



Wzorcowanie i sprawdzanie szkła laboratoryjnego metodą grawimetryczną zgodnie z wymaganiami ISO 4787 oraz EURAMET CG-19

Ewa Malejczyk

INTERNATIONAL
STANDARD

ISO
4787

Third edition
2021-11

**Laboratory glass and plastic ware —
Volumetric instruments — Methods
for testing of capacity and for use**

*Verrerie et matériel en plastique de laboratoire — Instruments
volumétriques — Méthodes d'essai de la capacité et d'utilisation*



Reference number
ISO 4787:2021(E)

© ISO 2021

Guidelines on the Determination
of Uncertainty in Gravimetric
Volume Calibration

EURAMET Calibration Guide No. 19
Version 3.0 (09/2018)



Flow

ISO 4787:2022

Naczynia laboratoryjne szklane i z tworzywa sztucznego -- Przyrządy do pomiaru objętości --
Metody badania pojemności i zastosowania

- Naczynia z tworzywa sztucznego zostały dodane do zakresu normy
- Wymagania w tabeli 1 zostały zmienione i dodano niepewność rozszerzoną wag z odniesieniem do przewodnika EURAMET cg 18
- Nowa tabela 2 została dodana z minimalnymi wymaganiami dla przyrządów pomiarowych, wymagania te są bardziej uszczegółowione w porównaniu do poprzedniej wersji oraz włączono przyrząd do pomiaru czasu
- Dodano nowe informacje o ustawianiu menisku wypukłego, mianowicie „Górna krawędź linii podziałki jest poziomo styczna do najwyższego punktu menisku” zastąpiło starszą wersję „Górna krawędź linii podziałki jest poziomo styczna do najniższego punktu menisku”
- Rysunki obrazujące sposób ustawiania menisku zostały podane dla różnych rodzajów cieczy i kształtów

ISO 4787:2022

Naczynia laboratoryjne szklane i z tworzywa sztucznego -- Przyrządy do pomiaru objętości --
Metody badania pojemności i zastosowania

- Uwzględniono różnicę między temperaturą cieczy a temperaturą powietrza wynoszącą $\pm 0,5$ °C
- Uwzględniono wymaganie dla zmienności temperatury pomiędzy pomiarami nie większej niż ± 1 °C
- Rozdział dotyczący czyszczenia obejmuje teraz również przyrządy z tworzyw sztucznych
- Dodano nowy rozdział, dotyczący stanu przyrządów do pomiaru objętości (7.4); poprzednio niektóre z tych informacji, znajdowały się w aneksie A
- Wymagania dotyczące warunków otoczenia podczas pomiarów uległy znacznej zmianie. Zakres temperatur wynosi teraz (20 ± 3) °C lub (27 ± 3) °C z maksymalną zmianą ± 1 °C podczas pomiarów. Opisano również zakres wilgotności, od 30 % do 80 % ze względu na wpływ na działanie wagi

ISO 4787:2022

Naczynia laboratoryjne szklane i z tworzywa sztucznego -- Przyrządy do pomiaru objętości -- Metody badania pojemności i zastosowania

- Usunięto czas na osiągnięciu równowagi i dodano nowe zdanie: "Przed badaniem aparatura do badania, cały sprzęt badawczy i woda powinny stać w pomieszczeniu badawczym przez wystarczająco długi czas, aby osiągnąć równowagę z warunkami panującymi w pomieszczeniu badawczym". Ponadto wahania temperatury w pomieszczeniu w tym czasie nie powinny przekraczać 1 °C na godzinę
- Dodano informacje na temat wzorcowania pipet kalibrowanych na wlew oraz piknometrów
- Procedura ważenia została szczegółowo opisana i obejmuje dwie opcje dla kolejnych pomiarów w przyrządach używanych na wlew
- Wzór (B1) został zamieniony na wzór (1)
- Dodano nowy rozdział dotyczący obliczania objętości i niepewności. Wzór na obliczenie objętości znajduje się teraz w tekście głównym, a nie w załączniku

ISO 4787:2022

Naczynia laboratoryjne szklane i z tworzywa sztucznego -- Przyrządy do pomiaru objętości --
Metody badania pojemności i zastosowania

