







Wzorcowanie i sprawdzanie pipet tłokowych metodą grawimetryczną zgodnie z wymaganiami ISO 8655-6 oraz ISO/TR 20461

Ewa Malejczyk

ISO 8655:2022

Tłokowe przyrządy do pomiaru objętości

- Część 1: Terminologia, wymagania ogólne i zalecenia dla użytkowników
- Część 2: Pipety
- Część 3: Biurety
- Część 4: Dilutory
- Część 5: Dozowniki
- Część 6: Referencyjna procedura pomiaru grawimetrycznego do wyznaczania objętości
- Część 7: Alternatywne procedury pomiarowe do wyznaczania objętości
- Część 8: Referencyjna procedura pomiaru fotometrycznego do wyznaczania objętości
- Część 9: Ręcznie obsługiwane precyzyjne strzykawki laboratoryjne
- Part 10: User guidance, and requirements for competence, training, and POVA suitability

ISO 8655-6:2022

Tłokowe przyrządy do pomiaru objętości -- Część 6: Referencyjna procedura pomiaru grawimetrycznego do wyznaczania objętości

- Niepewności rozszerzone stosowanego wyposażenia pomiarowego, podane w tabelach 1 i 2, zmieniono zgodnie z ISO/TR 20461
- Nowe informacje dodano do tabeli 1 – „Minimalne wymagania dla wag”, mianowicie wybór wagi oparty na objętości nominalnej zamiast objętości wybranej, informacje o specyficznych wymaganiach dla pipet wielokanałowych, odniesienie do EURAMET cg 18
- Nowa tabela 2 – dodano minimalne wymagania dla urządzeń pomiarowych
- Usunięto Aneks B
- Dodano rozdział 4 „Ogólne wymagania”
- Tabele ze współczynnikiem Z w załączniku A mają teraz charakter informacyjny
- Bardziej uszczegółowiono procedury dozowania dla poszczególnych przyrządów

ISO 8655-6:2022

Tłokowe przyrządy do pomiaru objętości -- Część 6: Referencyjna procedura pomiaru grawimetrycznego do wyznaczania objętości

- Warunki środowiskowe/badania są obecnie bardziej restrykcyjne i kontrolowane:
 - Wilgotność pomiędzy 45 % a 80 % (poprzednio >50 %)
 - Temperatura powietrza $20\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$, zmiana nie większa niż $0,5\text{ °C}$ na godzinę (poprzednio od 15 °C do 30 °C)
 - Temperatura wody nie może zmieniać się więcej niż $0,5\text{ °C}$ podczas pomiarów i musi być zanotowana przed i po pomiarach
 - Nowy zapis o tym, że czas stabilizacji powinien wynosić co najmniej 2 h i że może być dużo dłuższy
 - Rejestrowanie warunków otoczenia: temperatury, wilgotności i ciśnienia

ISO 8655-6:2022

Tłokowe przyrządy do pomiaru objętości -- Część 6: Referencyjna procedura pomiaru grawimetrycznego do wyznaczania objętości

- W rozdziale 7.2 dodano temperaturę odniesienia 20 °C lub 27 °C
- Koncepcja cyklu pomiarowego, która odpowiada ważeniu – pomiarowi
- Nowa tabela 3 dot. głębokości zanurzenia końcówki oraz czasu odczekania po pobraniu cieczy
- Procedura wzorcowania pipet tłokowych została zmieniona tak, aby obejmowała tylko jedną zmianę końcówki na 10 pomiarów
- Wszystkie kanały pipety wielokanałowej muszą być badane indywidualnie w tym samym czasie
- Włączenie procedury wzorcowania strzykawk
- Skoncentrowanie się na instrukcjach producenta
- Dodano przykład oszacowania odparowanej masy zgodnie ze wzorem (1)

ISO 8655-6:2022

Tłokowe przyrządy do pomiaru objętości -- Część 6: Referencyjna procedura pomiaru grawimetrycznego do wyznaczania objętości

- Dodano wzór (2) do obliczania dostarczonej objętości w oparciu o ISO 4787
- Dodano wzór (3) do obliczania gęstości powietrza zgodnie z CIPM
- Dodano wzór (4) do obliczania gęstości wody
- Odniesienie do przewodnika EURAMET cg 19 w przypadku obliczania niepewności przy określaniu objętości
- Zmiana treści raportów z badań / certyfikatów wzorcowania, zawierająca niepewność pomiaru

