



**Coordenação Geral de Acreditação**

**ORIENTAÇÕES PARA APLICAÇÃO DOS REQUISITOS  
TÉCNICOS DA ABNT NBR ISO/IEC 17025 NA  
ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS DE CALIBRAÇÃO  
PARA O GRUPO DE SERVIÇO DE FÍSICO-QUÍMICA**

**Documento de caráter orientativo**

**DOQ-CGCRE-022**

**Revisão 03 – JUL / 2019**

---

## SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Campo de Aplicação
- 3 Responsabilidade
- 4 Histórico das Revisões
- 5 Documentos Complementares
- 6 Documentos de Referência
- 7 Siglas
- 8 Definições
- 9 Métodos de Calibração
- 10 Cálculos de Estimativa de Incerteza de Calibração
- 11 Rastreabilidade Metrológica
- 12 Estrutura do Escopo
- 13 Estimativa da Incerteza de Medição

### 1 OBJETIVO

Este documento estabelece diretrizes e orientações para avaliadores e especialistas de acreditação de laboratórios de calibração de medidores de pH, de medidores de condutividade eletrolítica e de simuladores de pH/mV, no que diz respeito à estruturação do escopo, à rastreabilidade metrológica dos serviços e aos métodos de calibração.

### 2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento aplica-se à Dicla, aos laboratórios de calibração acreditados e aos laboratórios postulantes à acreditação no grupo de serviço de Físico-química e aos avaliadores e especialistas que atuam nos processos de acreditação de laboratórios deste grupo de serviço. Ele foi desenvolvido de acordo com diretrizes internacionais e contém aplicações sobre os requisitos da acreditação.

As orientações desse documento deverão ser consideradas tanto pelos avaliadores quanto especialistas durante a acreditação de um laboratório de calibração.

### 3 RESPONSABILIDADE

A responsabilidade pela revisão deste documento é da Dicla.

### 4 HISTÓRICO DAS REVISÕES

Revisão	Data	Itens revisados
2	ABR/2013	<ul style="list-style-type: none"><li>- Foi inserido maior detalhamento sobre a calibração de medidores de pH e de medidores de condutividade eletrolítica tanto da calibração elétrica como com MRC.</li><li>- Foi inserido o detalhamento para a estrutura dos escopos de acreditação.</li><li>- Foram inseridos mais exemplos relacionados à estimativa da incerteza de medição para medidor de pH e medidor de condutividade tanto da calibração elétrica como com MRC.</li></ul>
3	JUL/2019	<ul style="list-style-type: none"><li>- Atualizada a marca da Cgcre no cabeçalho da primeira página.</li><li>- Excluída referência às normas ABNT ISO Guia 32 e ABNT ISO GUIA 34 que foram canceladas.</li><li>- Incluído capítulo de Documentos Complementares</li></ul>

**5 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES**

ABNT ISO Guia 30	Termos e Definições Relacionados com Materiais de Referência
ABNT ISO Guia 31	Conteúdo de Certificados de Materiais de Referência
ABNT ISO Guia 33	Utilização de Materiais de Referência Certificados
ABNT ISO Guia 35	Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação
ABNT NBR ISO 17034	Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência
ABNT NBR ISO/IEC 17000	Avaliação da conformidade - Vocabulário e princípios gerais
ABNT NBR ISO/IEC 17025	Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração
DOQ-Ccgre-020	Definições de termos utilizados nos documentos relacionados à acreditação de laboratórios, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência
DOQ-Cgcre-016	Orientações para seleção e uso de materiais de referência
NIT-Dicla-030	Rastreabilidade ao Sistema Internacional de Unidades na Acreditação de Laboratórios

**6 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA**

ASTM D1125	<i>Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water</i>
ASTM E70-97 (2002)	<i>Standard test methods for pH of aqueous solutions with glass</i>
BS 3145	<i>Specification for laboratory pH meters</i>
DIN EN 19268	<i>Measurement of pH value of clear aqueous solutions</i>
DIN EN 27888	<i>Water quality, determination of electrical conductivity electrode</i>
IUPAC Recommendations 2002	<i>Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures, Pure Appl. Chem.</i> , vol. 74, pp. 2169-2200, 2002.
NIT-Dicla-012	Relação Padronizada de Serviços de Calibração Acreditados
NIT-Dicla-021	Expressão da Incerteza de Medição
OIML R 68	International Recommendation - Calibration method for conductivity cells
VIM 2012	Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados

**7 SIGLAS**

Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
Cgcre	Coordenação Geral de Acreditação
Dicla	Divisão de Acreditação de Laboratórios
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MRC	Material de Referência Certificado
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
OIML	<i>International Organization of Legal Metrology</i>
BS	<i>British Standards</i>

**8 DEFINIÇÕES**

Para o propósito deste documento, são adotadas as definições contidas nos documentos DOQ-Ccgre-020, ABNT NBR ISO/IEC 17000, ABNT NBR ISO/IEC 17025 e no VIM.

## 9 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

### 9.1 Calibração de Medidores de pH

A calibração do medidor de pH deve envolver duas etapas:

**1ª Etapa:** Calibração elétrica do potenciômetro do medidor de pH com um simulador de pH/mV ou uma fonte de tensão DC.

**2ª Etapa:** Calibração do conjunto medidor de pH e eletrodo de pH com material de referência certificado (MRC). Esta calibração deve ser realizada pelos métodos de dois pontos ou multipontos (até cinco pontos). Para o método de dois pontos, recomenda-se que a calibração do medidor de pH seja realizada com dois MRC (soluções tampão certificadas de pH), devendo os dois MRC pertencerem ao intervalo de medição (ácido ou alcalino) a ser calibrado, além de uma solução desconhecida pH (X) que tenha um valor de pH intermediário aos dois MRC escolhidos. No caso da calibração por múltiplos pontos, devem ser utilizados até cinco MRC, cujos valores englobem intervalos de pH em meios ácido e alcalino. Cada calibração deve corresponder a um único conjunto medidor de pH e eletrodo, não podendo ser substituído por um outro eletrodo de pH para compor o sistema, pois isso configuraria novo sistema e, conseqüentemente, nova calibração do conjunto. O equipamento calibrado estará somente com sua rastreabilidade metrológica garantida se utilizado para determinações de pH dentro da faixa da calibração realizada ou pelo método de 2 pontos, ou para todo o intervalo de pH dos MRC utilizados, quando se utiliza o método multipontos.

**9.1.1** Para atendimento ao estabelecido no documento da IUPAC, a calibração do medidor de pH somente será válida se o equipamento a calibrar possuir tanto o sistema de medição de pH quanto o sistema de medição de mV.

**Nota:** Para medidores de pH que possuem o sistema de medição de mV, porém, durante o ato da calibração, informam a inclinação da reta sem apresentar as tensões DC referentes, recomenda-se que, após a calibração, os mesmos MRC sejam utilizados para a obtenção das leituras em tensão DC, com o objetivo de somente utilizá-las no cálculo da estimativa de incerteza de calibração.

**9.1.2** O laboratório de calibração deve utilizar MRC com a cadeia de rastreabilidade metrológica bem definida e proveniente de um produtor confiável, que garanta a homogeneidade e estabilidade do material de acordo com a ABNT NBR ISO 17034 e o ABNT ISO Guia 35.

**9.1.3** No certificado de calibração, o conjunto medidor de pH e eletrodo deve estar devidamente identificado e referenciado.

**9.1.3.1** Vale ressaltar que o ciclo de calibração completo se compõe de calibração elétrica (pH e mV) e calibração com MRC. Na falta de um desses requisitos, não se pode garantir a rastreabilidade da calibração. Portanto, fica impossibilitada a calibração de medidores de pH que não apresentem a medição de tensão DC nem informem a inclinação da reta de calibração (slope).

**9.1.3.2** No caso de calibração de equipamentos acoplados a eletrodos ou células com microprocessadores integrados (chips) em que não seja possível simular o sinal elétrico, a calibração deverá ser executada exclusivamente com MRC, desde que o equipamento apresente as leituras em mV. Esta condição deverá ser informada no certificado de calibração.

**9.1.3.3** Na calibração com MRC, deve ser utilizado um meio termostaticado que garanta que tanto a temperatura do MRC quanto da solução desconhecida permaneçam a  $25,0\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ .

## 9.2. Calibração de Simuladores de pH/mV

A calibração de simuladores de pH/mV é realizada em duas etapas:

**1ª Etapa:** Conecta-se o simulador de pH/mV a um multímetro calibrado (padrão). A seguir, gera-se uma tensão nominal (mV) no simulador de pH/mV, cujo valor real em milivolts é lido no multímetro.

**2ª Etapa:** Conecta-se o simulador de pH/mV a um multímetro calibrado (padrão), e, a seguir, gera-se um sinal representativo do valor nominal de pH no simulador de pH/mV, cujo valor real é lido no multímetro em milivolts.

**Nota:** Para a conversão dos valores de tensão (mV) em pH, recomenda-se o uso de fórmulas encontradas em Normas específicas para medição de pH. É importante destacar que a calibração do simulador de pH/mV deve ser realizada na temperatura de referência de 25 °C.

## 9.3 Calibração de Medidores de Condutividade Eletrolítica

**9.3.1** A calibração do medidor de condutividade eletrolítica deve envolver duas etapas:

**1ª Etapa:** Calibração elétrica na qual se simulam valores de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$  ou  $\text{mS}/\text{cm}$ ) utilizando décadas de resistência calibradas (valores ôhmicos). Pode-se também utilizar décadas não calibradas, porém com o uso de um multímetro calibrado como padrão. Neste caso, simulam-se valores de resistências nominais na década que são lidos no multímetro padrão; desconecta-se a década do multímetro, conectando-se a década no medidor de condutividade. Comparam-se, então, os valores de resistências do multímetro transformados em unidades de condutividade, com os valores de condutividade lidos no medidor de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$  ou  $\text{mS}/\text{cm}$ ).

**2ª Etapa:** Calibração do medidor de condutividade com MRC no qual o conjunto medidor de condutividade acoplado a uma célula de condutividade é calibrado utilizando-se MRC de condutividade eletrolítica.

**9.3.2** Na calibração com MRC, o primeiro passo será determinar a constante da célula de condutividade com o uso de um MRC. Numa segunda etapa, tanto o valor de condutividade do MRC é medido quanto de uma solução de condutividade eletrolítica desconhecida. Vale ressaltar, que a repetição da medição do MRC somente é necessária para efeito de cálculo da estimativa de incerteza da constante da célula da calibração e, nesse caso, não configura um exemplo não recomendado de um mesmo MRC ser utilizado para dois propósitos.

**9.3.3** A solução desconhecida deve ser uma solução que contenha um valor de condutividade próximo ao segundo MRC.

**9.3.4** Na calibração com MRC, deve ser utilizado um meio termostaticado que garanta que todo o processo de calibração permaneça a  $25,0\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ .

**9.3.5** As grandezas de condutividade são altamente dependentes da temperatura, portanto para garantir a rastreabilidade metrológica dos resultados das medições, recomenda-se que o sensor de temperatura do medidor de condutividade seja calibrado na faixa de uso do instrumento.

**9.3.6** Cada calibração deve corresponder a um único conjunto medidor de condutividade e célula de condutividade, não podendo ser substituído por uma outra célula de condutividade para compor o sistema, pois isso configuraria novo sistema e, conseqüentemente, nova calibração do conjunto. O equipamento calibrado estará somente com sua rastreabilidade metrológica garantida se utilizado para determinações dentro da faixa da calibração realizada.

**9.3.7** Fica impossibilitada a calibração de medidores de condutividade eletrolítica que não informam o valor da constante da célula ( $K_{\text{cel}}$ ), por não se poder garantir a rastreabilidade da calibração.

---

---

## 10 CÁLCULOS DE ESTIMATIVA DE INCERTEZA DE CALIBRAÇÃO

Os cálculos de estimativa de incerteza de calibração para medidor de pH e medidor de condutividade tanto da calibração elétrica como com MRC são apresentados no item 13 deste documento (Estimativa da incerteza de medição).

## 11 RASTREABILIDADE METROLÓGICA

### 11.1 Medidor de pH e de Condutividade Eletrolítica – Calibração Elétrica

Os equipamentos padrão utilizados na calibração elétrica de medidores de pH e de condutividade (fonte de tensão, simulador de pH/mV, década resistiva, multímetro) devem ter sua rastreabilidade comprovada conforme estabelecido na NIT-Dicla-030.

### 11.2 Medidor de pH e de Condutividade Eletrolítica – Calibração com MRC

A utilização de MRC necessita estar condicionada às orientações para seleção e uso de materiais de referência, estabelecidas no DOQ-Cgcre-016 e de acordo com os ISO Guias 30 a 33.

O estabelecimento da rastreabilidade das soluções será demonstrado nos processos de acreditação, assim como na manutenção da acreditação, quando se fará necessário evidenciar todos os registros de aquisição, procedência e utilização do material.

Os MRC e termômetros utilizados na calibração de medidores de pH e de condutividade devem ter sua rastreabilidade comprovada conforme estabelecido na NIT-Dicla-030.

## 12 ESTRUTURA DO ESCOPO

### 12.1 Calibração de Medidores de pH e Simuladores de pH/mV e de Medidores de Condutividade Eletrolítica

**12.1.1** Os escopos de calibração de medidores de pH e de condutividade devem fazer referência aos valores nominais dos MRC empregados na calibração dos equipamentos acoplados ao eletrodo de pH, se medidor de pH, ou se referir à célula de condutividade, se medidor de condutividade, bem como aos pontos realizados na calibração elétrica.

**12.1.2** A apresentação dos MRC no escopo deve ser feita nominalmente (sem casas decimais), a partir das soluções que o laboratório realmente possua para realização das calibrações.

---

## 12.1.3 Os escopos de calibração de medidores de pH devem ter o seguinte formato:

MEDIDOR DE pH			
CALIBRAÇÃO ELÉTRICA (25 °C)			
mV	Capacidade de Medição e Calibração	pH	Capacidade de Medição e Calibração
-500 mV	(valores de incerteza em mV)	pH 0	(valores de incerteza)
-400 mV		pH 1	
-300 mV		pH 2	
-200 mV		pH 3	
-100 mV		pH 4	
-50 mV		pH 5	
0 mV		pH 6	
50 mV		pH 7	
100 mV		pH 8	
200 mV		pH 9	
300 mV		pH 10	
400 mV		pH 11	
500 mV		pH 12	
		pH 14	
Calibração com Material de Referência Certificado (MRC) a 25 °C			
MRC	Capacidade de Medição e Calibração		
pH 2	Valor de incerteza		
pH 4	Valor de incerteza		
pH 7	Valor de incerteza		
pH 9	Valor de incerteza		
pH 10	Valor de incerteza		

**Nota:** Caso um MRC possua a mesma capacidade de medição e calibração que outro, é conveniente agrupá-los numa mesma linha do escopo. Caso os valores de uma faixa de tensão DC e/ou de pH tenham a mesma capacidade de medição e calibração, o escopo deve expressar esta faixa em lugar dos valores individuais de tensão DC e/ou de pH.