- W rozdziale 10 uwzględniono piknometry
- Dodano nowy rozdział o czyszczeniu przyrządów z tworzyw sztucznych, aneks B
- Aneks C zawiera teraz wszystkie informacje pomocnicze, tabele i wzory do obliczania objętości zgodnie ze wzorem (1)
- Tabele dla współczynnika Z są teraz tylko dla 20 °C i 27 °C
- Aneks D został utworzony w celu uwzględnienia wszystkich istotnych współczynników objętościowej rozszerzalności cieplnej. Wcześniej uwzględniano tylko 3 materiały, teraz jest ich 10
- W aneksie E dodano nowe informacje dotyczące powtarzalności i niepewności. Uwzględniono odniesienie do wytycznych EURAMET cg 19

Zakres normy ISO 4787:2022

- Norma ustala metody badania, wzorcowania i stosowania przyrządów do pomiaru objętości, wykonanych ze szkła i tworzyw sztucznych, w celu uzyskania największej dokładności w użyciu.
- Norma ma zastosowanie do przyrządów o nominalnej objętości w zakresie od 0,1 ml do 10 000 ml.
- Obejmują one pipety jednomiarowe (patrz ISO 648), pipety z podziałką (patrz ISO 835), biurety (patrz ISO 385), kolby pomiarowe (patrz ISO 1042 i ISO 5
- Norma nie odnosi się konkretnie do piknometrów, określonych w ISO 3507. Jednakże, wymienione procedury mogą być w większości stosowane również do oznaczania pojemności piknometrów. W przypadku niektórych typów piknometrów może być konieczne specjalne postępowanie.

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



- Objętość wody, zawartej w lub dostarczanej z przyrządu do pomiaru objętości, w temperaturze odniesienia 20 °C.

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

Y – wielkość wyjściowa

X_i – wielkości wejściowe



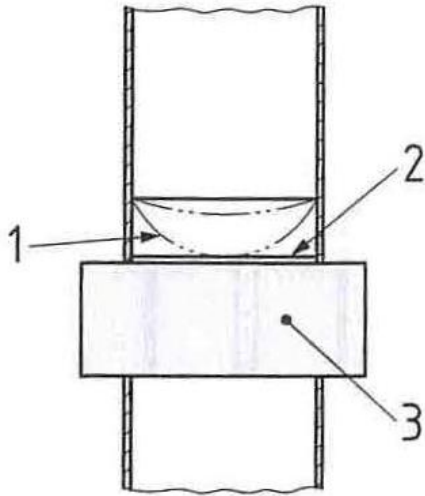


Czynniki wpływające na dokładność pomiaru

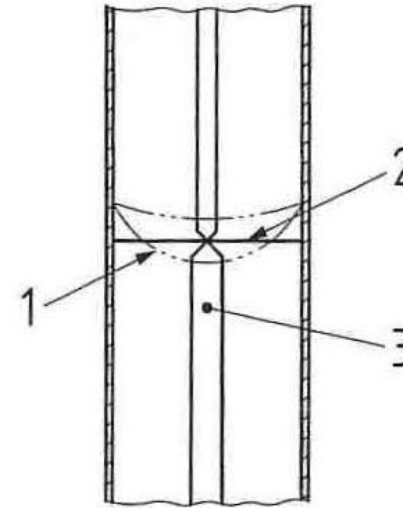
- Temperatura:
 - przyrządu
 - wody
- Czystość powierzchni wewnętrznej przyrządu
 - Menisk (wpływ zanieczyszczeń na nieregularność, napięcie powierzchniowe)
 - Nierównomierny film w przyrządach na wypływ
 - Czyszczenie/suszenie powierzchni szlifowanych
- Stan przyrządu
 - Brak uszkodzeń powierzchni i końcówki wypływu, czytelna podziałka i napisy
- Czas wypływu i czas oczekania
 - Uszkodzona lub zatkana dysza