ISO/TR 20461:2023

- Składowe analogiczne do tych w przewodniku EURAMET cg 19 i DKD-E8-2
- Włączenie nowych składowych niepewności:
 - Niepewność związana z poduszką powietrzną
 - Niepewność związana z rozdzielczością
 - Niepewność związana z ustawieniem
 - Niepewność odtwarzalności (0,1 %)
- Włączenie nowego szczegółowego przykładu obliczeń dla pipety tłokowej o objętości 100 μL
- Wprowadzenie informacji o niepewności dla pojedynczej dostarczonej objętości, aneks A informacyjny
- Uwzględnienie obliczenia zmienności objętości wraz z wysokością (zmianami ciśnienia), aneks B informacyjny

Procedura wzorcowania

1

Zdefiniować wielkość mierzoną Y

2

Określić wielkości wpływające (wejściowe) X_i

3

Zdefiniować zależności łączące wielkości wejściowe z wielkością wyjściową (model pomiaru)

4

Oszacować wartości wszystkich wielkości wejściowych x_i

5

Obliczyć wartość wielkości wyjściowej y

6

Wyznaczyć niepewności standardowe $u(x_i)$ dla każdej wielkości wejściowej

7

Wyznaczyć współczynniki wrażliwości

8

Przeliczyć niepewności standardowe wielkości wejściowych $u(x_i)$ na składowe niepewności standardowe wielkości wyjściowej $u_i(y)$