12.1.4 Os escopos de calibração de simulador de pH/mV devem ter o seguinte formato:

SIMULADOR DE pH/mV			
CALIBRAÇÃO ELÉTRICA (25 °C)			
mV	Capacidade de Medição e Calibração	pH	Capacidade de Medição e Calibração
-2000 mV	(valores de incerteza em mV)	pH 0	(valores de incerteza)
-1900 mV		pH 1	
-1800 mV		pH 2	
-1700 mV		pH 3	
-1600 mV		pH 4	
-1500 mV		pH 5	
-1400 mV		pH 6	
-1300 mV		pH 7	
-1200 mV		pH 8	
-1100 mV		pH 9	
-1000 mV		pH 10	
-900 mV		pH 11	
-800 mV		pH 12	
-700 mV		pH 13	
-600 mV		pH 14	
-500 mV			
-400 mV			
-300 mV			
-200 mV			
-100 mV			
-50 mV			
0 mV			
50 mV			
100 mV			
200 mV			
300 mV			
400 mV			
500 mV			
600 mV			
700 mV			
800 mV			
900 mV			
1000 mV			
1100 mV			
1200 mV			
1300 mV			



12.1.4 Os escopos de calibração de simulador de pH/mV devem ter o seguinte formato: (continuação)

SIMULADOR DE pH/mV			
CALIBRAÇÃO ELÉTRICA (25 °C)			
mV	Capacidade de Medição e Calibração	pH	Capacidade de Medição e Calibração
1400 mV			
1500 mV			
1600 mV			
1700 mV			
1800 mV			
1900 mV			
2000 mV			

**Nota:** Caso os valores de uma faixa de tensão DC e/ou de pH tenham a mesma capacidade de medição e calibração, o escopo deve expressar esta faixa em lugar dos valores individuais de tensão DC e/ou de pH.

12.1.5 Os escopos de calibração de medidor de condutividade devem ter o seguinte formato:

MEDIDOR DE CONDUTIVIDADE	
CALIBRAÇÃO ELÉTRICA (25 °C)	
Valor de condutividade	Capacidade de Medição e Calibração
1 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
5 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
50 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
100 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
500 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
1000 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
10 mS/cm	(valor de incerteza) mS/cm
20 mS/cm	(valor de incerteza) mS/cm
Calibração com Material de Referência Certificado (MRC) a 25 °C	
MRC	Capacidade de Medição e Calibração
5 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
25 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
50 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
100 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
500 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
1400 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$
5000 $\mu\text{S/cm}$	(valor de incerteza) $\mu\text{S/cm}$

**Nota:** Caso os valores de uma faixa de condutividade tenham a mesma capacidade de medição e calibração, o escopo deve expressar esta faixa em lugar dos valores individuais de condutividade.

## 13. ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

### 13.1. Estimativas de incerteza de calibração de medidor de pH

#### 13.1.1. Calibração Elétrica

##### 13.1.1.1. Calibração de medidor de pH na função tensão DC

É realizada pela aplicação de um sinal elétrico conhecido, o qual é gerado por um medidor de tensão padrão comparado com a leitura do medidor de pH; ou por um gerador de tensão comum, cujo valor de tensão padrão é determinado por um multímetro padrão e é comparado com o valor de tensão obtido no medidor de pH.

#### 1. Definição do Mensurando

O mensurando pode ser representado pela Equação 1:

$$e_{cal} = E_{medida} - E_{padrão} \quad (1)$$

Onde:

$e_{cal}$  = Erro

$E_{medida}$  = Tensão indicada no medidor de pH

$E_{padrão}$  = Tensão de referência

#### 2. Diagrama de Causa e Efeito

A Figura 1 apresenta o diagrama de causa e efeito referente à calibração elétrica (função tensão DC) do medidor de pH.

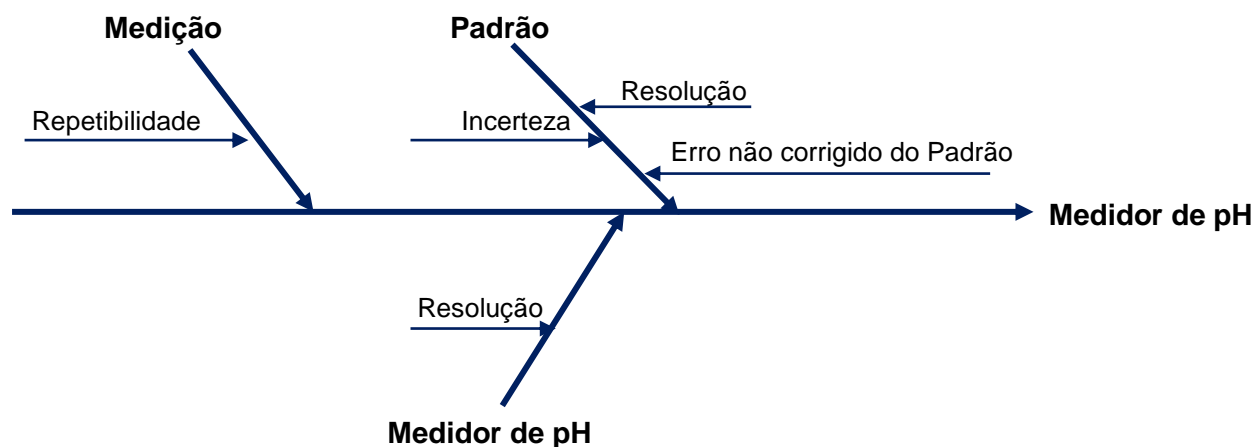


Figura 1. Diagrama de causa e efeito para a calibração elétrica de medidor de pH na função tensão DC.

### 3. Identificação das fontes de incerteza

Fonte de Incerteza	Localização
<b>Medição</b>	
Repetibilidade	Desvio padrão médio de $n$ leituras
<b>Padrão</b>	
Resolução	Manual do instrumento
Incerteza do Padrão	Certificado de calibração
Erro não corrigido do padrão	Certificado de calibração
<b>Medidor de pH</b>	
Resolução	Manual do equipamento

### 4. Quantificação das Fontes de Incerteza

A Tabela 1 fornece um exemplo das incertezas consideradas no cálculo da estimativa de incerteza de medição de medidor de pH referente à calibração elétrica levando-se em conta a função tensão DC do equipamento.

**Tabela 1.** Planilha da estimativa de incerteza da calibração elétrica, função mV.

Fonte	Unidade de Entrada	Distribuição	Tipo	Divisor	Coefficiente de Sensibilidade $c_i$	Grau de liberdade $\nu_i$
Repetibilidade das leituras	mV	Normal	A	$\sqrt{n}$	1	$n-1$
Resolução do padrão	mV	Retangular	B	$2\sqrt{3}$	1	Infinito
Incerteza do padrão	mV	Normal	B	$k$	1	$\nu_{eff}$
Erro não corrigido do padrão	mV	Retangular	B	$\sqrt{3}$	1	Infinito
Resolução do medidor de pH na função mV	mV	Retangular	B	$2\sqrt{3}$	1	Infinito

#### 13.1.1.2. Calibração de medidor de pH na função pH

A calibração elétrica de medidor de pH na função pH pode ser realizada pela aplicação de um sinal elétrico conhecido o qual é gerado por um simulador de pH, um gerador de tensão padrão e comparado com a leitura do medidor de pH; ou por um gerador de tensão comum, cujo valor padrão é determinado por um multímetro padrão e é comparado com o valor de tensão obtido no medidor de pH.

#### 1. Definição do Mensurando

Para determinar o valor de tensão a ser injetado para simular os valores de pH, usa-se a Equação (2) relacionada à medição de pH:

$$pH = 7 - \frac{E \cdot F}{\ln 10 \cdot R \cdot (273,15 + T) \cdot 1000} \quad (2)$$

Onde:

$E$  = Valor de tensão (em mV) gerado pelo gerador de tensão.

$F$  = Constante de Faraday, em C/mol.

$R$  = Constante universal dos gases, em J/mol K.

$T$  = Temperatura em °C.

## 2. Diagrama de Causa e Efeito

O diagrama de causa e efeito da Calibração elétrica referente à função pH é mostrada na Figura 2 para a calibração do medidor de pH.

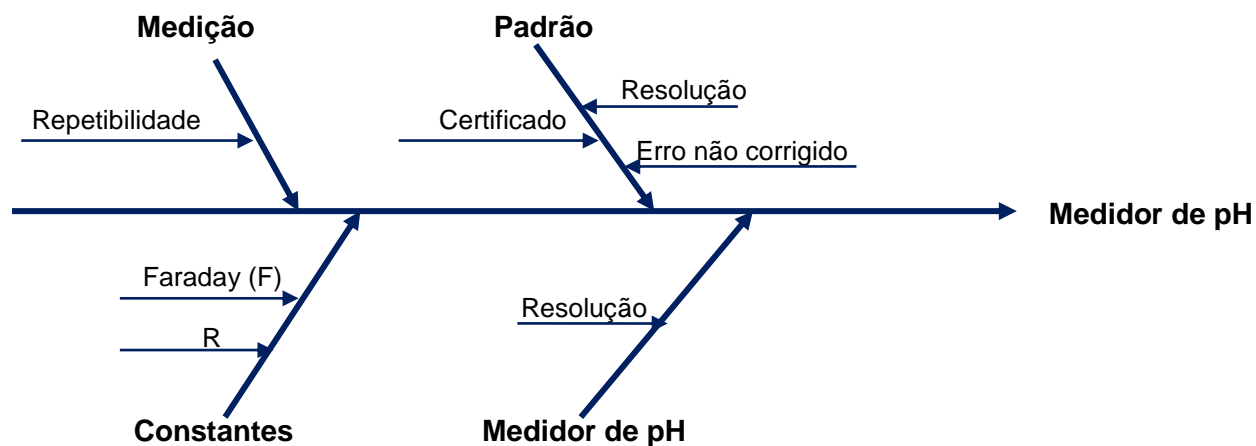


Figura 2. Diagrama de causa e efeito para a calibração elétrica de medidor de pH na função pH.

## 3. Identificação das fontes de Incerteza

As principais fontes de incerteza, alguns valores de incerteza-padrão das constantes, bem como obtê-las estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais fontes de incerteza e sua identificação.

Fonte de Incerteza	Localização
<b>Medição</b>	
Repetibilidade	Desvio padrão médio de $n$ leituras
<b>Padrão</b>	
Resolução	Manual do instrumento
Incerteza do Padrão	Certificado de calibração
Erro não corrigido do padrão	Certificado de calibração
<b>Medidor de pH</b>	
Resolução	Manual do equipamento
Constante de Faraday (F)	$0,0024 \text{ C mol}^{-1}$
Constante universal dos gases (R)	$0,000015 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

#### 4. Quantificação das Fontes de Incerteza

A Tabela 3 fornece as incertezas consideradas no cálculo da estimativa de incerteza de medição de medidor de pH referente à parte elétrica levando-se em conta a função pH do equipamento.

**Tabela 3.** Planilha da estimativa de incerteza da calibração elétrica, função pH.

Fonte	Unidade de Entrada	Distribuição	Tipo	Divisor	Coefficiente de sensibilidade $c_i$	Grau de liberdade $\nu_i$
Repetibilidade das leituras	pH	Normal	A	$\sqrt{n}$	1	$n-1$
Resolução do padrão	mV	Retangular	B	$2\sqrt{3}$	$\frac{\partial pH}{\partial E}$	Infinito
Incerteza do Padrão	mV	Normal	B	$k$	$\frac{\partial pH}{\partial E}$	$\nu_{eff}$
Erro não corrigido do padrão	mV	Retangular	B	$\sqrt{3}$	$\frac{\partial pH}{\partial E}$	Infinito
Resolução do medidor de pH na função pH	pH	Retangular	B	$2\sqrt{3}$	1	Infinito
Constante de Faraday (F)	C/mol	Retangular	B	$\sqrt{3}$	$\frac{\partial pH}{\partial F}$	Infinito
Constante dos Gases (R)	J/(K mol)	Retangular	B	$\sqrt{3}$	$\frac{\partial pH}{\partial R}$	Infinito

##### 4.1. Cálculo dos coeficientes de sensibilidade $c_i$ a partir da equação (2)

$$\frac{\partial pH}{\partial E} = \frac{F}{\ln 10 \cdot R \cdot (273,15 + T) \cdot 1000} \quad (3)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial F} = \frac{E}{\ln 10 \cdot R \cdot (273,15 + T) \cdot 1000} \quad (4)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial R} = \frac{E \cdot F}{\ln 10 \cdot R^2 \cdot (273,15 + T) \cdot 1000} \quad (5)$$

Onde:

E = Tensão em mV

F = constante de Faraday = 96485,3399 C mol<sup>-1</sup> (NIST);

F Incerteza = 0,0024 C mol<sup>-1</sup> (NIST);

R = constante dos gases = 8,314472 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (NIST);

R Incerteza = 0,000015 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (NIST);

T = temperatura real do instrumento em °C.

## 13.1.2. Calibração com MRC

### 13.1.2.1 Calibração de Medidor de pH pelo método de dois pontos

#### 1 Introdução

A calibração de medidor de pH pelo método de 2 pontos é realizada com o uso de dois materiais de referência certificados (MRC). O valor dos dois MRC deve estar no intervalo de pH a ser utilizado (ácido e/ou alcalino), em conformidade com o documento da IUPAC. Deve-se usar uma solução de pH desconhecido que se situe entre os valores dos dois MRC. A solução desconhecida nada mais é do que uma amostra, diferente dos MRC, mas que tenha um valor localizado entre os valores dos MRC. As condições de temperatura e os parâmetros do medidor de pH devem ser os mesmos tanto para a medição do potencial (mV) da solução desconhecida quanto dos MRC.

O exemplo para a estimativa da incerteza de calibração foi realizado conforme as recomendações da IUPAC e está de acordo com o “Guia para a Expressão da Incerteza de Medição”, GUM e o Guia EURACHEM/CITAC.

Vale ressaltar que a calibração completa do medidor de pH abrange a calibração elétrica referente ao potenciômetro (mV) e a calibração com MRC, além da emissão final de um certificado de calibração.

Este documento apresenta um exemplo de calibração de medidor de pH pelo método de 2 pontos usando-se 2 MRC.

#### 2 Equipamentos

Foram usados os seguintes equipamentos nos procedimentos de calibração:

- Medidor de pH (resolução de 0,1 mV).
- Eletrodo combinado de pH.
- Sensor de temperatura.
- Recipiente de vidro encamisado.
- Banho termostaticado ( $25,0\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ ).

**Nota:** Para assegurar a rastreabilidade metrológica dos resultados das medições, os MRC utilizados devem ser provenientes de um produtor confiável [9], bem como a temperatura de calibração ser a de  $25\text{ °C}$ .

#### 3 Parâmetros de entrada e de saída

a) Parâmetros de entrada:

$pH(S1)$	Valor de pH do MRC 1.
$pH(S2)$	Valor de pH do MRC 2.
$E(S1)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 1.
$E(S2)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 2.
$E(X)$	Diferença de potencial (mV) medida na solução desconhecida.

b) Parâmetros de saída (resultados)

$pH(X)$	pH da solução desconhecida.
$k'$	Coefficiente angular ou inclinação prática do eletrodo de pH ( <i>Slope</i> ).
$pH_0$	pH cuja diferença de potencial do eletrodo é igual a zero.

#### 4 Procedimentos de calibração

Os resultados de calibração consistem de dois parâmetros do eletrodo, o “*slope*” (inclinação da reta de calibração),  $k'$ , e o intercepto (coeficiente linear),  $pH_0$ , além do valor de pH de uma solução desconhecida,  $pH(X)$ .

Um ciclo de calibração consiste normalmente das seguintes etapas:

1ª. O eletrodo de pH é lavado ligeiramente com água desionizada e seco com papel macio.

2ª. O eletrodo de pH é imerso no primeiro MRC, no qual o valor de  $pH(S1)$  e a diferença de potencial,  $E(S1)$ , do eletrodo de pH são registrados assim que o critério de estabilidade for atingido. A temperatura do MRC também é registrada tanto com o termômetro de referência quanto com o termômetro do cliente.

Este ciclo é repetido para o segundo MRC, no qual os valores de  $pH(S2)$  e  $E(S2)$  e a temperatura do MRC são registrados.