Menisk



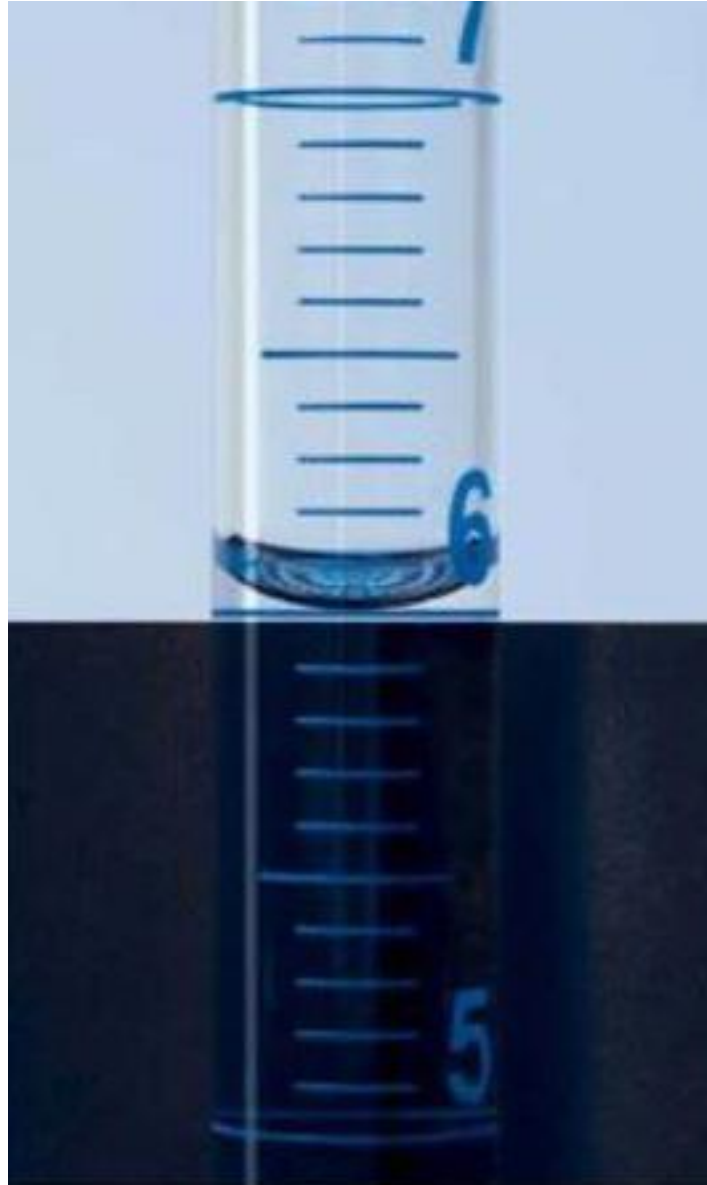
- 1 menisk
- 2 kreska pomiarowa
- 3 ciemna kartka



- 1 menisk
- 2 kreska pomiarowa
- 3 pasek Schellbacha



Menisk kreska pomiarowa





Menisk pasek Schellbacha



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Równanie pomiaru

$$V_{\text{ref}} = (m_{\text{L}} - m_{\text{E}}) \cdot \frac{1}{\rho_{\text{W}} - \rho_{\text{A}}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{A}}}{\rho_{\text{B}}}\right) \cdot [1 - \gamma(t_{\text{W}} - t_{\text{ref}})]$$

- V_{ref} – objętość wzorcowanego urządzenia w temperaturze odniesienia
- m_{L} – wskazanie wagi dla naczynka z porcją wody
- m_{E} – wskazanie wagi dla naczynka bez porcji wody
- 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 z porcją wody
- m_E – wskazanie wagi dla naczynka bez porcji wody
- 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 lub zawartej we wzorcowanym przyrządzie.
- Pomiar warunków środowiskowych (temperatura, ciśnienie, wilgotność), niezbędnych do wyznaczenia gęstości wody i powietrza.
- Przeliczenie uzyskanego wyniku objętości w temperaturze, w której wykonano pomiar, na temperaturę odniesienia.



Stanowisko pomiarowe

Wyposażenie:

- Waga
- Termometr do wody
- Termohigrobarometr
- Sekundomierz
- Woda wzorcowa

Wymagania dla wyposażenia przedstawione w ISO 4787

Przygotowanie stanowiska:

- Warunki otoczenia
- Szklane naczynko wagowe (Ex)
- Wysuszony przyrząd (In)
- Stabilizacja – co najmniej 2 h

1

Punkty pomiarowe i liczba pomiarów

2

3

Przy wzorcowaniu należy wykonać w co najmniej 5 pomiarów dla każdego punktu pomiarowego.

4

Przed i po serii 5 pomiarów należy zapisać wartości temperatury wody wzorcowej oraz warunków środowiskowych (temperatura powietrza, wilgotność i ciśnienie).