9

Obliczyć niepewność standardową złożoną wielkości wyjściowej $u_c(y)$

10

Obliczyć niepewność rozszerzoną U

11

Podać wynik pomiaru wraz z towarzyszącą mu niepewnością rozszerzoną

1

2

3

4

5

6

7

8

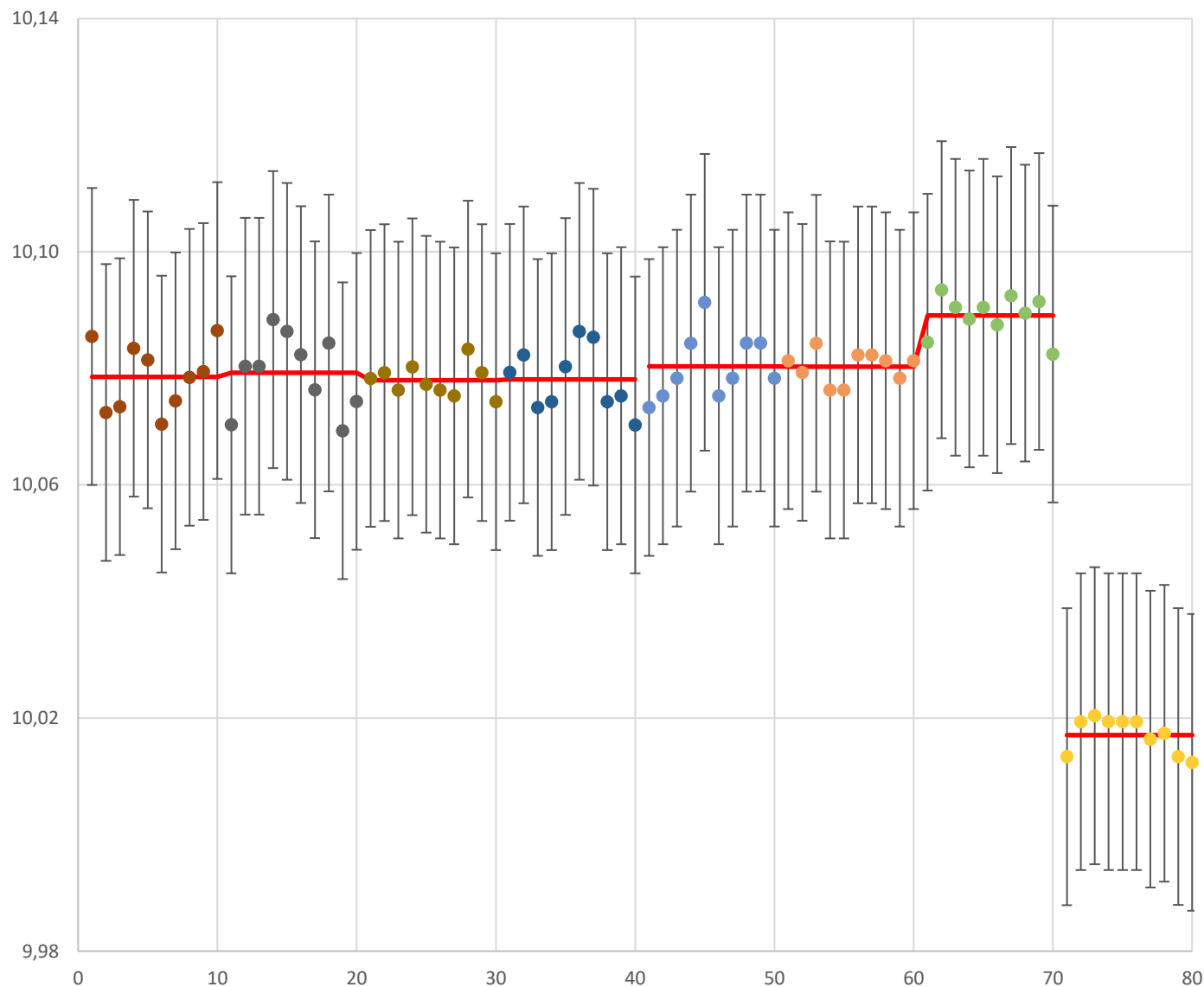
9

10

11

- Objętość wody, wydalanej z pipety tłokowej, w temperaturze odniesienia 20 °C. Pomiar objętości odnosi się do pipety tłokowej wraz z wymienialną końcówką, stanowiących kompletny układ pomiarowy.
- *Potwierdzenie metrologiczne i rutynowe testy pipet tłokowych powinny być wykonywane przy użyciu części wymiennych, które są używane podczas typowej pracy urządzenia (ISO 8655-1).*

Wpływ końcówki na wynik wzrocowania



$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Y – wielkość wyjściowa

X_i – wielkości wejściowe



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Równanie pomiaru

$$V_{\text{ref}} = (m_L - m_E + m_{\text{evap}}) \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})]$$

- V_{ref} – objętość pipety w temperaturze odniesienia
- m_L – wskazanie wagi dla naczynka wagowego z dostarczoną porcją wody z pipety
- m_E – wskazanie wagi dla naczynka wagowego przed dostarczeniem porcji wody z pipety
- m_{evap} – oszacowana masa wyparowanej wody w trakcie cyklu pomiarowego
- ρ_A – gęstość powietrza w warunkach otoczenia
- ρ_B – gęstość wzorców masy
- ρ_W – gęstość wody w temperaturze pomiaru
- γ – współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej
- t_W – temperatura wody
- t_{ref} – temperatura odniesienia

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

- m_L – wskazanie wagi dla naczynka wagowego z dostarczoną porcją wody z pipety
- m_E – wskazanie wagi dla naczynka wagowego przed dostarczeniem porcji wody z pipety
- m_{evap} – oszacowana masa wyparowanej wody w trakcie cyklu pomiarowego
- ρ_A – gęstość powietrza w warunkach otoczenia
- ρ_B – gęstość wzorców masy
- ρ_W – gęstość wody w temperaturze pomiaru
- γ – współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej
- t_W – temperatura wody
- t_{ref} – temperatura odniesienia



Metoda grawimetryczna wyznaczania objętości

- Wyznaczenie za pomocą wagi masy wody, dostarczonej przez wzorcowany przyrząd do naczynia wagowego.
- Pomiar warunków środowiskowych (temperatura, ciśnienie, wilgotność), niezbędnych do wyznaczenia gęstości wody i powietrza.
- Uwzględnienie ewentualnego odparowania.
- Przeliczenie uzyskanego wyniku objętości w temperaturze, w której wykonano pomiar, na temperaturę odniesienia.

1

Stanowisko pomiarowe

2

3

Wyposażenie:

4

- Waga
- Termometr do wody
- Termohigrobarometr
- Woda wzorcowa

5

6

7

8

9

Wymagania dla wyposażenia przedstawione w ISO 8655-6

10

11

Przygotowanie stanowiska:

- Warunki otoczenia
- Woda w naczynku wagowym
- Pułapka parowa, pokrywka
- Stabilizacja – co najmniej 2 h



Punkty pomiarowe i liczba pomiarów

Punkty pomiarowe:

- objętość nominalna (100 %);
- 50 % objętości nominalnej oraz
- większa z dwóch wartości: dolna granica zakresu użytkowego lub 10 % objętości nominalnej.

Wyniki wzorcowania poniżej dolnej granicy zakresu użytkowego lub 10 % objętości nominalnej pipety (w zależności od tego która wartość jest większa) nie spełniają wymagań metrologicznych ISO 8655.

Przy wzorcowaniu należy wykonać co najmniej 10 pomiarów dla każdego punktu pomiarowego.

Przed i po serii 10 pomiarów należy zapisać wartości temperatury wody wzorcowej oraz warunków środowiskowych (temperatura powietrza, wilgotność i ciśnienie).