Os seguintes cálculos são provavelmente feitos pelo medidor:

a) O *slope* (inclinação da reta de calibração) ou  $k'$ , e o  $pH_o$ , são computados de acordo com as Equações 6 e 7

$$k' = \frac{E(S2) - E(S1)}{pH(S1) - pH(S2)} \quad (6)$$

$$pH_o = pH(S1) + \frac{E(S1)}{k'} \quad (7)$$

3ª O potencial em mV de uma solução desconhecida (o pH nominal desta solução deve estar entre os dois valores de pH dos MRC utilizados), e a diferença de potencial,  $E(X)$ , bem como a temperatura da solução desconhecida são registrados assim que o critério de estabilidade for atingido.

O seguinte cálculo é provavelmente feito pelo medidor:

A Equação 8 é utilizada para calcular o pH da solução desconhecida,  $pH(X)$ .

$$pH(X) = pH(S1) - \frac{[E(X) - E(S1)]}{k'} \quad (8)$$

## 5 Definição do mensurando

As Equações 6 e 8 apresentadas acima podem ser rearranjadas para fornecer a Equação 9, que é considerada a expressão do mensurando.

$$pH(X) = pH(S1) - \frac{[E(X) - E(S1)]}{k'} - \frac{(E_{j2} - E_{j1})}{k'} \quad (9)$$

Que é equivalente a:

$$pH(X) = pH(S1) - \left[ \frac{pH(S2) - pH(S1)}{E(S1) - E(S2)} \right] \cdot [E(X) - E(S1) - (E_{j2} - E_{j1})] \quad (10)$$

## 6 Diagrama de causa e efeito

O diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza de calibração do medidor de pH é apresentado na Figura 3. As fontes de incerteza consideradas são as provenientes dos MRC, das diferenças de potencial, do eletrodo de pH, do medidor de pH e da calibração elétrica do medidor.

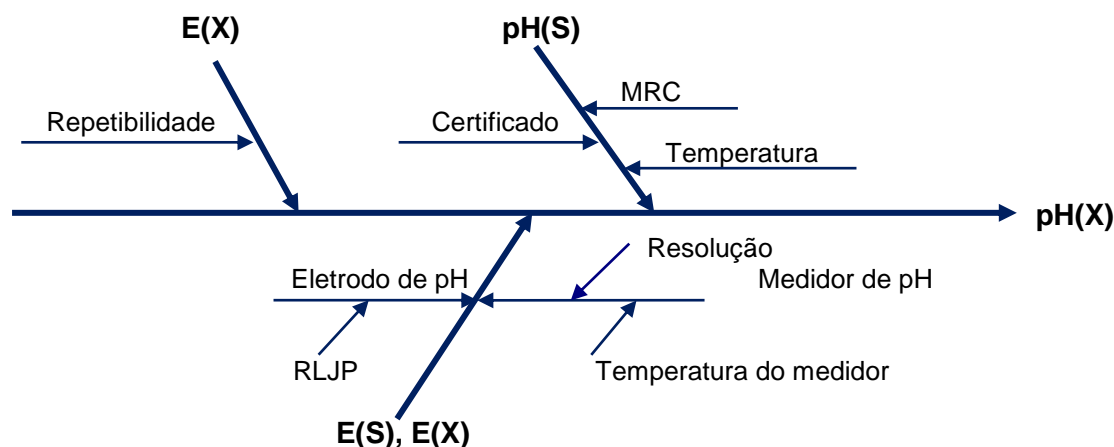


Figura 3. Diagrama de causa e efeito para a calibração de medidor de pH.

## 7 Avaliação das incertezas padrão

Segundo o documento da IUPAC, para o cálculo da estimativa de incerteza de calibração por 2 pontos, considera-se, primeiramente, a determinação da incerteza referente à inclinação prática da reta,  $k'$ , e na sequência, determina-se a incerteza referente ao pH da solução desconhecida,  $pH(X)$ .

### 7.1. Incertezas-padrão para estimar a incerteza da inclinação prática da reta de calibração, $k'$

#### 7.1.1 Incerteza-padrão referente à variação de potencial, $u(\Delta E)$

A incerteza-padrão,  $u(\Delta E)$ , é estimada considerando a raiz da soma quadrática das incertezas dos seguintes parâmetros: resolução do equipamento e da incerteza da junção líquida do eletrodo.

As medições com eletrodos de pH são influenciadas por diversos efeitos aleatórios e sistemáticos como, por exemplo, apresentar um coeficiente angular (inclinação da curva  $E$  versus  $pH$ ),  $\delta E/\delta pH = k'$ , menor do que o coeficiente angular teórico (59,16 mV a 25 °C); o potencial do eletrodo de pH ser fortemente dependente da temperatura e do histórico de uso; o potencial de junção líquida pode variar com a composição da solução da junção líquida do eletrodo de pH, com o tipo de junção (capa de vidro, cerâmica, capilar, fibra ou de platina), e com efeitos memória e de entupimento do eletrodo de pH.

Da literatura, a incerteza devido ao potencial de junção líquida  $u(E_{j2} - E_{j1})$  é estimada como sendo igual a 2 mV para eletrodos de pH comerciais em materiais de referência de mesma composição nominal da solução tampão padrão de pH primário que, dependendo do caso, poderá ser ainda maior. Na calibração por 2 pontos, é difícil estimar a incerteza-padrão originada pelo potencial de junção líquida. Para uma abordagem mais realista, seria necessário obter informações detalhadas do fornecedor do eletrodo.

No entanto, se o MRC provém de uma medição primária (células Harned) ou é dela rastreável, conforme estipulado pela IUPAC, esta incerteza pode ser considerada como igual a 0,6 mV.

#### 7.1.2 Incerteza-padrão referente à temperatura, $u(T)$

Estima-se a  $u(T)$  considerando-se a incerteza-padrão combinada que consta no certificado do sensor de temperatura padrão. Obtém-se este valor com a divisão do valor da incerteza expandida,  $U$ , pelo fator de abrangência,  $k$ .



### 7.1.3 Incerteza-padrão referente ao erro do potencial de junção líquida residual, $u(E_{j2} - E_{j1})$

O erro devido ao potencial de junção líquida residual (RLJP) está devidamente definido, além de ser amplamente explicado no documento da IUPAC [1].

Neste exemplo, como os MRC utilizados são primários, a  $u(E_{j2} - E_{j1})$  foi estimada como sendo igual a 0,6 mV. Portanto, a incerteza é estimada por meio de uma função de densidade de probabilidade de distribuição retangular, obtida pela divisão entre o valor da incerteza estimada e a raiz de 3.

### 7.1.4 Incerteza-padrão referente à variação de pH, $u(\Delta pH)$

Esta incerteza-padrão é estimada considerando-se a raiz da soma quadrática das incertezas-padrão combinadas provenientes dos certificados dos 2 MRC. A incerteza-padrão combinada para cada MRC é obtida pela divisão do valor da incerteza expandida pelo fator de abrangência que consta do certificado do MRC.

## 7.2 Incertezas-padrão para estimar a incerteza do pH da solução desconhecida, $u[pH(X)]$

### 7.2.1 Incerteza-padrão referente ao MRC

A incerteza-padrão associada ao primeiro MRC,  $u[pH(S1)]$  é proveniente do certificado do MRC. O valor da incerteza expandida  $U$  apresentada no certificado deve ser dividido pelo fator de abrangência,  $k$ , fornecido no próprio certificado do MRC.

### 7.2.2 Incerteza-padrão referente à variação de potencial da solução desconhecida, $u\Delta E$

Esta incerteza-padrão é estimada considerando as fontes de incerteza: valores dos desvios-padrão das leituras dos potenciais da solução desconhecida (repetibilidade) e da resolução do equipamento.

Se a solução desconhecida é medida com repetição de  $K$  vezes, sua incerteza em função da repetibilidade é dada pela Equação 11:

$$u(rep, X) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^K [E(X)_k - \bar{E}(X)]^2}{K-1}}, \quad k = 1, \dots, K \quad (11)$$

A incerteza-padrão referente à resolução do equipamento digital,  $u(E_{res})$ , é estimada considerando-se a metade da sua resolução dividida pela raiz de 3. Portanto, a incerteza-padrão combinada para a variação do potencial medido na solução desconhecida é dada pela Equação 12.

$$u\Delta E = \sqrt{u(rep, X)^2 + u(E_{res})^2} \quad (12)$$

### 7.2.3 Incerteza-padrão referente ao erro devido ao potencial de junção líquida residual, $u(E_{j2} - E_{j1})$

A incerteza-padrão do RLJP é estimada considerando uma função de densidade de probabilidade de distribuição retangular, obtida pela divisão entre o valor da incerteza estimada do RLJP e a raiz de 3.

### 7.2.4. Incerteza-padrão referente à inclinação prática da reta de calibração, $u(k')$

Essa incerteza-padrão equivale ao valor da incerteza-padrão combinada proveniente da planilha de incerteza estimada inicialmente para a inclinação prática da reta de calibração.

## 8 Cálculo dos coeficientes de sensibilidade

### 8.1 Para estimar a inclinação prática da reta de calibração

Os coeficientes de sensibilidade das fontes de incerteza necessários para estimar a incerteza da inclinação prática da reta de calibração são calculados a partir da Equação 6. Entretanto, para a temperatura, deve-se considerar que a inclinação teórica  $k$  equivale a  $k = RT \ln 10 / F$ , e, portanto, esta função deverá ser utilizada para o cálculo do coeficiente de sensibilidade referente à temperatura.

$$c_i \Delta E = \frac{\partial k'}{\partial \Delta E} = \frac{1}{pH(S2) - pH(S1)} \quad (13)$$

$$c_i T = \frac{\partial k'}{\partial T} = \frac{R \ln 10}{F} \quad (14)$$

$$c_i (E_{j2} - E_{j1}) = \frac{\partial k'}{\partial (E_{j2} - E_{j1})} = \frac{1}{pH(S2) - pH(S1)}, \text{ neste caso, considera-se o RLPJ como } \Delta E : (E_{j2} - E_{j1}) \approx \Delta E .$$

$$c_i \Delta pH = \frac{\partial k'}{\partial \Delta pH} = \frac{[E(S1) - E(S2)]}{[pH(S2) - pH(S1)]^2} \quad (16)$$

### 8.2 Para estimar a incerteza do pH da solução desconhecida

A equação do mensurando a ser utilizada para os cálculos dos coeficientes de sensibilidade das fontes de incerteza referentes à solução desconhecida é a Equação 9. Para se determinar o coeficiente de sensibilidade da solução desconhecida em relação à inclinação prática da reta,  $k'$ , deve-se considerar, entretanto, a Equação 8.

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial pH(S1)} = 1 \quad (17)$$

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial \Delta E} = \frac{[\Delta pH] \cdot [E(X) - E(S1)]}{[\Delta E]^2} \quad (18)$$

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial (E_{j2} - E_{j1})} = \frac{\Delta pH}{\Delta E} \quad (19)$$

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial k'} = \frac{[E(X) - E(S1)]}{(k')^2} \quad (20)$$

## 9 Exemplo

Os seguintes materiais e equipamentos foram utilizados para o exemplo descrito de cálculo da estimativa de incerteza de calibração de um medidor de pH pelo método de 2 pontos.

- Medidor de pH com resolução de 0,1 mV.
- Eletrodo combinado de pH.
- Sensor de temperatura (Pt-100) Certificado:  $U = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $k = 2$ ).
- Banho termostatizado
- MRC Inmetro Certificado: 1: pH = 6,859;  $U = 0,023$  ( $k = 2$ ).  
2: pH = 4,007;  $U = 0,026$  ( $k = 2$ ).
- $\text{pH}(X) \approx 4,4$  (para minimizar erros causados por flutuações no potencial de junção líquida, o pH da solução desconhecida deve estar próximo a um dos MRC).
- Obs.: As medições tanto do MRC quanto da solução desconhecida são realizadas na mesma temperatura.

As grandezas de entrada, as grandezas de influência e as grandezas de saída (resultados) são apresentadas abaixo.

Grandezas de entrada:

- $\text{pH}(S1) = 6,859$
- $\text{pH}(S2) = 4,007$
- $E(S1) = -15,1 \text{ mV}$
- $E(S2) = 153,8 \text{ mV}$
- $E(X) = 153,7 \text{ mV}$  (proveniente de uma média de 3 replicatas usando-se a solução desconhecida).

Grandezas de influência:

- $R = 8,314472 \text{ J/mol K}$
- $F = 96485,3383 \text{ C/mol}$
- $T = 298,15 \text{ K}$
- $k = 59,16 \text{ mV}^{-1}$

Grandezas de saída:

- $k' = 59,22 \text{ mV}$
- $\text{pH}_o = 6,604$
- $\text{pH}(X) = 4,403$
- $\Delta\text{pH} = \text{pH}(S2) - \text{pH}(S1) = -2,852$
- $\Delta E = E(S1) - E(S2) = -168,9 \text{ mV}$
- $\Delta E' = E(X) - E(S1) = 168,8 \text{ mV}$  (Esta diferença de potencial corresponde ao valor de potencial da solução desconhecida (média de 3 replicatas) e o potencial obtido com o primeiro MRC).

A Tabela 3 apresenta os resultados das medições em triplicata de pH e potencial da solução desconhecida na temperatura de  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

**Tabela 3.** Resultados referentes à amostra de solução de pH desconhecida.

$n$	$\text{pH}(X)$	$E(\text{mV})$
1	4,400	153,8
2	4,400	153,7
3	4,410	153,6
Média	4,403	153,7
Desvio-padrão	0,06	0,1

$n$  = número de replicatas

**9.1. Estimativa de incerteza da inclinação prática da reta de calibração****9.1.1. Incertezas-padrão das grandezas de entrada**

$$u(\Delta E) = \sqrt{\left(\frac{0,1}{2 \cdot 1000\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0006 \text{ V.}$$

$$u(T) = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ } ^\circ\text{C} = 0,05 \text{ K.}$$

$$u(E_{j2} - E_{j1}) = \frac{0,6}{1000\sqrt{3}} = 0,00035 \text{ V.}$$

$$u(\Delta pH) = \sqrt{\left(\frac{0,023}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,026}{2}\right)^2} = 0,0174.$$

**9.1.2. Coeficientes de sensibilidade**

$$c_i(\Delta E) = \frac{\partial k'}{\partial \Delta E} = \frac{1}{pH(S2) - pH(S1)} = \frac{1}{(-2,852)} = -0,35063.$$

$$c_i(T) = \frac{\partial k'}{\partial T} = \frac{R \ln 10}{F} = \frac{8,314472 \cdot \ln 10}{96485,3383} = 0,00020 \text{ VK}^{-1}.$$

$$c_i(E_{j2} - E_{j1}) = \frac{\partial k'}{\partial (E_{j2} - E_{j1})} = \frac{1}{pH(S2) - pH(S1)} = \frac{1}{(-2,852)} = -0,35063.$$

$$c_i(\Delta pH) = \frac{\partial k'}{\partial \Delta pH} = \frac{[E(S1) - E(S2)]}{[pH(S2) - pH(S1)]^2} = \frac{(-168,9/1000)}{(-2,852)^2} = -0,02076 \text{ V}$$

**9.1.3. Componentes da Incerteza**

$$uk'_{(\Delta E)} = 0,0006 \text{ V} \times (-0,35063) = -0,00021 \text{ V}$$

$$uk'_{(T)} = 0,05 \text{ K} \times 0,00020 \text{ VK}^{-1} = 0,00001 \text{ V}$$

$$uk'_{(E_{j2}-E_{j1})} = 0,00035 \text{ V} \times -0,35063 = -0,00012 \text{ V}$$

$$uk'_{(\Delta pH)} = 0,0174 \times -0,02076 \text{ V} = -0,00036 \text{ V}$$

### 9.1.4. Planilha de Incerteza

A estimativa de incerteza para a inclinação prática da reta de calibração é apresentada pela Tabela 4. Vale mencionar que a incerteza combinada da inclinação prática,  $u_c(k')$ , servirá como uma fonte de incerteza-padrão importante na determinação da estimativa de incerteza da solução desconhecida pelo método de calibração por 2 pontos.