5

6

7

8

9

10

11

Procedura pomiarowa – kolby i cylindry

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10
 - 11
- Umyć i wysuszyć szklany przyrząd pomiarowy
 - Zważyć umyty i suchy przyrząd pomiarowy (zapisać wskazanie wagi lub wytarować wagę)
 - Napełnić przyrząd wodą wzorcową kilka milimetrów poniżej wzorcowanej kreski
 - Zmierzyć temperaturę wody w przyrządzie wzorcowanym (jeśli nie ma takiej możliwości temperaturę wody należy zmierzyć w zbiorniku, z którego pobrano wodę do napełnienia wzorcowanego przyrządu)
 - Dopełnić przyrząd wodą wzorcową kilka milimetrów powyżej wzorcowanej kreski, tak aby ścianki naczynia powyżej powierzchni cieczy pozostały suche
 - Ustawić menisk na kresce poprzez usunięcie nadmiaru wody (ruch menisku w dół)
 - Zważyć wzorcowany przyrząd wypełniony wodą



Procedura pomiarowa – kolby i cylindry

- Opcja 1

Suszenie przyrządu po każdym pomiarze i ważenie od nowa pustego i napełnionego cieczą przyrządu

- Opcja 2

Usunięcie części cieczy przed kolejnym pomiarem, pomiar temperatury cieczy i ponowne ustawienie menisku – masa pustego przyrządu jest wyznaczana na początku serii pomiarów

Procedura pomiarowa – pipety na wlew

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10
 - 11
- Umyć i wysuszyć szklany przyrząd pomiarowy
 - Zważyć umyty i suchy przyrząd pomiarowy (zapisać wskazanie wagi lub wytarować wagę)
 - Zmierzyć i zapisać temperaturę wody w zbiorniku, z którego będzie napełniany wzorcowany przyrząd
 - Napełnić przyrząd wodą wzorcową i ustawić menisk, pozbywając się ostrożnie nadmiaru wody na zewnątrz przyrządu
 - Ustawić menisk na kresce poprzez usunięcie nadmiaru wody (ruch menisku w dół)
 - Zważyć wzorcowany przyrząd wypełniony wodą

Procedura pomiarowa – pipety na wylew

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10
 - 11
- Umyć wzorcowany przyrząd (woda ma spływać równomierną warstwą)
 - Zważyć czyste i suche szklane naczynko wagowe
 - Zmierzyć i zapisać temperaturę wody w zbiorniku, z którego będzie napełniany wzorcowany przyrząd
 - Napełnić przyrząd wodą wzorcową przez końcówkę wylotową na wysokość kilku milimetrów powyżej wzorcowanej kreski
 - Wytrzeć wodę z zewnętrznych ścianek przyrządu
 - Ustawić menisk na kresce poprzez usunięcie nadmiaru wody (ruch menisku w dół)
 - Przyłożyć końcówkę wylotową do ścianki szklanego naczynka pomocniczego, przechylonego pod kątem ok 30°, w celu usunięcia nadmiarowej kropli
 - Przesunąć naczynko pomocnicze w dół tak, aby końcówka wylotowa wzorcowanego przyrządu przesunęła się po ściance na odległość ok 10 mm
 - Przyłożyć końcówkę wylotową pipety do wewnętrznej ścianki naczynka wagowego, przechylonego pod kątem ok 30° i dostarczyć wodę poprzez swobodny przepływ, nie dopuszczając by końcówka znalazła się pod powierzchnią cieczy
 - Odczekać wymagany czas odczekania, jeśli ma zastosowanie. W przypadku pipet z dolną kreską pomiarową zatrzymać wypływ cieczy kilka milimetrów powyżej wzorcowanej kreski, a następnie po upływie czasu odczekania ustawić menisk na kresce wzorcowanej
 - Przesunąć naczynko wagowe w dół tak, aby końcówka wylotowa wzorcowanego przyrządu przesunęła się po wewnętrznej ściance naczynka na odległość ok 10 mm
 - Zważyć naczynko wagowe z dostarczoną wodą

