

Ръководство за
калибриране
EURAMETcg-19
Версия 2.1(03/2012)

Ръководство за определяне на неопределеност при калибриране на обем по гравиметричен метод

Цел

Този документ е създаден да подобри еквивалентността и подкрепи взаимното признаване на резултатите от калибриране, получени от лабораториите извършващи калибриране на обем по гравиметричен метод.

Авторство

Този документ е разработен от Техническият комитет „Разход“ към EURAMET e.V.

Версия 2.1 март 2012

Версия 2.0 март 2011

Версия 1.0 Септември 2009

EURAMET e.V.

Bundesallee 100

D-38116 Braunschweig

Germany

e-mail: secretariat@euramet.org

phone: +49 531 592 1960

Официален език

Версията на английски език на тази публикация е окончателен вариант. Секретариата на EURAMET може да даде разрешение за превод на този текст на други езици, при спазване на определени условия, достъпни при поискване. В случай на несъответствие между смисловото значение на превода и това на версията на английски език, оригиналната публикация е с предимство.

Авторски права

Авторските права на тази публикация (EURAMET cg-19, version 2.1 – версия на английски език) са собственост на © EURAMET e.V. 2009-2012. Текстът не може да не бъдат копиран за препродажба и не може да бъде възпроизвеждан по друг начин, освен изцяло. Извлечения могат да се правят само с разрешение на Секретариата на EURAMET.

Публикации на ръководството

Този документ дава насоки за практиките за измерване в определените области на измерванията. Чрез прилагането на препоръките, представени в този документ, резултатите от калибриране на лабораториите могат да бъдат признати и приети в цяла Европа. Използваните подходи не са задължителни и са предназначени като ръководството на лабораториите за калибриране. Документът е изготвен като средство за подпомагане прилагането на последователен подход за добра измервателна практика, водеща до и подкрепяща акредитацията на лабораториите.

Ръководството може да бъде използвано от трети страни, например национални органи за акредитация, оценители от партньорски проверки наблюдаващи измерванията и т.н. само като позоваване. В случай че ръководството се адаптира като част от изискване на някоя от тези страни, то това ще бъде само приложение и секретариата на EURAMET трябва да се уведоми за всяко такова приложение.

Когато се планира преразглеждане на ръководството, EURAMET може да включи по заявка трети страни в консултацията на заинтересованите страни,. Моля, регистрирайте се за тази цел в Секретариата на EURAMET.

Не е посочено, нито се дава гаранция, че този документ или информацията, която се съдържа в него, са подходящи за всяка конкретна цел. Няма направено изявление нито е дадена гаранция, че този документ или информацията съдържаща се в него е подходяща за всеки отделен случай. В никакъв случай EURAMET, авторите или което и да е друго лице, свързани със създаването на този документ, носят отговорност за каквито и да са щети, възникнали в резултат на използване на информацията, която се съдържа в него. Страните, използващи ръководството трябва да обезщетят съответно EURAMET.

Допълнителна информация

За допълнителна информация относно тази публикация, моля контактувайте с контактното лице за Техническия комитет „Разход” на EURAMET във вашата страна (виж www.euramet.org).

Съдържание

1. Въведение.....	6
2. Гравиметричен метод.....	6
3. Параметри, които въздействат на неопределеността при определяне на обема по гравиметричен метод	8
3.1 Измерване на маса	8
3.2 Плътност на водата.....	9
3.3 Температура на водата	9
3.4 Условия на заобикалящата среда	9
3.5 Характеристиките на средството за измерване на обем	9
3.6 Оператор	9
4. Основна процедура за пресмятане на неопределеността	9
5. Процедура за пресмятане на неопределеността при определяне на обем по гравиметричен метод.	10
5.1 Моделно уравнение за обема V_0	10
5.2 Източници на неопределеност при определяне на обема.....	10
5.3 Стандартна неопределеност на всяка входна величина.....	11
5.3.1 Маса	11
5.3.2 Температура на водата	11
5.3.3 Плътност на водата.....	12
5.3.4 Плътност на въздуха	12
5.3.5 Плътност на теглилките	13
5.3.6 Коефициент на обемно термично разширение на материала на калибрирания съд... ..	13
5.3.7 Отчитане на менискуса	13
5.3.8 Изпарение.....	15
5.3.9 Повторяемост на измерването.....	15
5.4 Коефициент на чувствителност на всяка входна величина	15
5.4.1 Маса.....	16
5.4.2 Температура на водата.....	16
5.4.3 Плътност на водата	16
5.4.4 Плътност на въздуха	16
5.4.5 Плътност на теглилките.....	16
5.4.6 Коефициент на обемно термично разширение на материала на калибрираната мярка	16
5.4.7 Отчитане на менискуса.....	16
5.4.8 Изпарение	16
5.4.9 Повторяемост на измерването	17
5.5 Комбинирана стандартна неопределеност на измерваната величина	17
5.6 Оценка на всички съществуващите ковариации	17
5.7 Избор на подходящ множител на покритие k	17
5.8 Разширена неопределеност.....	17
6. Числови примери.....	18
6.1 Измервателен проблем	18
6.2 Определяне на стандартната неопределеност на всяка входна величина.....	18