Procedura pomiarowa

1

2

3

4

5

6

7

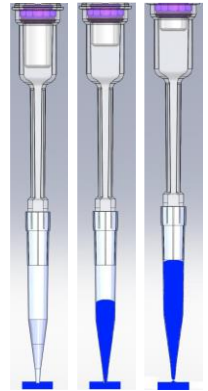
8

9

10

11

- Ustawić objętość wzorcowaną poprzez obracanie pokrętłem ustawień objętości pipety w kierunku zmniejszania się wskazań
- Założyć końcówkę na pipetę
- Zwilżyć pipetę 5-krotnie
- Wcisnąć tłok pipety (do pierwszego oporu)
- Trzymając pipetę pionowo zanurzyć końcówkę w wodzie wzorcowej na odpowiednią głębokość
- Zwolnić tłok pipety
- Odczekać wymagany czas
- Wycofać pionowo i ostrożnie pipetę z wody wzorcowej
- Zapisać wskazanie wagi lub wytarować wagę
- Uruchomić stoper (ten etap może być pominięty przy zastosowaniu pokrywy na naczynko wagowe lub pułapki parowej)
- Przyłożyć końcówkę pipety do wewnętrznej ścianki naczynka wagowego pod kątem ok. 30 ° do 40°
- Wcisnąć tłok i opróżnić pipetę
- Użyć funkcji wydmuchu (drugiego oporu), jeśli ma to zastosowanie
- Przesunąć końcówkę pipety o ok 8 mm do 10 mm po wewnętrznej ściance naczynka
- Usunąć końcówkę z naczynka wagowego
- Zwolnić tłok pipety
- Przykryć naczynko wagowe, jeśli ma to zastosowanie
- Zapisać wskazanie wagi



Procedura pomiarowa

1

2

3

4

5

6

7

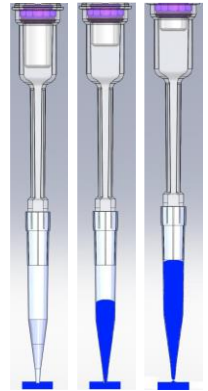
8

9

10

11

- Ustawić objętość wzorcowaną poprzez obracanie pokrętłem ustawień objętości pipety w kierunku zmniejszania się wskazań
- Założyć końcówkę na pipetę
- Zwilżyć pipetę 5-krotnie
- Wcisnąć tłok pipety (do pierwszego oporu)
- Trzymając pipetę pionowo zanurzyć końcówkę w wodzie wzorcowej na odpowiednią głębokość
- Zwolnić tłok pipety
- Odczekać wymagany czas
- Wycofać pionowo i ostrożnie pipetę z wody wzorcowej
- Zapisać wskazanie wagi lub wytarować wagę
- Uruchomić stoper (ten etap może być pominięty przy zastosowaniu pokrywy na naczynko wagowe lub pułapki parowej)
- Przyłożyć końcówkę pipety do wewnętrznej ścianki naczynka wagowego pod kątem ok. 30° do 40°
- Wcisnąć tłok i opróżnić pipetę
- Użyć funkcji wydmuchu (drugiego oporu), jeśli ma to zastosowanie
- Przesunąć końcówkę pipety o ok 8 mm do 10 mm po wewnętrznej ściance naczynka
- Usunąć końcówkę z naczynka wagowego
- Zwolnić tłok pipety
- Przykryć naczynko wagowe, jeśli ma to zastosowanie
- Zapisać wskazanie wagi



x5
(lub mniej)

Procedura pomiarowa

1

2

3

4

5

6

7

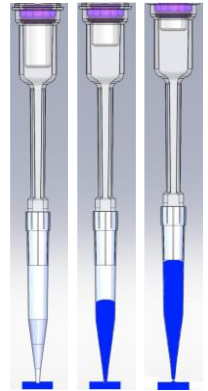
8

9

10

11

- Ustawić objętość wzorcowaną poprzez obracanie pokręteł ustawień objętości pipety w kierunku zmniejszania się wskazań
- Założyć końcówkę na pipetę
- Zwilżyć pipetę 5-krotnie
- Wcisnąć tłok pipety (do pierwszego oporu)
- Trzymając pipetę pionowo zanurzyć końcówkę w wodzie wzorcowej na odpowiednią głębokość
- Zwolnić tłok pipety
- Odczekać wymagany czas
- Wycofać pionowo i ostrożnie pipetę z wody wzorcowej
- Zapisać wskazanie wagi lub wytarować wagę
- Uruchomić stoper (ten etap może być pominięty przy zastosowaniu pokrywy na naczynko wagowe lub pułapki parowej)
- Przyłożyć końcówkę pipety do wewnętrznej ścianki naczynka wagowego pod kątem ok. 30 ° do 40°
- Wcisnąć tłok i opróżnić pipetę
- Użyć funkcji wydmuchu (drugiego oporu), jeśli ma to zastosowanie
- Przesunąć końcówkę pipety o ok 8 mm do 10 mm po wewnętrznej ściance naczynka
- Usunąć końcówkę z naczynka wagowego
- Zwolnić tłok pipety
- Przykryć naczynko wagowe, jeśli ma to zastosowanie
- Zapisać wskazanie wagi



