  = Volume, à temperatura de 20 °C, em mL

$I_L$  = resultado da pesagem com o instrumento cheio com água, em g (registado durante a calibração)

$I_E$  = resultado da pesagem com o instrumento vazio, em g (registado durante a calibração)

$\rho_W$  = massa volúmica da água, à temperatura de calibração  $t$ , em g/mL (recomenda-se a utilização da fórmula do Tanaka, equação 2)

$\rho_A$  = massa volúmica do ar, em g/mL (para temperaturas muito próximas de 20 °C e à pressão atmosférica normal pode ser usado o valor médio de 0,0012 g/mL, recomenda-se a utilização da fórmula do Spieweck, equação 3)

$\rho_B$  = 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)

$\gamma$  = coeficiente de expansão cúbica do material de que é feito o instrumento calibrado, em °C recíprocos (indicado pelo fabricante ou obtido na tabela 4)

$t$  = temperatura da água utilizada na calibração, em °C (registada durante a calibração)

### Determinação da massa volúmica da água

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

Onde:

$t$  é a temperatura em °C

$a_1 = -3,983035$  °C

$a_2 = 301,797$  °C

$a_3 = 522528,9$  (°C)<sup>2</sup>

$a_4 = 69,34881$  °C

$a_5 = 0,999974950$  g/mL

Determinação da massa volúmica do ar

$$\rho_a = \frac{k_1 p_a + h_r (k_2 t_a + k_3)}{t_a + 273,15} \text{ g/mL} \quad (3)$$

Onde:

$t_a$  é a temperatura ambiente em °C

$p_a$  é a pressão em hPa

$h_r$  é a humidade relativa em %

$k_1 = 3,4844 \times 10^{-4}$  °C/hPa

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

$k_3 = 2,0582 \times 10^{-5}$  °C

**Tabela 4- Coeficiente de expansão cúbica para os materiais mais utilizados em instrumentos volumétricos**

MATERIAL	Coef. de expansão cúbica $\gamma$ (°C recíprocos - /°C)
Vidro - borosilicato 3.3	0,000010
Vidro - borosilicato 5.0 ou vidro neutro	0,000015
Vidro - sodico-cálcico, vidro comum “soda-lime glass”	0,000027
Plástico – polipropileno	0,000240
Plástico – policarbonato	0,000450
Plástico – poliestireno	0,000210

Fonte: ASTM E 542



Aço inoxidável austenítico	0,000048
Liga Cobre-Zinco (latão) – CuZn37 (Ms 63)	0,000054
Alumínio	0,000069
Fibra de carbono	0,000001

Fonte: ISO 2811 - Anexo B

## 10.2 DETERMINAÇÃO DO ERRO DE MEDIÇÃO

O erro de medição obtém-se fazendo a diferença algébrica entre o valor do volume nominal marcado no instrumento calibrado e o valor medido desse volume, obtido através da determinação gravimétrica descrita neste guia.

No caso de instrumentos com êmbolo pode ser determinado:

### Erro sistemático

O erro sistemático  $e_s$  é calculado por:

$$e_s = V_s - \bar{V} \quad (4)$$

ou, em percentagem,

$$e_s = 100 \times \frac{(V_s - \bar{V})}{V_s} \quad (5)$$

sendo:

$$\bar{V} = \frac{1}{10} \times \sum_{i=1}^n V_i \quad (6)$$

$V_s$  – volume seleccionado

No caso de instrumentos de êmbolo de volume fixo, o volume de teste é o volume nominal  $V_0$  e  $V_s$  pode ser substituído por  $V_0$ .

Os erros máximos permitidos especificados para cada tipo de equipamento são aplicáveis a cada volume seleccionado.

No caso dos instrumentos de volume fixo, em que  $V_s = V_0$ , os valores de erro sistemático absoluto e relativo obtidos pelas equações (4) e (5) podem ser comparados directamente com os erros sistemáticos máximos especificados, não devendo exceder estes valores.

Contudo, no caso dos instrumentos de volume variável, e se o erro sistemático relativo da medição é usado para avaliação de conformidade, deverá ser usada a equação (7):

$$e_s = 100 \times \frac{(V_s - \bar{V})}{V_0} \quad (7)$$

### Erro aleatório

O erro aleatório  $s_r$  é calculado por:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (8)$$

sendo  $n$  o número de medições e, neste caso,  $n = 10$ .