Procedura pomiarowa – biurety

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10
 - 11
- Umyć wzorcowany przyrząd (woda ma spływać równomierną warstwą)
 - Zważyć czyste i suche szklane naczynko wagowe
 - Zmierzyć i zapisać temperaturę wody w zbiorniku, z którego będzie napełniany wzorcowany przyrząd
 - Napełnić przyrząd wodą wzorcową na wysokość kilku milimetrów powyżej wzorcowanej kreski, w sposób aby pozbyć się pęcherzy powietrza przy zaworze i w końcówce wylotowej
 - Wytrzeć wodę z zewnętrznych ścianek przyrządu
 - Ustawić menisk na kresce poprzez usunięcie nadmiaru wody (ruch menisku w dół)
 - Przyłożyć końcówkę wylotową do ścianki szklanego naczynka pomocniczego, przechylonego pod kątem ok 30°, w celu usunięcia nadmiarowej kropli
 - Przesunąć naczynko pomocnicze w dół tak, aby końcówka wylotowa wzorcowanego przyrządu przesunęła się po ściance na odległość ok 10 mm
 - Dostarczyć wodę z biurety do naczynka wagowego poprzez swobodny przepływ (przy całkowicie otwartym zaworze)
 - Odczekać wymagany czas oczekania, jeśli ma zastosowanie. W przypadku biuret z dolną kreską pomiarową zatrzymać wypływ cieczy kilka milimetrów powyżej wzorcowanej kreski, a następnie po upływie czasu oczekania ustawić menisk na kresce wzorcowanej
 - Przyłożyć końcówkę wylotową do wewnętrznej ścianki naczynka wagowego przechylonego pod kątem ok 30°, w celu usunięcia nadmiarowej kropli
 - Przesunąć naczynko wagowe w dół tak, aby końcówka wylotowa wzorcowanego przyrządu przesunęła się po wewnętrznej ściance naczynka na odległość ok 10 mm
 - Zważyć naczynko wagowe z dostarczoną wodą

1

Piknometry

2

Norma nie odnosi się konkretnie do piknometrów, określonych w ISO 3507. Jednakże, wymienione procedury mogą być w większości stosowane również do oznaczania pojemności piknometrów. W przypadku niektórych typów piknometrów może być konieczne specjalne postępowanie.

3

4

5

6

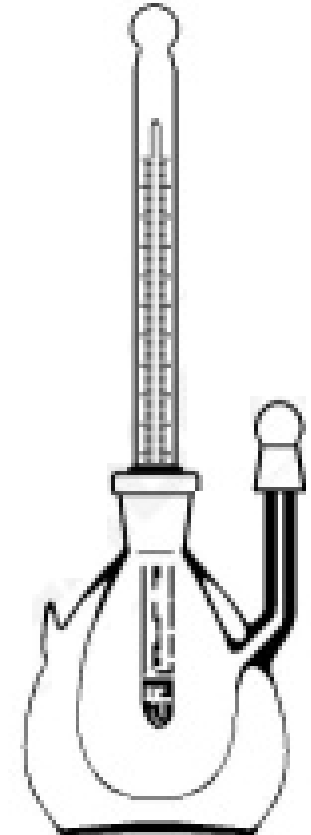
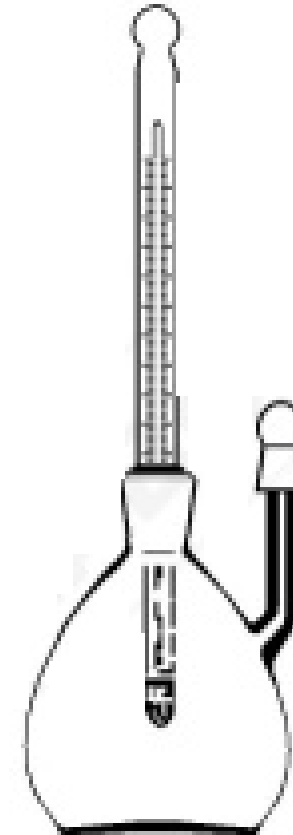
7

8

9

10

11



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

• 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

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

$u(\delta m)$ – obejmuje składowe, wpływające na pomiar masy, nieujęte w $u(m_L)$ ani w $u(m_E)$, np. 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 przyrządu

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

U_{ther} – niepewność rozszerzona wzorcowania termometru do cieczy

k – współczynnik rozszerzenia

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

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

$u(\delta t_W)$ – niepewność związana z rozkładem temperatury w naczyniu (pomijalnie mała gdy woda jest mieszana)