Procedura pomiarowa

1

2

3

4

5

6

7

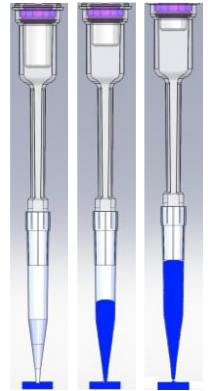
8

9

10

11

- Ustawić objętość wzorcowaną poprzez obracanie pokrętłem ustawień objętości pipety w kierunku zmniejszania się wskazań
- Założyć końcówkę na pipetę
- Zwilżyć pipetę 5-krotnie
- Wcisnąć tłok pipety (do pierwszego oporu)
- Trzymając pipetę pionowo zanurzyć końcówkę w wodzie wzorcowej na odpowiednią głębokość
- Zwolnić tłok pipety
- Odczekać wymagany czas
- Wycofać pionowo i ostrożnie pipetę z wody wzorcowej
- Zapisać wskazanie wagi lub wytarować wagę
- Uruchomić stoper (ten etap może być pominięty przy zastosowaniu pokrywy na naczynko wagowe lub pułapki parowej)
- Przyłożyć końcówkę pipety do wewnętrznej ścianki naczynka wagowego pod kątem ok. 30 ° do 40°
- Wcisnąć tłok i opróżnić pipetę
- Użyć funkcji wydmuchu (drugiego oporu), jeśli ma to zastosowanie
- Przesunąć końcówkę pipety o ok 8 mm do 10 mm po wewnętrznej ściance naczynka
- Usunąć końcówkę z naczynka wagowego
- Zwolnić tłok pipety
- Przykryć naczynko wagowe, jeśli ma to zastosowanie
- Zapisać wskazanie wagi



x5
(lub mniej)



$$V_{\text{ref}} = (m_L - m_E + m_{\text{evap}}) \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})]$$

• Gęstość powietrza

$$\rho_A = \frac{1}{1000} \cdot \frac{0,34848 \cdot p - 0,009 \cdot h_r \cdot e^{(0,061 \cdot t_A)}}{t_A + 273,15}$$

t_A – temperatura powietrza, °C

p – ciśnienie atmosferyczne, hPa

h_r – wilgotność względna, %

• Gęstość wody

$$\rho_W = 0,999974950 \cdot \left[1 - \frac{(t_W - 3,983035)^2(t_W + 301,797)}{522528,9(t_W + 69,34881)}\right]$$

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Objętość średnia

$$\bar{V} = \frac{\sum_{i=1}^n V_{i,\text{ref}}}{n}$$

\bar{V} – objętość średnia

$V_{i,\text{ref}}$ – objętość i -tego cyklu pomiarowego, gdzie $i = 1, \dots, n$

n – liczba wszystkich cykli pomiarowych w serii pomiarów

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z masą

$$u(m) = [u^2(m_L) + u^2(m_E) + u^2(\delta m) + u^2(m_{\text{evap}})]^{\frac{1}{2}}$$

$u(\delta m)$ – dryf wagi

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z temperaturą

$$u(t) = [u^2(t_W) + u^2(\delta t_s)]^{\frac{1}{2}}$$

$u(\delta t_s)$ – niepewność standardowa związana z różnicą między temperaturą wody a temperaturą pipety

$$u(t_W) = \left[\left(\frac{U_{\text{ther}}}{k} \right)^2 + u^2(\text{res}) + u^2(\delta t) \right]^{\frac{1}{2}}$$

U_{ther} – niepewność rozszerzona wzorcowania termometru do cieczy

k – współczynnik rozszerzenia

$u(\text{res})$ – rozdzielczość termometru

$u(\delta t)$ – niepewność związana z dryfem termometru

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z gęstością wody

$$u(\rho_W) = [u^2(\rho_{W,form}) + u^2(\delta\rho_W) + u^2(\rho_{W,t})]^{1/2}$$

$u(\rho_{W,form})$ – niepewność równania na gęstość wody, 4.5×10^{-7} g/mL dla równania Tanaki

$u(\delta\rho_W)$ – niepewność związana z czystością wody

$$u(\rho_{W,t}) = u(t_W) \cdot \beta \cdot \rho_W$$

$$\beta = (-0,1176 \cdot t^2 + 15,846 \cdot t - 62,677) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z gęstością powietrza

$$u(\rho_A) = \rho_A \cdot \left[\left(\frac{u_{p_A}(\rho_A)}{\rho_A} \cdot u(p_A) \right)^2 + \left(\frac{u_{t_A}(\rho_A)}{\rho_A} \cdot u(t_A) \right)^2 + \left(\frac{u_{h_r}(\rho_A)}{\rho_A} \cdot u(h_r) \right)^2 + \left(\frac{u_{\text{form}}(\rho_A)}{\rho_A} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