**Tabela 4.** Planilha de estimativa de incerteza para a inclinação prática da reta de calibração.

Quantidade	Estimativa $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade $ c_i $	Componente da incerteza $u_i(y)$	Contribuição
$\Delta E(V)$	0,1689	0,0006	Retangular	0,35063	0,00021	23,5%
$T(K)$	298,15	0,05	Normal	0,00020	0,00001	0,1%
$(E_{j2} - E_{j1})(V)$	0,0006	0,0003	Retangular	0,35063	0,00012	7,8%
$\Delta pH$	-2,852	0,0174	Normal	0,02076	0,00036	68,7%
$u_c(k')$					<b>0,00043</b>	

## 9.2. Estimativa de incerteza do pH da solução desconhecida

### 9.2.1. Incertezas-padrão das grandezas de entrada:

$$u[pH(S1)] = \frac{0,023}{2} = 0,0115$$

$$u\Delta E = \sqrt{\left(\frac{0,1}{1000\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2 \cdot 1000\sqrt{3}}\right)^2} = 0,00006 \text{ V}$$

$$u(E_{j2} - E_{j1}) = \frac{0,6}{1000\sqrt{3}} = 0,00035 \text{ V}$$

$$u(k') = 0,00043 \text{ V}$$

### 9.2.2. Coeficientes de sensibilidade

$$c_i pH(S1) = \frac{\partial pH(X)}{\partial pH(S1)} = 1$$

$$c_i \Delta E = \frac{\partial pH(X)}{\partial \Delta E} = \frac{[\Delta pH] \cdot [E(X) - E(S1)]}{[\Delta E]^2} = \frac{(-2,852) \cdot 168,8}{1000 \cdot \left[\frac{(-168,9)}{1000}\right]^2} = -16,87573 \text{ V}^{-1}$$

$$c_i (E_{j2} - E_{j1}) = \frac{\partial pH(X)}{\partial (E_{j2} - E_{j1})} = \frac{\Delta pH}{\Delta E} = \frac{(-2,852)}{1000 \cdot \frac{(-168,9)}{1000}} = 16,88573 \text{ V}^{-1}$$

$$c_i (k') = \frac{\partial pH(X)}{\partial k'} = \frac{[E(X) - E(S1)]}{(k')^2} = \frac{168,8}{1000 \cdot \left[\frac{59,22}{1000}\right]^2} = 48,130 \text{ V}^{-1}$$

### 9.2.3. Componentes da Incerteza

$$u_{pH(X)}_{[pH(S1)]} = 0,0115 \times 1 = 0,012$$

$$u_{pH(X)}_{[\Delta E]} = 0,00006 \text{ V} \times -16,87573 \text{ V}^{-1} = -0,001$$

$$u_{pH(X)}_{[(E_{j2}-E_{j1})]} = 0,00035 \text{ V} \times 16,88573 \text{ V}^{-1} = 0,006$$

$$u_{pH(X)}_{[k']} = 0,00043 \text{ V} \times 48,130 \text{ V}^{-1} = 0,021$$

### 9.2.4. Incerteza-padrão combinada para a calibração do medidor de pH

Considerando-se a equação que define o mensurando (Equação 10), a incerteza-padrão combinada da calibração do medidor de pH pelo método de 2 pontos, toma por base o pH da solução desconhecida,  $pH(X)$ . A incerteza combinada elevada ao quadrado do pH da solução desconhecida,  $pH(X)$ , equivale à soma quadrática das incertezas-padrão de cada fonte multiplicada pelos respectivos  $c_i$ , denominados de coeficientes de sensibilidade. A estimativa de incerteza de calibração de um medidor de pH é representada pela Equação 8.

$$u_c [pH(X)]^2 = [u_{pH(S1)} \cdot c_i pH(S1)]^2 + [u(\Delta E) \cdot c_i \Delta E]^2 + [u(E_{j2} - E_{j1}) \cdot c_i (E_{j2} - E_{j1})]^2 + [u(k') \cdot c_i (k')]^2 \quad (21)$$

No exemplo,

$$u_c [pH(X)] = \sqrt{(0,012)^2 + (-0,001)^2 + (0,006)^2 + (0,021)^2} = 0,025$$

### 9.2.5. Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Para o cálculo dos graus de liberdade efetivos,  $v_{eff}$ , foi utilizada a fórmula de Welch-Satterthwaite [2]. A incerteza considerada foi a proveniente das medições de 3 replicatas do potencial da solução desconhecida. Portanto, com a aplicação da fórmula mencionada, tem-se que:

$$v_{eff} = \frac{(0,025)^4}{\frac{(0,001)^4}{(3-1)}} = 5,2 \times 10^5$$

### 9.2.6. Cálculo do fator de abrangência

Conhecendo-se o número de graus de liberdade efetivos, calcula-se,  $k$ , o fator de abrangência para uma probabilidade de abrangência equivalente a aproximadamente 95 %, com o uso da tabela  $t$ -Student. Esse valor do  $k$  é obtido com o uso da planilha Excel e a função INVT, considerando-se uma probabilidade referente à probabilidade de abrangência desejável e os graus de liberdade efetivos. No exemplo apresentado, o valor de  $k$  obtido foi:

$$k = INVT(1-0,9545; 5,2 \times 10^5) = 2,00.$$

### 9.2.7 Cálculo da incerteza expandida

A incerteza expandida  $U$  é obtida multiplicando-se o valor da incerteza-padrão combinada pelo valor do fator de abrangência,  $k$ . No exemplo, tem-se que:

$$U = u_c \cdot k = 0,025 \times 2,00 = 0,050.$$

### 9.2.8 Planilha de Incerteza

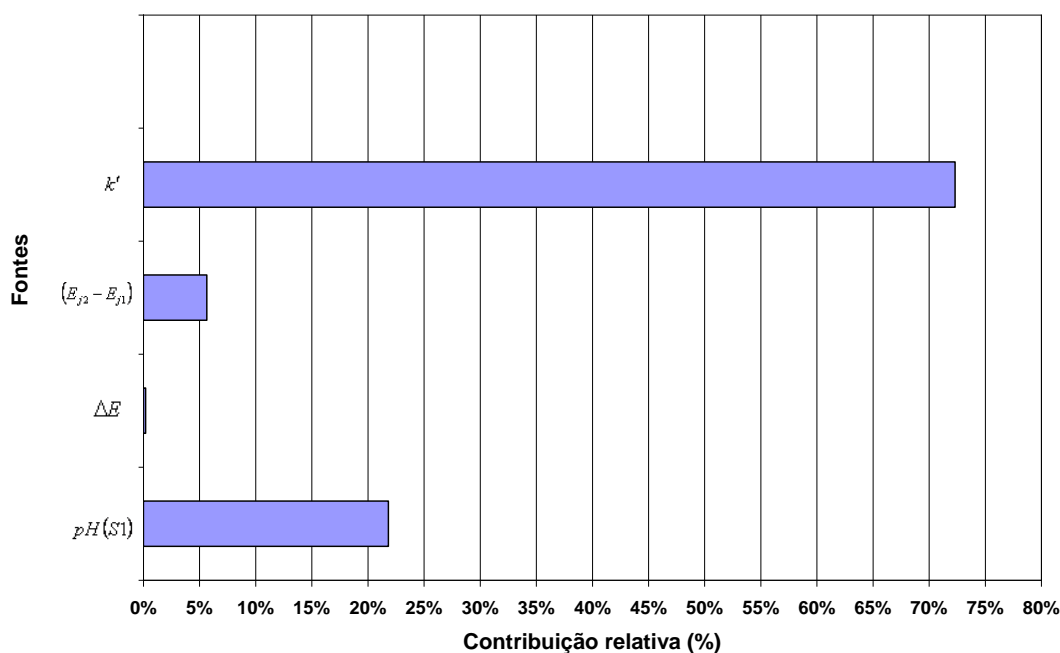
A Tabela 5 apresenta a estimativa de incerteza para a calibração de medidores de pH pelo método de calibração por 2 pontos. Neste exemplo, verifica-se que as principais fontes contribuintes para o cálculo da estimativa de incerteza foram a proveniente da inclinação prática da reta de calibração, que contribuiu com 72,3 %, seguida do MRC utilizado (21,8 %).

**Tabela 5.** Planilha de estimativa de incerteza para a calibração de medidor de pH.

Quantidade	Estimativa $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade $ c_i $	Componente da incerteza $u_i(y)$	Contribuição
$pH(S1)$	6,859	0,0115	Normal	1	0,012	21,8%
$\Delta E(V)$	0,1688	0,00006	Retangular	16,87573	0,001	0,2%
$(E_{j2} - E_{j1}) (V)$	0,0006	0,00035	Retangular	16,88573	0,006	5,6%
$k' (V)$	0,059	0,00043	Normal	48,130	0,021	72,3%
$u_c [pH(X)]$					0,025	
$v_{\text{eff}}$					$5,2 \times 10^5$	
$k; 95,45\%$					2,00	
$U [pH(X)]$					0,050	

### 9.2.9 Contribuição das fontes de incerteza na calibração de medidor de pH pelo método de 2 pontos

Os valores da contribuição relativa (%) para a estimativa da incerteza de cada fonte considerada neste exemplo estão apresentados na Figura 2, cujos resultados de contribuição estão mostrados na planilha de incerteza acima. A incerteza referente à inclinação prática da reta de calibração é a que mais contribui para a estimativa da incerteza do medidor de pH pelo método de calibração por 2 pontos, no exemplo demonstrado.



**Figura 2.** Contribuição relativa das fontes de incerteza consideradas no cálculo da estimativa de incerteza da calibração de medidores de pH pelo método de calibração por 2 pontos.

## 10 Referências Bibliográficas

- [1] BUCK, R. P. *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, v. 74, nº11, pp. 2169-2200, 2002.
- [2] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição. Terceira Edição Brasileira em Língua Portuguesa. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003.
- [3] EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. S. L. R. Ellison and A. Williams (editors), 3rd Edition, 2012.
- [4] NIT-DICLA-030, Rastreabilidade metrológica ao sistema internacional de unidades na acreditação de laboratórios e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Rev. 04, Dicla/Cgcre, 2011. Disponível em [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Dicla/NIT/NIT-Dicla-30\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Dicla/NIT/NIT-Dicla-30_04.pdf).
- [5] GALSTER, H., pH Measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation. Transl. Frank Hampson, VCH, Weinheim, 1991.
- [6] NAUMANN, R., ALEXANDER-WEBER, CH., EBERHARDT, R., GIERA, J., SPITZER, P., *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 374, nº 5, pp. 778-786, 2002.
- [7] BATES, R. G., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 10, pp. 247-278, 1981.
- [8] BAGG, J., *Electrochim. Acta*, 35, pp.361-367, 1991.

### 13.1.2.2 Calibração de Medidor de pH pelo método Multipontos

#### 1 Introdução

Para a calibração de medidor de pH pelo método multipontos (CMP), faz-se o uso de até 5 materiais de referência certificados (MRC) ou soluções tampão de pH certificadas. O uso de um número maior de pontos (maior do que 5) não fornece melhoria significativa da calibração [1]. A calibração multipontos é recomendada quando se deseja obter menor incerteza e máxima compatibilidade entre valores de pH (elevada precisão). É também uma ferramenta extremamente útil para caracterizar o desempenho dos eletrodos de pH [2,3]. As condições de temperatura e do medidor de pH devem ser os mesmos tanto para a medição do potencial (mV) da solução desconhecida quanto dos MRC. A incerteza de medição foi estimada conforme as recomendações da IUPAC, além do Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM) e do Guia EURACHEM/CITAC [1,4,5]. A CMP avalia a incerteza associada a uma medição de pH por meio do conceito estatístico de análise de regressão linear através do método dos mínimos quadrados ordinário (MQO). Este método [5-8] é aplicável somente no intervalo de valores de pH em que a curva de calibração é linear.

Vale ressaltar que a calibração completa do medidor de pH abrange tanto a calibração elétrica referente ao potenciômetro (mV) quanto a calibração com MRC, além da emissão final de um certificado de calibração.

Este documento apresenta um exemplo de calibração de medidor de pH pelo método multipontos com 5 MRC.

#### 2 Equipamentos

O sistema de medição compõe-se de um medidor de pH, um sensor de temperatura e um eletrodo de vidro que está acoplado a um eletrodo de referência num corpo único, denominado de eletrodo combinado de pH, ou, simplesmente, eletrodo de pH [9].

Os seguintes equipamentos foram usados nos procedimentos de medição:

- Medidor de pH (resolução de 0,1 mV).
  - Eletrodo combinado de pH.
  - Termômetro digital.
  - Recipiente de vidro encamisado.
  - Banho termostatizado.
-



**Obs.:** Para assegurar a rastreabilidade metrológica dos resultados das medições, os MRC utilizados devem ser provenientes de um produtor confiável [10], bem como a temperatura de calibração ser a de 25 °C.

### 3 Parâmetros de entrada e de saída

O eletrodo combinado de pH, tanto na CMP quanto na calibração por 2 pontos, produz uma inclinação, ou *slope* prático,  $k'$ , que é ligeiramente diferente do *slope* teórico ou a inclinação teórica, Nernstiana,  $k$ . O principal fator deste desvio é a variação no potencial de junção líquida (LJP) com o pH [1-3]. Não se pode medir um LJP; entretanto diferenças de potencial podem ser estimadas. Os LJP variam com a composição das soluções formadoras da junção e ainda com a geometria da ligação [1].

Os seguintes parâmetros compõem o sistema de calibração do medidor de pH:

a) Parâmetros de entrada:

$pH(S1)$	Valor de pH do MRC 1.
$pH(S2)$	Valor de pH do MRC 2.
$pH(S3)$	Valor de pH do MRC 3.
$pH(S4)$	Valor de pH do MRC 4.
$pH(S5)$	Valor de pH do MRC 5.

$E(S1)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 1.
$E(S2)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 2.
$E(S3)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 3.
$E(S4)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 4.
$E(S5)$	Diferença de potencial (mV) medida no MRC 5.
$E(X)$	Diferença de potencial (mV) medida na solução desconhecida.

b) Parâmetros de saída (resultados)

$pH(X)$	pH da solução desconhecida.
$E^o$	Intercepto da curva de calibração (coeficiente linear).
$k'$	Inclinação da curva de calibração (coeficiente angular).
$pH_o$	pH cuja diferença de potencial do eletrodo é igual a zero.

### 4 Procedimentos de calibração

A CMP é baseada na função de calibração obtida por meio de regressão linear de vários pares,  $pH(S)$  e  $E(S)$ , e fornece somente um valor  $pH(X)$  para cada solução desconhecida.

Um ciclo de calibração consiste geralmente das seguintes etapas:

**1ª Etapa:** O eletrodo de pH é lavado ligeiramente com água deionizada e seco com papel macio.

**2ª Etapa:** O eletrodo de pH é imerso no primeiro MRC, no qual o valor de  $pH(S1)$  e a diferença de potencial,  $E(S1)$ , são registrados assim que o critério de estabilidade for atingido. A temperatura do MRC também é registrada.

A primeira etapa de calibração é repetida e o eletrodo de pH é imerso no segundo MRC, dessa forma, o ciclo de medição é repetido para os demais MRC. Nesta etapa, os valores dos seguintes pares:  $pH(S2)$  e  $E(S2)$ ;  $pH(S3)$  e  $E(S3)$ ;  $pH(S4)$  e  $E(S4)$ ; e  $pH(S5)$  e  $E(S5)$  e as temperaturas de cada medição com um diferente MRC deverão ser registradas.

Os seguintes cálculos são geralmente realizados pelo medidor de pH, com o uso da função de calibração, que representa uma reta, conforme a Equação (1).

$$E_V(S) = E_V^o - k' \cdot pH(S) \quad (1)$$

**Onde:**

$E_V(S)$  é a diferença de potencial medida quando se usa o  $pH(S)$ , isto é, um MRC.