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

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

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



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

- Z certyfikatu wzorcowania
- Zgodnie z OIML R 111-1

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

2

3

4

5

6

7

8

9

10

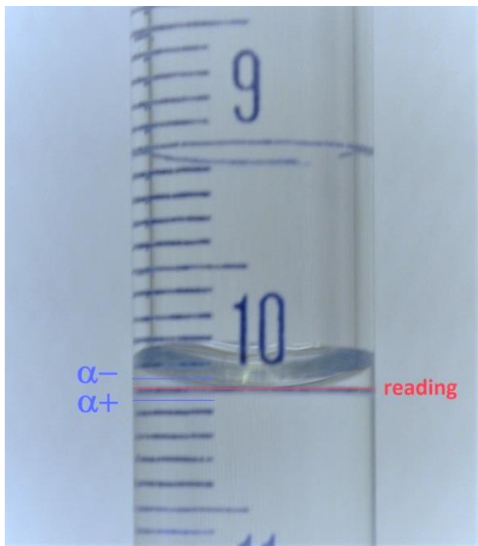
11

Niepewność standardowa związana z ustawieniem menisku

- Przyrządy z podziałką

$$u(\delta V_{\text{men}}) = \frac{\alpha}{2\sqrt{6}}$$

Ustawienie menisku
przyjmuje rozkład
trójkątny



- Przyrządy z jedną kreską pomiarową

$$u(\delta V_{\text{men}}) = 0,05 d \cdot E$$

d – szerokość podziałki

E – pole przekroju poprzecznego naczynia, w którym znajduje się menisk

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Niepewność standardowa związana z parowaniem

- Ważenie napełnionego urządzenia należy przeprowadzić jak najszybciej po ustawieniu menisku, aby ograniczyć błędy wynikające z parowania.
- W przypadku przyjęcia procedury, która wymaga przeniesienia wody zawartej w wzorcowanym urządzeniu do naczynia pomocniczego zainstalowanego na wadze, należy ocenić poprawkę spowodowaną zwiększonym parowaniem (lub nawet niewielkimi stratami w wyniku rozpylania lub tworzenia się kropli) ze strumienia wody i pęcherzyków wytwarzanych w zbiorniku odbiorczym, wraz z jej własnym wkładem do niepewności. Można również zastosować wartości opisane w wytycznych kalibracji EURAMET nr 21 (tabela 2).



Niepewność standardowa związana z powtarzalnością

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

s_r – odchylenie standardowe

n – liczba pomiarów

1

Współczynniki wrażliwości

2

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

3

$$c_t = m \cdot Z \cdot (-\gamma)$$

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

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

10

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

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

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								
γ								
δV_{men}								
$s_r(V_{\text{ref}})$								
δV_{evap}								
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	996,9490	g						
t_W	20,62	°C						
ρ_W	0,998078	g/ml						
ρ_A	0,001164	g/ml						
ρ_B	8	g/ml						
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C						
δV_{men}	-	ml						
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml						
δV_{evap}	-	ml						
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	996,9490	g						
t_W	20,62	°C						
ρ_W	0,998078	g/ml						
ρ_A	0,001164	g/ml						
ρ_B	8	g/ml						
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C						
δV_{men}	-	ml						
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml						
δV_{evap}	-	ml						
V_{ref}	999,88	ml						

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	996,9490	g	normalny					
t_W	20,62	°C	prostokątny					
ρ_W	0,998078	g/ml	prostokątny					
ρ_A	0,001164	g/ml	prostokątny					
ρ_B	8	g/ml	prostokątny					
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C	prostokątny					
δV_{men}	-	ml	prostokątny					
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml	normalny					
δV_{evap}	-	ml						
V_{ref}	999,88	ml						

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	996,9490	g	normalny	$1,683 \times 10^{-2}$	g			
t_W	20,62	°C	prostokątny	$2,922 \times 10^{-1}$	°C			
ρ_W	0,998078	g/ml	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	g/ml			
ρ_A	0,001164	g/ml	prostokątny	$1,208 \times 10^{-6}$	g/ml			
ρ_B	8	g/ml	prostokątny	$3,000 \times 10^{-2}$				
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C	prostokątny	$2,858 \times 10^{-7}$	1/°C			
δV_{men}	-	ml	prostokątny	$1,781 \times 10^{-2}$	ml			
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml	normalny	$4,908 \times 10^{-3}$	ml			
δV_{evap}	-	ml	nie dotyczy					
V_{ref}	999,88	ml						