OIML R 111-1:2004, C.6.3.6:

$$\frac{u_{p_A}(\rho_A)}{\rho_A} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\frac{u_{t_A}(\rho_A)}{\rho_A} = -3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{u_{h_r}(\rho_A)}{\rho_A} = -10^{-2}$$

$$\frac{u_{\text{form}}(\rho_A)}{\rho_A} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ - dla uproszczonego równania CIPM}$$

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z gęstością wzorców masy

- Jeśli waga jest wywzorcowana zgodnie z EURAMET cg 18, można pominąć składową $u(\rho_B)$ w budżecie niepewności
- Z certyfikatu wzorcowania
- Zgodnie z OIML R 111-1

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z poduszką powietrzną

$$u(\Delta V_{\text{cush}}) = \left[(u(V\Delta p) \cdot c_{V\Delta p})^2 + (u(V\Delta h_r) \cdot c_{V\Delta h_r})^2 + (u(V\Delta t_s) \cdot c_{V\Delta t_s})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$u(V\Delta p)$ – niepewność związana ze zmiennością ciśnienia podczas pomiarów

$u(V\Delta h_r)$ – niepewność związana ze zmiennością wilgotności powietrza podczas pomiarów

$u(V\Delta t_s)$ – niepewność związana ze zmiennością temperatury wody, powietrza i pipety podczas pomiarów

$c_{V\Delta p}$, $c_{V\Delta h_r}$, $c_{V\Delta t_s}$ – współczynniki wrażliwości



Współczynniki wrażliwości wg DKD-R 8-1 i DKD-E 8-2

$$c_{V\Delta p} \approx V_T \cdot \frac{\rho_W \cdot g \cdot h_W}{p_A}$$

g – przyspieszenie ziemskie

V_T - objętość poduszki powietrznej

h_W - wysokość wypełniania końcówki pipety cieczą

Obj. nominalna	h_W	V_T
>5 000 - 10 000	150	20000
> 1 000 - 5 000	130	10000
> 300 - 1 000	55	3000
>100 - 300	45	1000
> 10 - 100	30	500
1-10	19	100

$$c_{V\Delta h_r}$$

- 0,07 % na 10 % RH dla pipet o obj. nominalnej 1000 μl
- 0,07 % na 10 % RH dla pipet o obj. nominalnej 100 μl
- 0,1 % na 10 % RH dla pipet o obj. nominalnej 10 μl

$$c_{V\Delta t_s}$$

- 0,22 % na 1 K dla pipet o obj. nominalnej 1000 μl
- 0,22 % na 1 K dla pipet o obj. nominalnej 100 μl
- 0,19 % na 1 K dla pipet o obj. nominalnej 10 μl

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana ze współczynnikiem objętościowej rozszerzalności cieplnej

$u(\gamma)$ - 5 % do 10 % wartości współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej

1

Niepewność standardowa związana z ustawieniem

2

3

4

Składowa niepewności związanej z ustawieniem dotyczy pipet o zmiennej objętości

5

6

7

$$u(res) = \frac{\Delta res}{\sqrt{12}}$$

8

9

10

11



Niepewność standardowa związana z powtarzalnością

$$s_r(V_{\text{ref}}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}}$$

s_r – odchylenie standardowe

n – liczba pomiarów

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z odtwarzalnością

- 0,1 % objętości mierzonej
- Oszacowana eksperymentalnie w laboratorium

1

Współczynniki wrażliwości

2

$$c_m = Z \cdot [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})]$$

3

$$c_{t_W} = m \cdot Z \cdot (-\gamma)$$

4

5

$$c_{\rho_W} = -m \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \cdot [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \cdot \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2}$$

6

7

$$c_{\rho_A} = m \cdot [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left[Z - \frac{1}{\rho_B}\right]$$

8

$$c_\gamma = m \cdot Z \cdot [-(t_W - t_{\text{ref}})]$$

9

10

$$c_{\rho_B} = m \cdot \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \cdot \frac{\rho_A}{\rho_B^2}$$

11

$$c_{V_{\text{ref}}} = 1$$

$$Z = \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right)$$



Udział w niepewności

$$u_i(V_{\text{ref}}) = c_i \cdot u(x_i)$$



Niepewność standardowa złożona

$$u^2(V_{\text{ref}}) = \sum_i u_i^2(V_{\text{ref}})$$

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa złożona

$$u^2(V_{\text{ref}}) = c_m^2 \cdot u^2(m) + c_t^2 \cdot u^2(t) + c_{\rho_W}^2 \cdot u^2(\rho_W) + c_{\rho_A}^2 \cdot u^2(\rho_A) + c_{\rho_B}^2 \cdot u^2(\rho_B) + c_{V_{\text{ref}}}^2 \cdot u^2(\Delta V_{\text{cush}}) + c_{\gamma}^2 \cdot u^2(\gamma) + c_{V_{\text{ref}}}^2 \cdot u^2(\text{res}) + c_{V_{\text{ref}}}^2 \cdot s_r^2(V_{\text{ref}}) + c_{V_{\text{ref}}}^2 \cdot u^2(\delta V_{\text{rep}})$$