$E_V^o$  é o intercepto ou o coeficiente linear da curva de calibração.

$k'$  é a inclinação ou *slope* prático ou o coeficiente angular da curva de calibração.

É importante mencionar que o valor da inclinação (*slope*) teórico,  $k$ , é obtido considerando-se os valores da constante molar dos gases,  $R$ , em  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , da temperatura, em kelvins, e da constante de Faraday,  $F$ , em  $\text{C mol}^{-1}$ , conforme representada pela Equação (2).

$$k = \left( \frac{RT}{F} \right) \ln 10 \quad (2)$$

**3ª Etapa:** Colocar o eletrodo e sensor de temperatura na solução desconhecida. Realizar as leituras da solução desconhecida  $\text{pH}(X)$  tanto em pH como em diferença de potencial  $E_V(X)$ , bem como os valores da temperatura, registrando-os, assim que o critério de estabilidade for atingido.

## 5 Definição do mensurando

A Equação (3) é considerada a expressão do mensurando, que é utilizada para calcular o pH da solução desconhecida.

$$\text{pH}(X) = \frac{[E_v^o - E_V(X)]}{k'} \quad (3)$$

## 6 Diagrama de causa e efeito

O diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza de calibração do medidor de pH pelo método multipontos é apresentado na Figura 1. As principais fontes de incerteza consideradas são as provenientes da curva de calibração, da calibração elétrica, do potencial da solução desconhecida e da temperatura de medição.

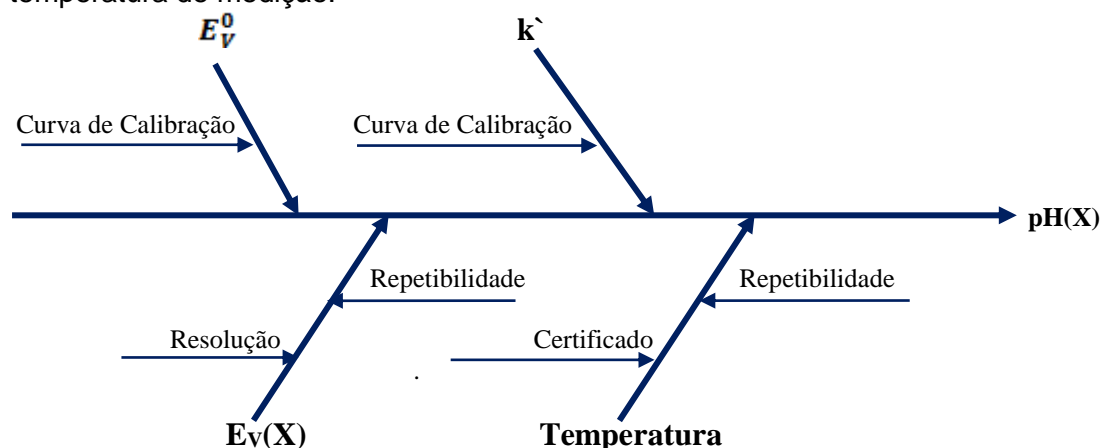


Figura 1. Diagrama de causa e efeito para calibração de medidores de pH (método multipontos).

## 7 Avaliação das incertezas-padrão

A inclinação da curva de calibração,  $k'$ , e o intercepto,  $E_v^o$ , são determinados por meio de regressão linear, além das suas respectivas incertezas-padrão  $u(k')$  e  $u(E_v^o)$  [1-3,6].

A incerteza-padrão referente à temperatura é estimada considerando as seguintes fontes: o certificado do sensor de temperatura e o desvio-padrão da temperatura durante a repetibilidade das medições da solução desconhecida, conforme apresentada pela Equação (4).

$$u(T) = \sqrt{\left( \frac{U_T}{k} \right)^2 + \left( \frac{s_T}{\sqrt{n}} \right)^2} \quad (4)$$

**Onde:**  $U_T$  é a incerteza expandida de calibração do sensor da temperatura para um fator de abrangência  $k$  que corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%;  $s_T$  é o desvio-padrão das temperaturas referente às replicatas das medições;  $n$  é o número de replicatas.

Outra fonte de incerteza é a proveniente das medições do potencial da solução desconhecida  $E_V(X)$ . Sua incerteza-padrão é estimada considerando o desvio-padrão da repetibilidade das replicatas,  $s_{E_V}$ , como também da resolução do medidor de pH,  $R_{E_V}$ , através da Equação (5), em que  $n$  é o número de replicatas.

$$u[E_V(X)] = \sqrt{\left(\frac{s_{E_V}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{R_{E_V}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \quad (5)$$

## 8 Incerteza da calibração do medidor de pH

Considerando-se a Equação (3) acima mencionada, a incerteza-padrão combinada da calibração do medidor de pH pelo método multipontos toma por base o pH da solução desconhecida,  $pH(X)$ , e é calculada utilizando-se a Equação (6). Nesta equação, a incerteza combinada elevada ao quadrado do  $pH(X)$  equivale à soma quadrática das incertezas-padrão de cada fonte multiplicada pelos respectivos  $ci$ , que representam os coeficientes de sensibilidade.

$$u_c[pH(X)]^2 = [u(E_V^o) \cdot ci_{E_V^o}]^2 + [u(k') \cdot ci_{k'}]^2 + [u(T) \cdot ci_T]^2 + [uE_V(X) \cdot ciE_V]^2 \quad (6)$$

## 9 Exemplo

### Equipamentos:

Medidor de pH com resolução de 0,1 mV.

Eletrodo combinado de pH.

Sensor de temperatura (Pt-100)  $U = 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $k = 2$ ).

Recipiente de vidro encamisado.

Banho termostatizado.

### Materiais de referência certificados:

MRC 1: solução tampão de pH = 1,7  $U = 0,010$  ( $k = 2$ ).

MRC 2: solução tampão de pH = 4,0  $U = 0,007$  ( $k = 2$ ).

MRC 3: solução tampão de pH = 6,9  $U = 0,005$  ( $k = 2$ ).

MRC 4: solução tampão de pH = 9,2  $U = 0,009$  ( $k = 2$ ).

MRC 5: solução tampão de pH = 10,0  $U = 0,008$  ( $k = 2$ ).

### Curva de calibração:

Os valores de pH e seus respectivos potenciais em milivolts medidos no medidor de pH para cada um dos 5 MRC estão apresentados na Tabela 1 e serão utilizados para obter a curva de calibração por meio do método dos mínimos quadrados ordinários (MQO).

**Tabela 1.** Resultados de medição de pH e potencial dos MRC.

Sol. tampão de pH	pH(S)	E (mV)
MRC 1	1,679	315,8
MRC 2	4,005	177,2
MRC 3	6,865	8,9
MRC 4	9,180	-124,0
MRC 5	10,012	-173,0

O modelo de regressão do MQO para  $n$  pares de dados é representado pela Equação (7).

$$y_i = a + bx_i + e_i \quad (7)$$

Com  $i = 1, 2, \dots, n$ .

O resíduo  $e_i$  é a diferença entre o valor observado da variável independente  $x_i$  e o valor previsto pelo modelo  $(x_i, \hat{y}_i)$ . Pelo método [2, 6], as quantidades de saída e suas variâncias estimadas são obtidas minimizando-se a soma dos quadrados dos resíduos.

Desenvolvendo-se o MQO com o uso dos dados que constam na Tabela 1, e considerando-se a Equação (1), as seguintes quantidades são calculadas para simplicidade de cálculo, conforme representadas pelas Equações 8, 9, 10, 11 e 12.

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (8)$$

Com  $S_{xx} = 49,0016$ .

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (9)$$

Com  $S_{yy} = 168116,9$ .

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (10)$$

Com  $S_{xy} = -2870,13$ .

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (11)$$

Com  $\bar{x} = 6,348$ .

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{n} \quad (12)$$

Com  $\bar{y} = 41$ .

Pode-se, portanto, calcular os valores para a inclinação,  $k'$ , e intercepto,  $E_V^o$ , da curva de calibração do exemplo proposto e levando-se em conta a Equação (1), utilizando-se as Equações 13 e 14. Vale ressaltar que os valores de  $x_i$  da curva de calibração do nosso exemplo são os valores  $pH(S)_i$  dos MRC, enquanto que os valores de  $y_i$  são os valores de potencial medidos para cada MRC.

$$k' = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (13)$$

Com  $k' = -58,57$ .

$$E_V^o = \bar{y} - k' \cdot \bar{x} \quad (14)$$

Com  $E_V^o = 412,808$ .

O parâmetro  $S$ , calculado pela Equação (15), é a medida da incerteza total da curva de calibração pelo método MQO.

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^2}}{n-2} \quad (15)$$

Onde,  $\Delta E_i$  corresponde à diferença dos resíduos, isto é, diferença entre os valores de entrada no eixo-y e os valores do eixo-y ajustados pela curva de calibração. O valor do parâmetro  $S$ , para o caso específico estudado, é igual a 1,577.

De posse dos valores obtidos por meio das equações apresentadas acima, pode-se calcular a incerteza-padrão da inclinação,  $u(k')$  e do intercepto,  $u(E_V^o)$ , da curva de calibração, respectivamente, através das Equações 16 e 17.

$$u(k') = S \cdot \sqrt{\frac{1}{S_{xx}}} \quad (16)$$

Com  $u(k') = 0,222$ .

$$u(E_V^o) = S \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}}} \quad (17)$$

Com  $u(E_V^o) = 1,574$ .

O valor de pH de uma amostra desconhecida,  $pH(X)$ , é calculado a partir dos valores previstos na curva de calibração e com o uso da Equação (3). O valor de  $pH(X)$  para o exemplo proposto foi obtido após a medição em triplicata do pH de uma amostra desconhecida, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2. O valor calculado  $pH(X)$  da solução desconhecida foi equivalente a 6,916.

**Tabela 2.** Resultados das medições de pH e potencial de uma amostra desconhecida.

$m^a$	$pH(X)$	$E(mV)$
1	6,860	8,3
2	6,870	7,7
3	6,880	7,1

<sup>a</sup> $m$  = número de replicatas.

A incerteza-padrão da amostra desconhecida é estimada utilizando-se a Equação (18).

$$u[pH(X)] = \frac{S}{k'} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{[pH(X) - pH(\bar{S})]^2}{S_{xx}}} \quad (18)$$

**Onde:**  $m$  corresponde ao número de replicatas;  $n$  é o número de MRC utilizados para compor a curva de calibração;  $pH(X)$  denomina-se o valor do pH da solução desconhecida e  $pH(\bar{S})$  é o valor médio do pH medido com os MRC. As outras variáveis referem-se às denominações apresentadas anteriormente. Portanto, o valor da incerteza-padrão da solução desconhecida foi  $u[pH(X)] = 0,020$ .

É importante ressaltar que a incerteza-padrão de 0,020, obtida com o uso da Equação (18), é equivalente à incerteza-padrão da amostra desconhecida com relação somente aos parâmetros da curva de calibração. A esta incerteza deverão ser acrescentadas outras incertezas inerentes ao processo de calibração, como a do sensor de temperatura, além da variação do potencial da solução desconhecida (repetibilidade).

#### Planilha de Incerteza

O balanço de incerteza ou planilha de incerteza [11] da calibração de medidor de pH pelo método multipontos está apresentado na Tabela 3. Este balanço baseia-se no modelo de planilha apresentado no documento da IUPAC [1]. Na sequência, serão apresentados os cálculos inerentes a cada etapa que compõem a estimativa de incerteza.

**Tabela 3.** Planilha de incerteza da calibração do medidor de pH (método multipontos).

Quantidade	Estimativa $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade $ c_i $	Componente da incerteza $u_i(y)$	Contribuição
$E_V^o$ (V)	0,4128	0,001574	Normal	17,0730	0,0269	47,6%
$k'$ (V)	0,0586	0,000222	Normal	118,0833	0,0263	45,4%
$T$ (K)	298,15	0,0601	Retangular	0,0230	0,0014	0,1%
EV(X) (V)	0,0077	0,00060	Retangular	17,0730	0,0103	6,9%
$u_c$ [pH (X)]					<b>0,039</b>	
$\nu$ eff					<b>417</b>	
$k$ ; 95,45%					<b>2,006</b>	
$U$ [pH (X)]					<b>0,078</b>	

**a) Incertezas-padrão das grandezas de entrada:**

$u(E_V^o) = 0,001574$  V. Proveniente da curva de calibração.

$u(k') = 0,000222$  V. Proveniente da curva de calibração.

Incerteza da temperatura,  $u(T)$ , provém de 2 fontes: o certificado do sensor de temperatura e a repetibilidade das temperaturas quando a solução desconhecida foi medida. Do certificado do sensor utilizado,  $U = 0,005$  K;  $k = 2$  e o desvio-padrão referente à repetibilidade das medições de temperatura equivalente a 3 replicatas foi igual a 0,058 K, o que, aplicando-se a Equação (4), temos que:

$$u(T) = \sqrt{\left(\frac{0,005}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,058}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0601 \text{ K.}$$

Para estimar a incerteza-padrão proveniente das medições do potencial da solução desconhecida, denominada de  $u_{E_V}(X)$ , considerou-se o desvio-padrão da repetibilidade de 3 replicatas,  $s_{E_V} = 0,6$  mV, a resolução do medidor de pH, equivalente a  $R_{E_V} = 0,1$  mV, e utilizou-se a Equação (5). O Fator 1000 corresponde à transformação de unidades de milivolts para volts. Portanto,

$$u[E_V(X)] = \sqrt{\left[\frac{(0,6/1000)}{\sqrt{3}}\right]^2 + \left[\frac{(0,1/1000)}{2\sqrt{3}}\right]^2} = 0,00060 \text{ V}$$

**b) Coeficientes de sensibilidade:**

Tendo em vista a Equação (3), representativa do mensurando, os seguintes coeficientes de sensibilidade são calculados através das Equações 19, 20, 21 e 22.

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial E_V^o} = \frac{1}{k'} \quad (19)$$

Com  $\frac{\partial pH(X)}{\partial E_V^o} = 17,0730 \text{ V}^{-1}$ .

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial E_V(X)} = -\frac{1}{k'} \quad (20)$$

Com  $\frac{\partial pH(X)}{\partial E_V(X)} = -17,0730 \text{ V}^{-1}$ .

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial k'} = -\frac{[E_V^o - E_V(X)]}{(k')^2} \quad (21)$$

Com  $\frac{\partial pH(X)}{\partial k'} = 118,0833 \text{ V}^{-1}$ .

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial T} = -\frac{F[E_V^o - E_V(X)]}{RT^2 \ln 10} \quad (22)$$

Com  $\frac{\partial pH(X)}{\partial T} = 0,0230 \text{ K}^{-1}$ .