O erro aleatório pode ser também expresso como percentagem, pelo coeficiente de variação,  $CV$ .

$$CV = 100 \times \frac{s_r}{\bar{V}} \quad (9)$$

No caso dos instrumentos de volume fixo, em que  $V_s = V_0$ , os valores de erro aleatório absoluto e relativo obtidos pelas equações (8) e (9) podem ser comparados directamente com os erros aleatórios máximos especificados, não devendo exceder estes valores.

Contudo, no caso dos instrumentos de volume variável, e se o erro aleatório relativo da medição é usado para avaliação de conformidade, deverá ser usada a equação (10):

$$CV = 100 \times \frac{s_r}{\bar{V}} \times \frac{V_s}{V_0} \quad (10)$$

---

## 10.3 DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA

---

Para o cálculo da incerteza é necessário identificar os principais componentes susceptíveis de influenciar os resultados das medições, designados fontes de incerteza. Poderão ser consideradas as contribuições para a incerteza dos seguintes componentes  $x_i$ :

- Padrões e equipamentos utilizados (balança, termómetro, instrumentos de medição das condições ambientais);

- Grandezas de influência: condições ambientais (nomeadamente temperatura, humidade e pressão atmosférica);
- Características do instrumento a calibrar;
- Repetibilidade das medições;
- Arredondamentos das constantes utilizadas;
- Leitura do menisco.

A incerteza associada a cada componente pode ser estimada através da análise estatística de uma série de observações (tipo A) ou com base em dados ou informações existentes (tipo B), de forma a avaliar-se o desvio-padrão correspondente.

Todas as estimativas do tipo B deverão ser apoiadas em fundamentos técnico-científicos adequados, nomeadamente dados ou informações da bibliografia científica.

Os erros sistemáticos conhecidos devem ser corrigidos nos valores das grandezas de entrada, e não incluídos nos componentes de incerteza como majorações.

As contribuições de cada componente individual para a incerteza  $u$ , afectada pelo respectivo coeficiente de sensibilidade  $c_i$ , devem ser combinadas pela lei da propagação de incertezas no sentido de obter a incerteza combinada  $u_c$ , conforme a seguinte equação:

$$u_c^2 = \sum_{i=1}^n [c_i \times u_i]^2 \quad (11)$$

sendo:

$$c_i = \left( \frac{\partial \mathcal{V}_{20}}{\partial x_i} \right) \quad (12)$$

Assente nos pressupostos atrás referidos, formula-se um exemplo do cálculo da incerteza, sabendo que  $m_w = I_L - I_E$ :

Tabela 5 – Exemplo de cálculo de incerteza

Fonte de Incerteza [ $x_i$ ]	Tipo de Estimativa	Contribuição de cada componente para a incerteza combinada [ $u_i$ ]	Coefficiente de Sensibilidade [ $c_i$ ]	Nº de Graus de Liberdade [ $\nu_i$ ]
$m_W$	A	$u_1$	$c_1 = \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma \cdot (t - 20)]$	$n-1$ Em que $n$ é o número de pesagens
$\rho_B$	B	$u_2$	$c_2 = m_W \cdot \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \cdot [1 - \gamma \cdot (t - 20)] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A}$	50
$\gamma$	B	$u_3$	$c_3 = -m_W \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot (t - 20)$	50
$\rho_A$	B	$u_4$	$c_4 = m_W \cdot [1 - \gamma \cdot (t - 20)] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left[ \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} - \frac{1}{\rho_B} \right]$	50
$t$	B	$u_5$	$c_5 = -m_W \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot \gamma$	50
$\rho_W$	B	$u_6$	$c_6 = -m_W \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma \cdot (t - 20)] \cdot \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2}$	50

A incerteza expandida  $U$  e o respectivo coeficiente de expansão  $k$ , devem ser calculados segundo o guia EA-4/02 ou segundo o GUM, conforme a seguinte equação:

$$U = k \times u_C \quad (13)$$

$k$  será o valor correspondente ao número de graus de liberdade efectivos  $\nu_{ef}$ , calculados segundo a expressão 14:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^6 \frac{u_i^4}{v_i}} \quad (14)$$

Para informações detalhadas sobre esta matéria, deverá ser consultado o guia Eurachem/Relacre 1.

---

---

## **11. PERIODICIDADE DE CALIBRAÇÃO DE INSTRUMENTOS VOLUMÉTRICOS**

---

A periodicidade de calibração do material volumétrico depende das suas características, do tipo e frequência do seu uso e da experiência de calibrações anteriores.

A utilização de substâncias agressivas e/ou temperaturas elevadas pode afectar negativamente as características metrológicas do material volumétrico.