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	996,9490	g	normalny	$1,683 \times 10^{-2}$	g	1,003	ml/g		
t_W	20,62	°C	prostokątny	$2,922 \times 10^{-1}$	°C	$-9,899 \times 10^{-3}$	ml/°C		
ρ_W	0,998078	g/ml	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	g/ml	$-1,003 \times 10^3$	ml ² /g		
ρ_A	0,001164	g/ml	prostokątny	$1,208 \times 10^{-6}$	g/ml	$8,780 \times 10^2$	ml ² /g		
ρ_B	8	g/ml	prostokątny	$3,000 \times 10^{-2}$		$1,819 \times 10^{-2}$	ml ² /g		
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C	prostokątny	$2,858 \times 10^{-7}$	1/°C	$-6,152 \times 10^2$	°C ml		
δV_{men}	-	ml	prostokątny	$1,781 \times 10^{-2}$	ml	1	-		
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml	normalny	$4,908 \times 10^{-3}$	ml	1	-		
δV_{evap}	-	ml	nie dotyczy						
V_{ref}	999,88	ml							

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	996,9490	g	normalny	$1,683 \times 10^{-2}$	g	1,003	ml/g	$1,688 \times 10^{-2}$
t_W	20,62	°C	prostokątny	$2,922 \times 10^{-1}$	°C	$-9,899 \times 10^{-3}$	ml/°C	$-2,892 \times 10^{-3}$
ρ_W	0,998078	g/ml	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	g/ml	$-1,003 \times 10^3$	ml ² /g	$-1,015 \times 10^{-2}$
ρ_A	0,001164	g/ml	prostokątny	$1,208 \times 10^{-6}$	g/ml	$8,780 \times 10^2$	ml ² /g	$1,060 \times 10^{-3}$
ρ_B	8	g/ml ml ² /g	prostokątny	$3,000 \times 10^{-2}$		$1,819 \times 10^{-2}$	ml ² /g	$5,456 \times 10^{-4}$
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C	prostokątny	$2,858 \times 10^{-7}$	1/°C	$-6,152 \times 10^2$	°C ml	$-1,758 \times 10^{-4}$
δV_{men}	-	ml	prostokątny	$1,781 \times 10^{-2}$	ml	1	-	$1,781 \times 10^{-2}$
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml	normalny	$4,908 \times 10^{-3}$	ml	1	-	$4,908 \times 10^{-3}$
δV_{evap}	-	ml	nie dotyczy					
V_{ref}	999,88	ml						

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	996,9490	g	normalny	$1,683 \times 10^{-2}$	g	1,003	ml/g	$1,688 \times 10^{-2}$	
t_W	20,62	°C	prostokątny	$2,922 \times 10^{-1}$	°C	$-9,899 \times 10^{-3}$	ml/°C	$-2,892 \times 10^{-3}$	
ρ_W	0,998078	g/ml	prostokątny	$1,012 \times 10^{-5}$	g/ml	$-1,003 \times 10^3$	ml ² /g	$-1,015 \times 10^{-2}$	
ρ_A	0,001164	g/ml	prostokątny	$1,208 \times 10^{-6}$	g/ml	$8,780 \times 10^2$	ml ² /g	$1,060 \times 10^{-3}$	
ρ_B	8	g/ml ml ² /g	prostokątny	$3,000 \times 10^{-2}$		$1,819 \times 10^{-2}$	ml ² /g	$5,456 \times 10^{-4}$	
γ	$9,90 \times 10^{-6}$	1/°C	prostokątny	$2,858 \times 10^{-7}$	1/°C	$-6,152 \times 10^2$	°C ml	$-1,758 \times 10^{-4}$	
δV_{men}	-	ml	prostokątny	$1,781 \times 10^{-2}$	ml	1	-	$1,781 \times 10^{-2}$	
$s_r(V_{\text{ref}})$	-	ml	normalny	$4,908 \times 10^{-3}$	ml	1	-	$4,908 \times 10^{-3}$	
δV_{evap}	-	ml	nie dotyczy						
V_{ref}	999,88	ml							0,027

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.

1

Efektywna liczba stopni swobody

Współczynnik rozszerzenia

2

3

4

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

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

5

6

7

8

9

ν_i - liczba stopni swobody

u_i - niepewność standardowa każdej składowej

u_V - niepewność standardowa złożona objętości

10

11

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

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

(999,884 ± 0,054) ml

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

DZIĘKUJĘ

Ewa Malejczyk

ewa.malejczyk@gum.gov.pl

www.gum.gov.pl