### c) Componentes da Incerteza

Os componentes de incerteza da solução desconhecida referente a cada uma das fontes de incerteza consideradas serão obtidos multiplicando-se a incerteza-padrão de cada fonte pelo seu respectivo coeficiente de sensibilidade, conforme abaixo mostrados:

$$u[pH(X)]_{E_V^o} = 0,001574 \text{ V} \times 17,0730 \text{ V}^{-1} = 0,0269.$$

$$u[pH(X)]_{k'} = 0,000222 \text{ V} \times 118,0833 \text{ V}^{-1} = 0,0263.$$

$$u[pH(X)]_T = 0,0601 \text{ K} \times 0,0230 \text{ K}^{-1} = 0,0014.$$

$$u[pH(X)]_{E_V(X)} = 0,00060 \text{ V} \times -17,0730 \text{ V}^{-1} = -0,0103.$$

### d) Incerteza-padrão combinada

De posse dos componentes de incerteza, todos eles na unidade de saída do mensurando, calcula-se a incerteza-padrão combinada,  $u_c[pH(X)] = \sqrt{\sum_i [u_i(y)]^2}$  com o uso da Equação (6). Tem-se, portanto, que,

$$u_c[pH(X)] = \sqrt{(0,0269)^2 + (0,0263)^2 + (0,0014)^2 + (-0,0103)^2} = 0,039.$$

### e) Cálculo dos graus de liberdade efetivos

Para o cálculo dos graus de liberdade efetivos,  $\nu_{eff}$ , foi utilizada a fórmula de Welch-Satterthwaite [4]. A incerteza considerada foi a proveniente das medições de 3 replicatas do potencial da solução desconhecida, isto é, a contribuição do potencial da solução desconhecida com relação à incerteza do  $pH(X)$ ,  $u[pH(X)]_{E_V(X)}$ . Portanto, aplicando-se a fórmula mencionada, tem-se que:

$$\nu_{eff} = \frac{(0,039)^4}{\frac{(-0,0103)^4}{(3-1)}} = 417.$$

### f) Cálculo do fator de abrangência

Conhecendo-se o número de graus de liberdade efetivos, calcula-se  $k$ , o fator de abrangência para uma probabilidade de abrangência equivalente a aproximadamente 95 %, utilizando-se a tabela  $t$ -Student. O valor do  $k$  é obtido com o uso da planilha Excel e a função INVT, que considera os graus de liberdade efetivos e a probabilidade de abrangência desejável. No exemplo apresentado, o valor de  $k$  foi obtido conforme:

$$k = INVT(1-0,9545;417) = 2,006.$$

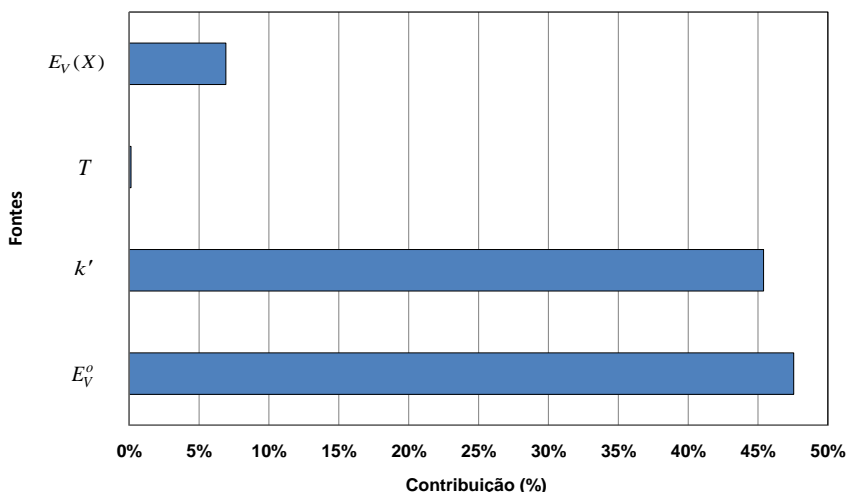
### g) Incerteza expandida

A incerteza expandida  $U$  é obtida multiplicando-se o valor da incerteza-padrão combinada pelo valor do fator de abrangência,  $k$ . No exemplo, tem-se que:

$$U = u_c \cdot k = 0,039 \times 2,006 = 0,078.$$

### h) Contribuição das fontes de incerteza

Os valores da contribuição relativa para a estimativa da incerteza de cada fonte considerada neste exemplo estão apresentados na Figura 3 e são referentes aos resultados mostrados na planilha de incerteza (Tabela 3). Verifica-se neste caso que as incertezas referentes ao intercepto,  $E_V^o$ , juntamente com a inclinação prática,  $k'$ , da curva de calibração apresentaram as maiores contribuições, seguida da incerteza referente à medição do potencial da solução desconhecida,  $E_V(X)$ . A temperatura, por sua vez, foi a fonte de menor contribuição para a estimativa de incerteza de calibração do medidor de pH pelo método multipontos.



**Figura 3.** Contribuição relativa das fontes de incerteza consideradas no cálculo da estimativa de incerteza da calibração de medidor de pH pelo método multipontos.

## 10 Referências Bibliográficas

- [1] BUCK, R. P. *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, v. 74, nº11, pp. 2169-2200, 2002.
- [2] NAUMANN, R., *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 374, nº 5, pp. 778-786, 2002.
- [3] BAUCKE, F. G. K., NAUMANN, R., ALEXANDER-WEBER, C., *Anal. Chem.*, 65, pp. 3244-3251, 1993.
- [4] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição. Terceira Edição Brasileira em Língua Portuguesa. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003.
- [5] EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. S. L. R. Ellison and A. Williams (editors), 3rd Edition, 2012.
- [6] MILLER, J. C., MILLER, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*. 3rd edition, Ellis Horwood: England, 1993.
- [7] SPITZER, P., PRATT, K. W., *J. Solid State Electrochem.* 15, pp. 69-76, 2011.
- [8] MEINRATH, G., SPITZER, P., *Mikrochim. Acta*, 135, pp. 155-168, 2000.
- [9] HARRIS, D. C., *Análise Química Quantitativa*. Trad. de Jairo Bordinhão, et al., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- [10] NIT-DICLA-030, Rastreabilidade metrológica ao sistema internacional de unidades na acreditação de laboratórios e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Rev. 04, Dicla/Cgcre, 2011. Disponível em [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Dicla/NIT/NIT-Dicla-30\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Dicla/NIT/NIT-Dicla-30_04.pdf).
- [11] Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM-2012), 1ª edição luso-brasileira da 3ª. Edição internacional do VIM-JCGM 200:2012.



## 13.2. Estimativas de incerteza de calibração de medidor de condutividade

### 13.2.1. Calibração do Medidor de Condutividade eletrolítica - Calibração Elétrica

A calibração elétrica de medidor de condutividade é realizada pela aplicação de valores conhecidos de resistência elétrica, fornecidos por uma década resistiva (padrão) conectada aos terminais de entrada da célula de condutividade do medidor. Os valores de referência das resistências devem ser obtidos pela caracterização dos mesmos a partir de um multímetro calibrado na função resistência, no momento da realização das leituras. Estes valores de referência das resistências também podem ser obtidos pela calibração direta da década resistiva, dispensando o uso do multímetro (situação usada neste documento). Para estas medições, o valor da constante da célula deve ser selecionado para o valor de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 1. Definição do Mensurando

A equação que define o mensurando é:

$$\kappa = K_{cel} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

Onde:

$\kappa$  = condutividade eletrolítica, em S/cm

$K_{cel}$  = Constante da célula em  $\text{cm}^{-1}$

$R$  = Resistência medida na mesma célula em Ohm ( $\Omega$ )

#### 2 Determinação do Mensurando

O objetivo da calibração é determinar a tendência de medição (estimativa do erro sistemático, VIM 2.18) em pontos específicos de uma faixa de medição do medidor de condutividade. Assim, considerando que o valor convencional é obtido a partir da equação (1), o valor da tendência da indicação do medidor de condutividade é estabelecido a partir da seguinte equação:

$$\varepsilon = Vi - K_{cel} \cdot \frac{1}{R} \quad (2)$$

Onde:  $\varepsilon$  = tendência da indicação do medidor de condutividade sob calibração (S/cm).

$R$  = valor convencional da resistência aplicada ao medidor de condutividade ( $\Omega$ ).

$K_{cel}$  = constante da célula ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$Vi$  = indicação do medidor de condutividade.

#### 3. Diagrama de causa e efeito

A Figura 1 mostra diagrama de causa e efeito para a calibração elétrica do medidor de condutividade eletrolítica. As principais fontes são as da resistência elétrica e da indicação do medidor.

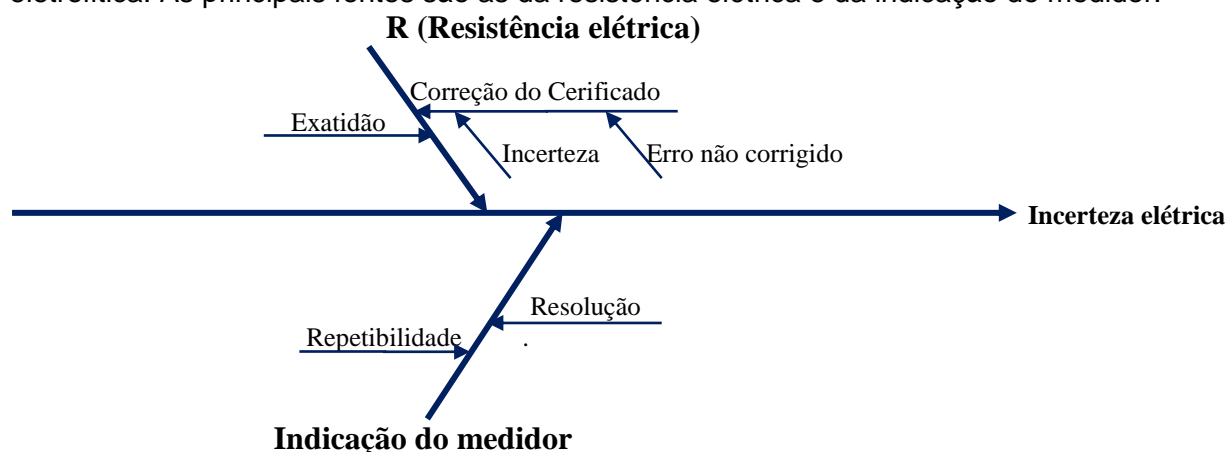


Figura 1. Diagrama de causa e efeito para a calibração elétrica de medidor de condutividade.

#### 4. Identificação das fontes de Incerteza

As principais fontes de incerteza, bem como a abordagem considerada para obtenção da incerteza-padrão referente à repetibilidade das leituras, bem como onde outras fontes são obtidas, estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Principais fontes de incerteza consideradas para a calibração elétrica do medidor de condutividade.

Fonte de Incerteza	Localização
Repetibilidade das leituras	Desvio-padrão médio das leituras
Resolução do medidor	Informação do medidor de condutividade
Incerteza do padrão	Certificado de calibração
Erro não corrigido do padrão	Certificado de calibração
Exatidão do padrão (incluindo efeitos de deriva temporal e de temperatura)	Manual do fabricante, histórico de calibrações

#### 5. Quantificação das Fontes de Incerteza

A Tabela 2 apresenta um exemplo de planilha de incerteza para a calibração elétrica do medidor de condutividade.

**Tabela 2.** Planilha de incerteza para a calibração elétrica de um medidor de condutividade.

TIPO	FONTE	UNIDADE DE ENTRADA	DISTRIBUIÇÃO	DIVISOR	$c_i$	$\nu_i$
A	Repetibilidade das leituras	S/cm	Normal	1	1	$n-1$
B	Resolução do medidor	S/cm	Retangular	$2\sqrt{3}$	1	Infinito
B	Incerteza do Padrão	$\Omega$	Normal	k	$\partial d \partial R$	$\nu_{eff}$
B	Erro não corrigido do padrão	$\Omega$	Retangular	$\sqrt{3}$	$\partial d \partial R$	Infinito

#### 6. Cálculo dos coeficientes de sensibilidade $c_i$ a partir da Equação (1)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial R} = \frac{K_{cel}}{R^2} \quad (3)$$

$$\Omega = \frac{1.000.000}{\mu S} \text{ ou } \frac{1.000}{mS} \text{ ou } \frac{1}{S} \quad (4)$$

Onde:

$\Omega$  = ohm (Resistência elétrica da década ou a leitura do multímetro)

S = Siemens =  $\Omega^{-1}$ .

1 S = 1000 mS = 1.000.000  $\mu S$

## 13.2.2 Calibração de medidor de condutividade eletrolítica com MRC

### 1 Introdução

As medições de condutividade eletrolítica são amplamente realizadas por laboratórios químicos em diversas áreas principalmente para monitorar a qualidade da água – a sua pureza. A água de alta pureza é utilizada como matéria-prima nas indústrias farmacêuticas e alimentícias, além do seu uso em laboratórios de análises clínicas, controle de corrosão em vapores industriais, monitoramento ambiental, bio-combustíveis, entre outros.

A condutividade eletrolítica (CE),  $\kappa$ , é definida como a medição da quantidade de transporte de carga dos íons presentes em solução [1]. Quanto menor for o número de íons, mais pura será a água. Um medidor de condutividade comercial consiste de um componente de medição eletrônico ligado por um cabo elétrico a uma célula de condutividade. Em uma célula de condutividade composta por dois eletrodos de platina planos e paralelos com área  $A$  (m<sup>2</sup>), e espaçados por uma distância de  $l$  (m), em um campo elétrico homogêneo, a constante da célula ( $K_{cel}$ ) é determinada pela Equação 1. A constante da célula no Sistema Internacional de Unidades (SI) é, neste caso, equivalente a m<sup>-1</sup>.

$$K_{cel} = \frac{l}{A} \quad (1)$$

A constante da célula  $K_{cel}$  é utilizada para calcular a condutividade eletrolítica quando se multiplica o seu valor pelo inverso da resistência  $R$  ( $\Omega$ ), a qual é denominada de condutância  $G$  da amostra (solução) que está contida no espaço entre os dois eletrodos que compõe a célula de condutividade, por meio da Equação 2. É importante mencionar que a resistência  $R$  é medida em corrente alternada, portanto, denominada de medição de impedância.

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot K_{cel} = G \cdot K_{cel} \quad (2)$$

A unidade de CE é, portanto, equivalente a  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . O símbolo  $\Omega^{-1}$  é denominado Siemens (S). Por isso, a unidade de condutividade eletrolítica no SI é denominada de S m<sup>-1</sup>. Outra unidade de CE derivada do SI é o  $\mu S \text{ cm}^{-1}$ , utilizada na maioria dos países e nos certificados dos MRC de condutividade eletrolítica produzidos no Brasil [2,3].

De modo a assegurar a rastreabilidade metrológica dos valores de condutividade eletrolítica em medições de rotina, uma hierarquia de calibrações vem sendo estabelecida em muitos países. No Brasil, soluções preparadas com diferentes matrizes (cloreto de potássio, ácido clorídrico, *n*-propanol, entre outros) com valores de condutividade eletrolítica rastreáveis ao SI, medidas com células primárias, são empregadas como soluções de referência para calibrar as células secundárias de condutividade eletrolítica [4-6]. A célula secundária calibrada é, por sua vez, utilizada para caracterizar os denominados candidatos a MRC secundários de condutividade eletrolítica, os quais são empregados para calibrar os medidores de condutividade comerciais utilizados em laboratórios.

O presente documento tem por finalidade apresentar as etapas referentes ao cálculo de estimativa de incerteza de calibração de medidores de condutividade eletrolítica (acoplado a uma célula de condutividade) com MRC. A estimativa da incerteza de medição foi calculada utilizando-se os seguintes documentos: o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição [7] e o Guia EURACHEM/CITAC [8].

## 2 Equipamentos

Os seguintes materiais e equipamentos são utilizados na calibração de um medidor comercial de condutividade eletrolítica:

- MRC de condutividade eletrolítica.
- Solução de condutividade eletrolítica de valor desconhecido.
- Medidor de condutividade eletrolítica.
- Termômetro digital com sensor de temperatura Pt 100 calibrado.
- Célula de condutividade.
- Recipiente de vidro encamisado.
- Banho termostaticado.

Obs.: Para assegurar a rastreabilidade metrológica dos resultados das medições, os MRC utilizados devem ser provenientes de um produtor confiável [9], bem como a temperatura de calibração ser a de 25 °C.

## 3 Parâmetros de entrada e de saída

a) Parâmetros de entrada:

- $\kappa_s$  Valor de condutividade do certificado do MRC.  
 $\kappa_{Ms}$  Valor de medição de condutividade do MRC.  
 $\kappa_{Mx}$  Valor da medição de condutividade da solução desconhecida.

b) Parâmetros de saída

- $K_{cel}$  Valor da constante da célula de condutividade comercial.  
 $K_{cal}$  Valor da constante da célula de condutividade pós-calibração com o MRC.  
 $f_{cal}$  Valor do fator da constante da célula de condutividade.  
 $\kappa_x$  Valor de condutividade da solução desconhecida.