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m								
t_W								
ρ_W								
ρ_A								
ρ_B								
ΔV_{cush}								
γ								
Δres								
$s_r(V_{\text{ref}})$								
δV_{rep}								
V_{ref}								

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m	100,23	mg						
t_W	20,02	°C						
ρ_W	0,998203	mg/ μ l						
ρ_A	0,001170	mg/ μ l						
ρ_B	8	mg/ μ l						
ΔV_{cush}	-							
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	1/°C						
Δres	-							
$s_r(V_{\text{ref}})$	-							
δV_{rep}	-							
V_{ref}								

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m	100,23	mg						
t_W	20,02	°C						
ρ_W	0,998203	mg/ μ l						
ρ_A	0,001170	mg/ μ l						
ρ_B	8	mg/ μ l						
ΔV_{cush}	-							
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	1/°C						
Δres	-							
$s_r(V_{\text{ref}})$	-							
δV_{rep}	-							
V_{ref}	100,51	μ l						

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m	100,23	mg	normalny					
t_W	20,02	°C	prostokątny					
ρ_W	0,998203	mg/ μ l	prostokątny					
ρ_A	0,001170	mg/ μ l	prostokątny					
ρ_B	8	mg/ μ l						
ΔV_{cush}	-		prostokątny					
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	1/°C	prostokątny					
Δres	-		prostokątny					
$s_r(V_{\text{ref}})$	-		normalny					
δV_{rep}	-		prostokątny					
V_{ref}	100,51	μ l						

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m	100,23	mg	normalny	$3,123 \times 10^{-3}$	mg			
t_W	20,02	°C	prostokątny	$8,592 \times 10^{-2}$	°C			
ρ_W	0,998203	mg/ μ l	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	mg/ μ l			
ρ_A	0,001170	mg/ μ l	prostokątny	$1,215 \times 10^{-6}$	mg/ μ l			
ρ_B	8	mg/ μ l	nie dotyczy					
ΔV_{cush}	-		prostokątny	$6,386 \times 10^{-3}$	μ l			
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	1/°C	prostokątny	$6,928 \times 10^{-6}$	1/°C			
Δres	-		prostokątny	$2,887 \times 10^{-2}$	μ l			
$s_r(V_{\text{ref}})$	-		normalny	$1,457 \times 10^{-2}$	μ l			
δV_{rep}	-		prostokątny	$1,000 \times 10^{-1}$	μ l			
V_{ref}	100,51	μ l						

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m	100,23	mg	normalny	$3,123 \times 10^{-3}$	mg	1,003	$\mu\text{l}/\text{mg}$	
t_W	20,02	$^{\circ}\text{C}$	prostokątny	$8,592 \times 10^{-2}$	$^{\circ}\text{C}$	$-2,412 \times 10^{-2}$	$\mu\text{l}/^{\circ}\text{C}$	
ρ_W	0,998203	$\text{mg}/\mu\text{l}$	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	$\text{mg}/\mu\text{l}$	$-1,008 \times 10^2$	$\mu\text{l}^2/\text{mg}$	
ρ_A	0,001170	$\text{mg}/\mu\text{l}$	prostokątny	$1,215 \times 10^{-6}$	$\text{mg}/\mu\text{l}$	88,24	$\mu\text{l}^2/\text{mg}$	
ρ_B	8	$\text{mg}/\mu\text{l}$	nie dotyczy					
ΔV_{cush}	-		prostokątny	$6,386 \times 10^{-3}$	μl	1	-	
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	$1/^{\circ}\text{C}$	prostokątny	$6,928 \times 10^{-6}$	$1/^{\circ}\text{C}$	-1,764	$^{\circ}\text{C} \mu\text{l}$	
Δres	-		prostokątny	$2,887 \times 10^{-2}$	μl	1	-	
$s_r(V_{\text{ref}})$	-		normalny	$1,457 \times 10^{-2}$	μl	1	-	
δV_{rep}	-		prostokątny	$1,000 \times 10^{-1}$	μl	1	-	
V_{ref}	100,51	μl						