Quanto mais elevada for a temperatura a que o material 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.

# Últimos guias publicados

- 1** CALIBRAÇÃO DE MATERIAL VOLUMÉTRICO (*edição 3*)  
2009; ISBN 972 - 96727 - 0 - 9
- 2** AUDITORIAS INTERNAS DE LABORATÓRIOS QUÍMICOS  
1995; ISBN 972 - 96727 - 1 - 7
- 3** VALIDAÇÃO DE RESULTADOS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS  
1996; ISBN 972 - 96727 - 2 - 5
- 4** DETERMINAÇÃO DA MELHOR INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE UM LABORATÓRIO DE CALIBRAÇÃO DE FORÇAS  
1996; ISBN 972 - 96727 - 3 - 3
- 5** DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA DOS RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO DE INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO DE FORÇAS  
1996; ISBN 972 - 96727 - 4 - 1
- 6** ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS DE ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS (*edição 2*)  
2007; 978-972-8574-11-6
- 7** ENSAIOS INTERLABORATORIAIS EM QUÍMICA  
1996; ISBN 972 - 96727 - 6 - 8
- 8** DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA DA CALIBRAÇÃO DE MASSAS  
1997; ISBN 972 - 96727 - 7 - 6
- 9** ALGUNS EXEMPLOS DE CARTAS DE CONTROLO EM LABORATÓRIOS DE ANÁLISE QUÍMICA  
1998; ISBN 972 - 96727 - 8 - 4
- 10** DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA DOS RESULTADOS DE MEDIÇÃO NA CALIBRAÇÃO DE INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO NA ÁREA ELÉCTRICA  
1999; ISBN 972 - 96727 - 9 - 2
- 10** DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA DOS RESULTADOS DE MEDIÇÃO NA CALIBRAÇÃO DE INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO NA ÁREA ELÉCTRICA VOLUME II  
1999; ISBN 972 - 96727 - 9 - 2
- 11** ELABORAÇÃO DO MANUAL DA QUALIDADE DE LABORATÓRIOS  
1999; ISBN 972 - 8574 - 00 - 2
- 12** DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA DOS RESULTADOS DE VERIFICAÇÃO DE MÁQUINAS DE ENSAIO DE TRACÇÃO OU COMPRESSÃO  
1999; ISBN 972 - 8574 - 01 - 0
- 13** VALIDAÇÃO DE MÉTODOS INTERNOS DE ENSAIO EM ANÁLISE QUÍMICA  
2000; ISBN 972 - 8574 - 02 - 9
- 14** QUESTIONÁRIO DE AVALIAÇÃO DA SITUAÇÃO DOS LABORATÓRIOS DE ANÁLISES CLÍNICAS FACE À NOVA NORMA EN ISO/IEC 17025  
2000; ISBN 972 - 8574 - 03 - 7
- 15** GARANTIA DA QUALIDADE DE SISTEMAS INFORMÁTICOS EM LABORATÓRIOS  
2000; ISBN 972 - 8574 - 04 - 5
- 16** DETERMINAÇÃO DA MELHOR INCERTEZA DE MEDIÇÃO ASSOCIADA À CALIBRAÇÃO DE BALANÇAS MANOMÉTRICAS  
2000; ISBN 972 - 8574 - 05 - 3
- 17** ELABORAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DO SISTEMA DA QUALIDADE  
2001; 972 - 8574 - 07 - x
- 18** PONTOS DE CALIBRAÇÃO EM EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO DA ÁREA ELÉCTRICA  
2001; 972 - 8574 - 07 - X
- 19** CÂMARAS TÉRMICAS – CONCEITOS BÁSICOS, REALIZAÇÃO DO ENSAIO TÉRMICO E AVALIAÇÃO DO RELATÓRIO DE ENSAIO  
2001; 972 - 8574 - 09 - 6
- 20** DECRETO-LEI Nº 78/2004  
ANEXO II – ESPECIFICAÇÕES SOBRE O CONTEÚDO DO RELATÓRIO DE AUTOCONTROLO  
2006; 972-8574-10-X
- 21** EXPOSIÇÃO DOS TRABALHADORES ÀS VIBRAÇÕES - APONTAMENTOS SOBRE ESTIMATIVA DAS INCERTEZAS DE MEDIÇÃO  
2008; 978-972-8574-13-0



Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

Rua Filipe Folque, 2, 6º Dto  
1050-113 LISBOA  
Telef. 21 313 98 40  
Fax 21 313 98 41  
geral@relacre.pt  
www.relacre.pt