## 4 Procedimentos de calibração

Um ciclo de calibração de medidor de condutividade comercial com MRC consiste normalmente das seguintes etapas:

**1ª Etapa:** Corresponde à calibração propriamente dita do medidor de condutividade e a obtenção da constante da célula ( $K_{cal}$ ) lida no medidor comercial de condutividade eletrolítica. A célula de condutividade é lavada inicialmente com água desionizada. O valor do MRC (escolhido pelo cliente) deve ser digitado com o uso das teclas do painel do equipamento; na sequência, a célula de condutividade é imersa no MRC, juntamente com o sensor de temperatura. Assim que o equipamento atingir a temperatura de 25 °C, realizar a sua calibração e observar o valor da constante da célula apresentada no painel do equipamento, assim como o valor da condutividade do MRC então, o analista deve realizar o aceite dos valores obtidos. Os valores de condutividade e da constante da célula são registrados, assim como a temperatura de medição, e equivalem à calibração do equipamento com o uso de MRC.

**2ª Etapa:** A célula é lavada junto com os sensores de temperatura (de referência e do cliente) com água desionizada, seca com papel macio, e imersa na solução de condutividade desconhecida, cujo valor nominal deve estar próximo ao valor do MRC. São registradas no mínimo 3 replicatas dos valores de condutividade eletrolítica da solução desconhecida e das temperaturas de medição tanto da referência quanto do sensor do cliente.

### 5 Definição do mensurando

O mensurando foi definido anteriormente pela Equação 2. Vale ressaltar que a temperatura de medição de CE exerce uma grande influência [6,10, 11] em seu resultado e, apesar de a temperatura não fazer parte da equação do mensurando, deve-se levar em conta a sua contribuição no cálculo da estimativa de incerteza de calibração como grandeza de influência, conforme será apresentado adiante.

### 6 Diagrama de causa e efeito

A Figura 1 apresenta o diagrama de causa e efeito para a calibração de medidores de condutividade eletrolítica. As principais fontes de incerteza consideradas são as provenientes da constante da célula, do MRC e da temperatura.

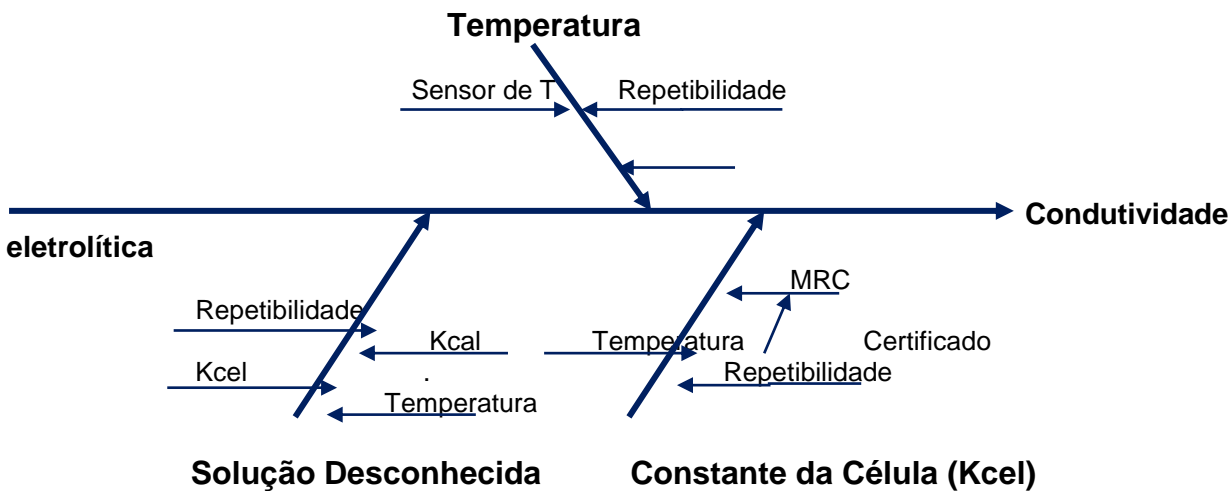


Figura 1. Diagrama de causa e efeito para a calibração com MRC do medidor de condutividade eletrolítica.

### 7 Avaliação das incertezas-padrão

#### 7.1. Incerteza referente ao MRC de condutividade eletrolítica

O certificado do MRC de condutividade eletrolítica declara o valor certificado e a incerteza expandida de medição ( $U$ ), considerando um fator de abrangência ( $k$ ) que corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. Estima-se uma distribuição normal cuja incerteza-padrão do MRC,  $u(\text{MRC})$ , deve ser calculada conforme a Equação 3.

$$u(\text{MRC}) = \frac{U}{k} \tag{3}$$

#### 7.2 Incerteza proveniente da temperatura

Para a estimativa da incerteza-padrão da temperatura  $u(T)$  deve-se levar em consideração as fontes provenientes da calibração do termômetro digital (sensor de temperatura) e da repetibilidade. Dessa forma, a incerteza-padrão da temperatura é obtida pela combinação dessas 2 fontes de incerteza por meio da raiz quadrada da soma dos quadrados das fontes contribuintes mencionadas.

É importante ressaltar que o coeficiente de sensibilidade da condutividade com a temperatura obtém-se utilizando uma equação que relaciona a variação da condutividade com a temperatura. Para uma solução de condutividade produzida a partir do sal cloreto de potássio (KCl), o que geralmente ocorre para as soluções de média e alta condutividade, essa relação pode ser representada pela Equação 4, em que  $\alpha$  representa o coeficiente de variação da condutividade com a temperatura. O valor do coeficiente de variação para esse tipo de solução equivale geralmente a  $2\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $0,02 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

$$\kappa = \kappa_{25^\circ\text{C}} \times [1 + \alpha(T - 25)] \tag{4}$$

Onde  $\kappa_{25^\circ\text{C}}$  = valor do certificado do MRC a  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  e  $T$  = temperatura ( $^\circ\text{C}$ ).

### 7.3 Incerteza referente à repetibilidade das medições

Para a calibração de medidores de condutividade eletrolítica, deve-se realizar a medição de uma solução de condutividade desconhecida, com repetição (mínimo de três replicatas). Utiliza-se a distribuição normal, nesse caso, calculando-se a incerteza-padrão da repetibilidade,  $u(rep)$ , em função da razão entre o desvio-padrão das medições e a raiz quadrada do número de repetições ( $n$ ), conforme apresentada pela Equação 6.

$$u(rep) = \frac{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

Onde:  $x_i$  corresponde a cada valor de condutividade eletrolítica medida;  $\bar{x}$  equivale à média das medições.

### 7.4 Estimativa de incerteza da constante da célula

Como os medidores comerciais de condutividade eletrolítica não fornecem valores de resistência elétrica durante as medições, a constante da célula é calculada, em termos unicamente de valores de condutividade [12]. Dessa forma, a constante da célula poderá ser determinada como uma relação entre os valores de condutividade eletrolítica do MRC usado na calibração do medidor de condutividade e os valores da solução desconhecida. Para isso, considera-se um gráfico formado pelas condutividades medidas do MRC e da solução desconhecida em função do valor de condutividade convencionalmente “verdadeira” das duas soluções (MRC e a solução desconhecida), conforme representado graficamente na Figura 2. Os pontos da curva  $(\kappa_s; \kappa Ms)$  e  $(\kappa_x; \kappa Mx)$  representam, respectivamente, o valor certificado de condutividade eletrolítica do MRC,  $\kappa_s$ , e o seu valor medido durante a calibração do equipamento,  $\kappa Ms$ ; por sua vez,  $\kappa_x$  representa o valor de condutividade eletrolítica da solução desconhecida e o valor da média da medição em triplicata da solução desconhecida,  $\kappa Mx$ .

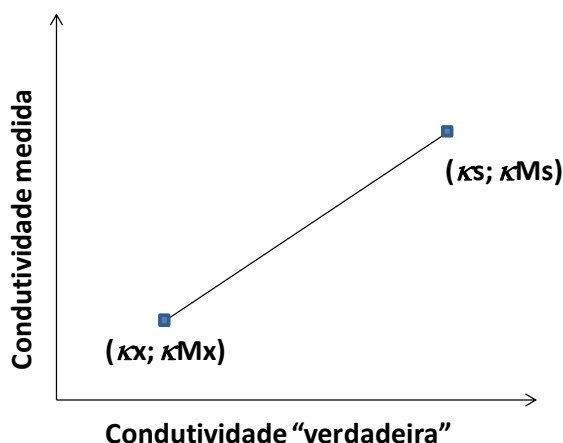


Fig. 2. Condutividade medida em função do valor da condutividade verdadeira.

Supondo um comportamento linear, então a inclinação da reta será igual em todos os seus pontos, conforme pode ser representada pela igualdade em forma da Equação 7.

$$\frac{\kappa_x}{\kappa Mx} = \frac{\kappa_s}{\kappa Ms} \quad (7)$$

Rearranjando a Equação (7), obtém-se o valor de condutividade eletrolítica da solução desconhecida ( $\kappa_x$ ), considerando-se o valor da solução de condutividade do MRC ( $\kappa_s$ ) e valores de condutividade medidos da solução desconhecida ( $\kappa Mx$ ) e do MRC ( $\kappa Ms$ ), conforme apresentada na Equação 8. Vale destacar que esse recurso de cálculo se torna cada vez mais próximo da realidade quando se tiver os valores de condutividade do MRC e da solução desconhecida bem próximos um do outro [11].

$$\kappa_x = \kappa M_x \cdot \frac{k_s}{k M_s} \quad (8)$$

Portanto, obtém-se o fator de correção para a calibração da constante da célula,  $f_{cal}$ , representado pela razão entre o valor do MRC e o valor de condutividade medido nesse mesmo MRC, sendo este fator calculado pela Equação 9.

$$f_{cal} = \frac{\kappa_s}{\kappa M_s} \quad (9)$$

Igualando-se as equações 2 e 8, tem-se que:

$$\kappa_x = G_x \cdot K_{cel} = \kappa M_x \cdot \frac{k_s}{k M_s} = \kappa M_x = G_x \cdot \frac{K_{cel}}{f_{cal}} \quad (10)$$

Dessa forma, a constante da célula ( $K_{cel}$ ) é obtida multiplicando-se o valor da constante da célula ( $K_{cal}$ ) que foi determinada durante a etapa de calibração com o MRC, por este fator,  $f_{cal}$ , podendo ser calculada por meio da Equação 11.

$$K_{cel} = K_{cal} \cdot f_{cal} \quad (11)$$

## 8 Incerteza da calibração do medidor de condutividade eletrolítica

A incerteza-padrão combinada da calibração do medidor de condutividade eletrolítica leva em conta o valor da incerteza da constante da célula, pois fornece grande contribuição para a estimativa da incerteza de medição [6,11]. No nosso caso, como a constante de calibração da célula é estimada em função do fator denominado  $f_{cal}$ , considera-se o  $f_{cal}$  no cálculo da estimativa de incerteza. Por outro lado, deve-se ainda considerar como grandeza de influência a temperatura, cuja relação de variação da condutividade com a temperatura é mostrada na Equação 4. Dessa forma, a Equação 12 pode ser considerada como representativa do mensurando.

$$\kappa_x = \kappa M_x \cdot f_{cal} = \kappa M_x \cdot \left( \frac{K_{cel}}{K_{cal}} \right) \quad (12)$$

Nesta equação, a incerteza-padrão combinada elevada ao quadrado do  $\kappa_x$  equivale à soma quadrática das incertezas-padrão de cada fonte multiplicada pelos respectivos  $ci$ , que representam os coeficientes de sensibilidade, conforme mostrada na Equação 13, que considera a temperatura como uma das fontes de incerteza.

$$[u_c(k_x)]^2 = [u(\kappa M_x) \cdot ci_{\kappa M_x}]^2 + [u(K_{cel}) \cdot ci_{cel}]^2 + [u(K_{cal}) \cdot ci_{cal}]^2 + [u(T) \cdot ci_T]^2 \quad (13)$$

## 9 Exemplo

### 9.1 Estimativa de incerteza da constante da célula

Para o cálculo da estimativa de incerteza da calibração do medidor de condutividade eletrolítica, primeiramente, estima-se a incerteza da constante da célula de condutividade para, finalmente, estimar a incerteza de calibração do medidor de condutividade. A incerteza-padrão combinada da constante da célula servirá como uma das principais fontes de contribuição no cálculo da estimativa de incerteza de calibração do medidor de condutividade.

Neste exemplo, foi utilizado um MRC de condutividade eletrolítica de  $1415,4 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Para uma solução de cloreto de potássio (KCl), que corresponde à matriz do MRC, o coeficiente de temperatura considerado foi equivalente a  $0,021 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . As medições do MRC foram realizadas em triplicata, para ser somente utilizado no cálculo de incerteza da constante da célula, após a calibração.

O mensurando representativo da constante da célula, é apresentado na Equação 14.

$$K_{cel} = f_{cal} \cdot K_{cal} = \left( \frac{\kappa_s}{\kappa Ms} \right) \cdot K_{cal} \quad (14)$$

#### 9.1.1 Incertezas-padrão das grandezas de entrada

a) A incerteza-padrão do MRC,  $u(\kappa_s)$ . Para o exemplo, utilizou-se o MRC de  $1415,4 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , com incerteza expandida de  $4,4 \mu\text{S cm}^{-1}$ , para um fator de abrangência  $k = 2$ , e probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. Utilizando-se a Equação 3,  $u(\text{MRC}) = 4,4/2 = 2,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

b) A incerteza-padrão referente à repetibilidade do MRC,  $u(\kappa Ms)$ , foi calculada por meio da Equação 6, e está mostrada na Tabela 1 como  $u(\text{rep})$ , equivalendo a  $0,33 \mu\text{S cm}^{-1}$ . São também mostrados na mesma tabela os valores de medição do MRC e da temperatura, além de suas médias e desvios-padrão.