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$
m	100,23	mg	normalny	$3,123 \times 10^{-3}$	mg	1,003	$\mu\text{l}/\text{mg}$	$3,132 \times 10^{-3}$
t_W	20,02	$^{\circ}\text{C}$	prostokątny	$8,592 \times 10^{-2}$	$^{\circ}\text{C}$	$-2,412 \times 10^{-2}$	$\mu\text{l}/^{\circ}\text{C}$	$-2,073 \times 10^{-3}$
ρ_W	0,998203	$\text{mg}/\mu\text{l}$	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	$\text{mg}/\mu\text{l}$	$-1,008 \times 10^2$	$\mu\text{l}^2/\text{mg}$	$-1,020 \times 10^{-3}$
ρ_A	0,001170	$\text{mg}/\mu\text{l}$	prostokątny	$1,215 \times 10^{-6}$	$\text{mg}/\mu\text{l}$	88,24	$\mu\text{l}^2/\text{mg}$	$1,072 \times 10^{-4}$
ρ_B	8	$\text{mg}/\mu\text{l}$	nie dotyczy					
ΔV_{cush}	-		prostokątny	$6,386 \times 10^{-3}$	μl	1	-	$6,386 \times 10^{-3}$
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	$1/^{\circ}\text{C}$	prostokątny	$6,928 \times 10^{-6}$	$1/^{\circ}\text{C}$	-1,764	$^{\circ}\text{C} \mu\text{l}$	$-1,222 \times 10^{-5}$
Δres	-		prostokątny	$2,887 \times 10^{-2}$	μl	1	-	$2,887 \times 10^{-2}$
$s_r(V_{\text{ref}})$	-		normalny	$1,457 \times 10^{-2}$	μl	1	-	$1,457 \times 10^{-2}$
δV_{rep}	-		prostokątny	$1,000 \times 10^{-1}$	μl	1	-	$1,000 \times 10^{-1}$
V_{ref}	100,51	μl						

Symbol wielkości	Estymata wielkości		Rozkład	Niepewność standardowa $u(x_i)$		Współczynnik wrażliwości c_i		Udział niepewności $u(y_i) = c_i \cdot u(x_i)$	
m	100,23	mg	normalny	$3,123 \times 10^{-3}$	mg	1,003	$\mu\text{l}/\text{mg}$	$3,132 \times 10^{-3}$	
t_W	20,02	$^{\circ}\text{C}$	prostokątny	$8,592 \times 10^{-2}$	$^{\circ}\text{C}$	$-2,412 \times 10^{-2}$	$\mu\text{l}/^{\circ}\text{C}$	$-2,073 \times 10^{-3}$	
ρ_W	0,998203	$\text{mg}/\mu\text{l}$	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	$\text{mg}/\mu\text{l}$	$-1,008 \times 10^2$	$\mu\text{l}^2/\text{mg}$	$-1,020 \times 10^{-3}$	
ρ_A	0,001170	$\text{mg}/\mu\text{l}$	prostokątny	$1,215 \times 10^{-6}$	$\text{mg}/\mu\text{l}$	88,24	$\mu\text{l}^2/\text{mg}$	$1,072 \times 10^{-4}$	
ρ_B	8	$\text{mg}/\mu\text{l}$	nie dotyczy						
ΔV_{cush}	-		prostokątny	$6,386 \times 10^{-3}$	μl	1	-	$6,386 \times 10^{-3}$	
γ	$2,4 \times 10^{-4}$	$1/^{\circ}\text{C}$	prostokątny	$6,928 \times 10^{-6}$	$1/^{\circ}\text{C}$	-1,764	$^{\circ}\text{C} \mu\text{l}$	$-1,222 \times 10^{-5}$	
Δres	-		prostokątny	$2,887 \times 10^{-2}$	μl	1	-	$2,887 \times 10^{-2}$	
$s_r(V_{\text{ref}})$	-		normalny	$1,457 \times 10^{-2}$	μl	1	-	$1,457 \times 10^{-2}$	
δV_{rep}	-		prostokątny	$1,000 \times 10^{-1}$	μl	1	-	$1,000 \times 10^{-1}$	
V_{ref}	100,51	μl							0,11

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność rozszerzona

$$U(V_{ref}) = k \cdot u(V_{ref})$$

- Dla 10 pomiarów lub więcej wartość k można wyznaczyć lub przyjąć $k = 2$ dla poziomu rozszerzenia 95 %, jeśli składowe niepewności mają podobny udział wagowy w niepewności złożonej.
- Dla mniejszej niż 10 liczby powtórzonych pomiarów wartość k należy wyznaczyć.



Efektywna liczba stopni swobody

Współczynnik rozszerzenia

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_V^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{v_i}}$$

$$k = t(v_{\text{eff}})$$

v_i - liczba stopni swobody

u_i - niepewność standardowa każdej składowej

u_V - niepewność standardowa złożona objętości

$$V = V_{ref} \pm U(V_{ref})$$

Niepewność rozszerzona przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia k .

$$(100,51 \pm 0,21) \mu\text{l}$$

Niepewność rozszerzona przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 %
i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.

DZIĘKUJĘ

Ewa Malejczyk

ewa.malejczyk@gum.gov.pl

www.gum.gov.pl