**Tabela 1** – Resultados de repetibilidade das medições do MRC.

<i>n</i>	MRC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	T ( $^\circ\text{C}$ )
1	1415	25,1
2	1416	25,2
3	1416	25,1
<b>Média</b>	1416	25,1
<b>Desvio-padrão</b>	0,58	0,058
<b><i>u</i>(rep)</b>	0,33	0,033

*n* = número de medições.

c) A incerteza-padrão referente à constante da célula calibrada,  $u(K_{cal})$ . A incerteza da constante da célula deve ser estimada. Por exemplo, o valor da constante calibrada  $K_{cal}$  equivaleu a  $0,84 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, considerando-se a incerteza na última casa decimal, estima-se a incerteza da constante como igual a  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Com o uso de uma função de distribuição de probabilidade retangular, a  $u(K_{cal})$  equivale a  $0,01/\text{raiz}(3) = 0,006 \text{ cm}^{-1}$ .

d) A incerteza referente à temperatura foi estimada combinando-se por meio da raiz da soma quadrática as incertezas referentes à repetibilidade das temperaturas durante as medições do MRC e a incerteza referente ao certificado do termômetro padrão, conforme abaixo demonstrada:

$$u(T) = \sqrt{\left( \text{desvpad} / \sqrt{n} \right)^2 + \left( U_{\text{term}_{\text{certificado}}} / k \right)^2} = \sqrt{(0,033)^2 + (0,05)^2} = 0,060 \text{ }^\circ\text{C}.$$



### 9.1.2 Coeficientes de sensibilidade

Usando-se a Equação 14, os coeficientes de sensibilidade são calculados dessa forma:

$$a) c_i(\kappa_s) = \frac{\partial K_{cel}}{\partial \kappa_s} = \frac{K_{cal}}{\kappa Ms} = \frac{0,84}{1416} = 0,00059 \mu S^{-1}.$$

$$b) c_i(\kappa Ms) = \frac{\partial K_{cel}}{\partial \kappa Ms} = -\frac{\kappa_s \cdot K_{cal}}{(\kappa Ms)^2} = -\frac{1415,4 \cdot 0,84}{(1416)^2} = -0,00059 \mu S^{-1}.$$

$$c) c_i(K_{cal}) = \frac{\partial K_{cel}}{\partial K_{cal}} = \frac{\kappa_s}{\kappa Ms} = \frac{1415,4}{1416} = 0,99981.$$

d) Combinando-se a Equação (14) com a Equação (4), tem-se que,

$$K_{cel} = \frac{K_{cal} \cdot \kappa x}{\kappa Ms \cdot [1 + \alpha(T - 25)]}; \text{ derivando-se parcialmente a constante da célula em relação à temperatura,}$$

$$\frac{\partial K_{cel}}{\partial T}, \text{ obtém-se o coeficiente de sensibilidade, portanto,}$$

$$c_i(T) = \frac{\partial K_{cel}}{\partial T} = -\frac{(K_{cal} \cdot \kappa_x \cdot \alpha)}{\kappa Ms \cdot [1 + \alpha(T - 25)]^2} = 0,01671 \text{ cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

### 9.1.3 Componentes da Incerteza

Os componentes de incerteza são calculados como o produto das incertezas-padrão e os coeficientes de sensibilidade para cada fonte de incerteza considerada.

$$uK_{cel}(\kappa_s) = u(\kappa_s) \times c_i(\kappa_s) = 2,2 \mu S \text{ cm}^{-1} \times 0,00059 \mu S^{-1} = 0,0013 \text{ cm}^{-1}.$$

$$uK_{cel}(\kappa Ms) = u(\kappa Ms) \times c_i(\kappa Ms) = 0,33 \mu S \text{ cm}^{-1} \times -0,00059 \mu S^{-1} = -0,0002 \text{ cm}^{-1}.$$

$$uK_{cel}(K_{cal}) = u(K_{cal}) \times c_i(K_{cal}) = 0,006 \text{ cm}^{-1} \times 0,99981 = 0,0058 \text{ cm}^{-1}.$$

$$uK_{cel}(T) = u(T) \times c_i(T) = 0,060 \text{ } ^\circ\text{C} \times 0,01671 \text{ cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 0,0010 \text{ cm}^{-1}.$$

### 9.1.4 Incerteza combinada

A incerteza-padrão combinada da constante da célula será uma das fontes de incerteza-padrão para a estimativa de incerteza da solução desconhecida que será apresentada a seguir.

$$u_c(K_{cel}) = \sqrt{(0,0013)^2 + (-0,0002)^2 + (0,0058)^2 + (0,0010)^2} = 0,01 \text{ cm}^{-1}.$$

## 9.2 Estimativa de incerteza da solução desconhecida

### 9.2.1 Incertezas-padrão das grandezas de entrada

As principais fontes de incerteza são as provenientes da medição da solução desconhecida, da constante da célula,  $K_{cel}$ , da constante da célula calibrada,  $K_{cal}$ , e da temperatura.

a)  $u(\kappa Ms)$  nesse caso, a incerteza-padrão referente à medição da solução desconhecida foi estimada em função da repetibilidade, utilizando-se a Equação 6. A Tabela 2 apresenta os resultados da medição da condutividade da solução desconhecida. Na tabela, a  $u(\text{rep}) = 0,58 \mu S \text{ cm}^{-1}$  é equivalente ao valor da  $u(\kappa Ms)$ .

**Tabela 2** – Resultados de repetibilidade das medições da solução desconhecida.

<i>n</i>	Solução desconhecida ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	1406	24,9
2	1409	25,0
3	1409	24,9
<b>Média</b>	1408	24,9
<b>Desvio-padrão</b>	1,73	0,058
<b><i>u</i>(rep)</b>	0,58	0,033

*n* = número de medições.

b)  $u(K_{cel}) = u_c(K_{cel}) = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

c)  $u(K_{cal})$  foi estimada anteriormente no item 9.1.1, sendo equivalente a  $u(K_{cal}) = 0,006 \text{ cm}^{-1}$ .

d)  $u(T) = 0,060 \text{ }^{\circ}\text{C}$  foi estimada conforme anteriormente descrito no item 9.1.1, utilizando-se o mesmo valor de  $u(\text{rep})$  da temperatura igual a  $0,033 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (conforme Tabela 2).

### 9.2.2 Coeficientes de sensibilidade

Os coeficientes de sensibilidade são calculados utilizando-se a Equação 12 do mensurando.

a)  $c_i(\kappa Mx) = \frac{\partial \kappa_x}{\partial \kappa Mx} = \frac{K_{cel}}{K_{cal}} = 1,0002$ .

b)  $c_i(K_{cel}) = \frac{\partial \kappa_x}{\partial K_{cel}} = \frac{\kappa Mx}{K_{cal}} = \frac{1408}{0,84} = 1676,2 \mu\text{S}$ .

c)  $c_i(K_{cal}) = \frac{\partial \kappa_x}{\partial K_{cal}} = -\frac{\kappa Mx \cdot K_{cel}}{(K_{cal})^2} = -\frac{1408 \cdot 0,84}{(0,84)^2} = 1675,9 \mu\text{S}$ .

d)  $c_i(T) = \frac{\partial \kappa_x}{\partial T} = \alpha \cdot \kappa S = 0,02 \cdot 1415,4 = 28,31 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Este coeficiente de sensibilidade foi calculado considerando a Equação 4.

### 9.2.3 Componentes da Incerteza

Obtidos através do produto das incertezas-padrão *versus* os coeficientes de sensibilidade para cada uma das fontes de incerteza consideradas.

$$u_{\kappa_x}(\kappa Mx) = u(\kappa Mx) \times c_i(\kappa Mx) = 0,58 \mu\text{S cm}^{-1} \times 1,0002 = 0,577 \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$u_{\kappa_x}(K_{cel}) = u(K_{cel}) \times c_i(K_{cel}) = 0,01 \text{ cm}^{-1} \times 1676,2 \mu\text{S} = 10,067 \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$u_{\kappa_x}(K_{cal}) = u(K_{cal}) \times c_i(K_{cal}) = 0,006 \text{ cm}^{-1} \times 1675,9 \mu\text{S} = 9,676 \mu\text{S cm}^{-1}$$

$$u_{\kappa_x}(T) = u(T) \times c_i(T) = 0,060 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 28,31 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 1,701 \mu\text{S cm}^{-1}$$

### 9.2.4 Incerteza-padrão combinada

Obtida por meio da raiz da soma quadrática dos componentes da incerteza.

$$u_c(k_x) = \sqrt{(0,577)^2 + (10,067)^2 + (9,676)^2 + (1,701)^2} = 14 \mu\text{S cm}^{-1}.$$

### 9.2.5 Graus de liberdade efetivos

Neste exemplo, a incerteza considerada foi a proveniente da repetição da temperatura e da medição da solução desconhecida. Portanto, tem-se inicialmente que a contribuição da repetição da temperatura equivale ao desvio-padrão dos valores das temperaturas dividido pela raiz quadrada do número de repetições (3) multiplicado pelo coeficiente de sensibilidade da temperatura, que, neste exemplo, equivale a:  $u(\kappa_x)_T(rep) = 0,033 \text{ }^\circ\text{C} \times 28,31 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 0,944 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Quanto à repetição da solução desconhecida, o valor equivale a  $0,577 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Para o cálculo dos graus de liberdade efetivos,  $v_{eff}$ , aplica-se a fórmula de Welch-Satterthwaite [7]:

$$v_{eff} = \frac{(14)^4}{\frac{(0,944)^4}{(3-1)} + \frac{(0,577)^4}{(3-1)}} = 84900.$$

### 9.2.6 Fator de abrangência

Conhecendo-se o número de graus de liberdade efetivos, calcula-se o fator de abrangência,  $k$ , para uma probabilidade de abrangência equivalente a aproximadamente 95%, com o uso da tabela  $t$ -Student. O valor do  $k$  pode também ser obtido com o uso da planilha Excel e a função INVT, considerando-se os graus de liberdade efetivos e uma probabilidade de abrangência desejável. Nesse exemplo, o valor de  $k$  obtido correspondeu a  $k = INVT(1 - 0,9545; v_{eff}) = 2,00$ .

### 9.2.7 Incerteza Expandida ( $U$ )

Obtida multiplicando-se o valor da incerteza-padrão combinada pelo valor do fator de abrangência,  $k$ , para um intervalo de abrangência de aproximadamente 95%. No exemplo, tem-se que:

$$U(\kappa_x) = u_c(\kappa_x) \cdot k = 14 \mu\text{S cm}^{-1} \times 2,00 = 28 \mu\text{S cm}^{-1}.$$

### 9.2.8 Planilha de Incerteza

A Tabela 3 apresenta a planilha de incerteza de calibração. As principais fontes contribuintes da incerteza, no exemplo apresentado, foram as referentes às constantes da célula  $K_{cel}$  e  $K_{cal}$  correspondendo a 51,1% e 47,2%, respectivamente. A contribuição da temperatura respondeu por somente 1,5% da contribuição total.

**Tabela 3** – Planilha de incerteza de calibração do medidor condutividade eletrolítica com MRC.

Fonte de incerteza	Valor $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade $c_i$	Componente da incerteza $u_i(y)$	Contribuição
Repetibilidade	1408 $\mu\text{S cm}^{-1}$	0,58 $\mu\text{S cm}^{-1}$	Normal	1,0002	0,577	0,2%
$K_{cel}$	0,84 $\text{cm}^{-1}$	0,01 $\text{cm}^{-1}$	Retangular	1676,2 $\mu\text{S}$	10,067	51,1%
$K_{cal}$	0,84 $\text{cm}^{-1}$	0,006 $\text{cm}^{-1}$	Retangular	1675,9 $\mu\text{S}$	9,676	47,2%
Temperatura	25,0 $^{\circ}\text{C}$	0,060 $^{\circ}\text{C}$	Normal	28,31 $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$	1,701	1,5%

$$u_c(\kappa_x) = 14 \mu\text{S cm}^{-1}$$

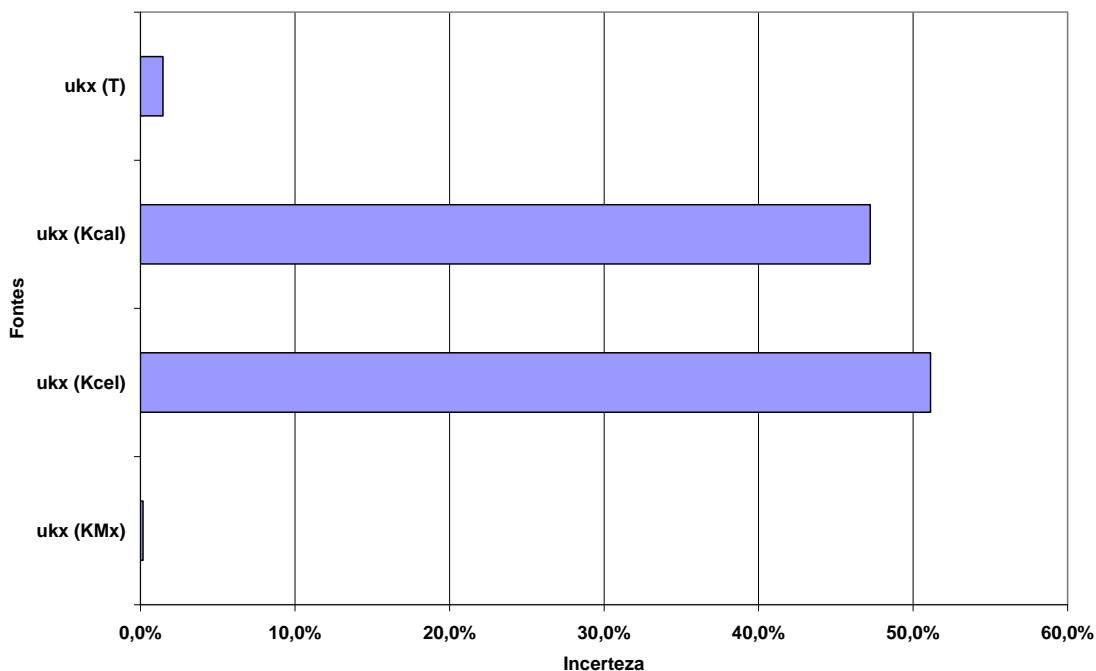
$$v_{eff} = 84900$$

$$k; 95,45\% = 2,00$$

$$U(\kappa_x) = 28 \mu\text{S cm}^{-1}$$

**9.2.9 Contribuição das fontes de incerteza para a calibração de medidores de condutividade**

Os valores da contribuição (%) para a estimativa da incerteza de cada fonte considerada estão apresentados na Figura 3, cujos resultados estão mostrados na planilha de incerteza (Tabela 3). Verifica-se, no exemplo, que as incertezas referentes às constantes da célula foram as que mais contribuíram para o cálculo da estimativa de incerteza da calibração.



**Fig. 3.** Contribuição das fontes de incerteza consideradas no cálculo da estimativa de incerteza de calibração do medidor de condutividade.

## 10 Referências Bibliográficas

- [1] SPITZER, P., SUDMEIER, U., “Electrolytical conductivity. 146. PTB-Seminar”, PTB-ThEx-15, *Physikalisch-Technische Bundesanstalt*, Braunschweig, December 2000.
  - [2] HAMANN, C., HAMNETT, A., VIELSTICH, W., *Electrochemistry*, Wiley:Weinheim, 1st edition, 1998.
  - [3] [http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mat\\_ref\\_cert.asp](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mat_ref_cert.asp). Acessado em 25 de julho de 2012.
  - [4] WU, C.Y., BEREZANSKY, P.A., “Low electrolytic conductivity standards”, *J. Res. NBS*, vol. 100, n.5, Sep-Oct, pp. 521-527, 1995.
  - [5] SPITZER, P., ROSSI, B., GAIGNET, Y., MABIC, S., SUDMEIER, U., “New approach to calibrating conductivity meters in the low conductivity range”, *Accr. Qual. Assur.*, 10, pp. 78-81, 2005.
  - [6] FRAGA, I.C.S., BORGES, P.P., MARQUES, B.S.R., SILVA JR., W.B., SOBRAL, S.P., RIBEIRO, C.M., DIAS, J.C., LOPES, J.C., CUNHA, V.S., “Primary measurements of electrolytic conductivity in Brazil”, *Simposio de Metrologia 2008*, Santiago de Querétaro, México, Oct., 2008.
  - [7] Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT/Inmetro, Rio de Janeiro, 2003.
  - [8] Guia EURACHEM/CITAC:2002 Determinando a incerteza na medição analítica, 2.ed., SBM/CNPq/SENAI/QMOL, versão brasileira.
  - [9] NIT-DICLA-030, Rastreabilidade metrológica ao sistema internacional de unidades na acreditação de laboratórios e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Rev. 04, Dicla/Cgcre, 2011. Disponível em [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Dicla/NIT/NIT-Dicla-30\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Dicla/NIT/NIT-Dicla-30_04.pdf).
  - [10] PRATT, K.W., KOCH, W.F., WU, Y.C., BEREZANSKY, P.A., “Molality-based primary standards of electrolytic conductivity”, IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, n.11, pp. 1783-1793, 2001.
  - [11] MARIASSY, M., PRATT, K.W., SPITZER, P., “Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes”, *Metrologia*, 46, pp. 199-213, 2009.
  - [12] Guia Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la técnica de medición de Conductividad Electrolítica. CENAM-Centro Nacional de Metrología. EMA, Entidad Mexicana de acreditación, a. c., México, 2004.
- 
-