6.2.1. Маса	18
6.2.2. Температура на водата	19
6.2.3. Плътност на водата	19
6.2.4. Плътност на въздуха	19
6.2.5. Плътност на теглилките.....	19
6.2.6. Коефициент на обемно термично разширение на материала на калибрираната мярка	19
6.2.7. Отчитане на менискуса	19
6.2.8. Изпарение.....	20
6.2.9. Повторяемост на измерванията	20
6.3 Коефициент на чувствителност за всяка входна величина	20
6.3.1. Маса	20
6.3.2. Температура на водата	20
6.3.3. Плътност на водата	20
6.3.4. Плътност на въздуха	20
6.3.5. Плътност на теглилките.....	20
6.3.6. Коефициент на обемно температурно разширение на материала на колбата.....	21
6.3.7. Отчитане на менискуса	21
6.3.7. Повторяемост на измерванията	21
6.4 Комбинирана стандартна неопределеност на измерваната величина	21
6.5 Оценка на съществуващите ковариации	21
6.6 Избор на подходящ множител на покритие (k)	21
6.7 Разширена неопределеност	21
7. Библиография.....	22

1. Въведение

Измерването на обем е важен етап в повечето индустриални и аналитични измервателни операции. Средствата за измерване на обем се използват в много области такива като химия, здравеопазване, биология и фармация. Лабораториите трябва да осигурят надеждността на получените резултати при използване на такива средства за измерване. За да се намалят и идентифицират възможните грешки при работа с течности е необходимо средствата за измерване на обем да се калибрират, като се използват подходящи методи. Необходимо е също да се оцени неопределеността на измерване, като тя трябва да бъде изразена с крайния резултат на измерване, за да създаде доверие в измерването на крайния ползвател.

Средствата за измерване на обем могат да бъдат калибрирани чрез наливане или изливане на течността в тях, като се използват референтни измервания на обема например, чрез сравняване на два обема. Този метод е вторичен. За най-високото ниво на веригата за проследимост, обемът може да се определи по първичен метод чрез измерване на масата на съдържащата се подходяща течност, с известна температура и плътност (гравиметричен метод). В това ръководство оценката на неопределеността на измерване за гравиметричния метод е изложена, като се следват международните препоръки. [1].

Трябва да се отбележи, че само компоненти на неопределеността „тип А” могат да се изчислят статистически, такива като определяне на експериментално стандартно отклонение или определяне на очаквания дрейф на средството за измерване на обем въз основа на няколко предишни калибрирания. Всички останали компоненти (повечето компоненти от „тип В”) могат да бъдат оценени въз основа на всички налични източници на информация и чрез познанието и опита на оператора. Критериите и формулите изложени в това ръководство не са предназначени за, нито могат да заменят персоналното решение и отговорност на индивидуалната оценка, направена от метролога за всяко отделно приложение и лаборатория.

2. Гравиметричен метод

Гравиметричният метод е стандартен метод, използван както от националните метрологични институти така и от акредитираните лаборатории за калибриране на средства за измерване на обем. Методът се състои в първо в измерване на теглото на празната и след това на напълнената с течност мярка за обем, която се калибрира. Процедурите, възприемат използването на референтни/изходни шрихови линии или маркировка, чиято цел е да се осигури точно измерване на обема на течността, като процедурите за източване или изсушаване трябва да се изпълняват внимателно, защото всички те влияят на измерването. От разликата в теглата получена при измерването са получава масата на съдържащата се или излята течност. Използва се предимно чиста вода (дестилирана, двойно дестилирана или дейонизирана), със специфична електропроводимост по-малка от 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [2], избрана да съответства на изискваното ниво на точност, спрямо количеството на използвана вода. В този случай се извършва превръщане от маса към обем при референтна температура t_o (която обикновено е 20 °C). Препоръчва се уравнението, което е описано в стандарт ISO 4787 [3] и дадено по-долу (1):

$$V_0 = (I_I - I_E) \times \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(t - t_o)] \dots\dots\dots(1)$$

където:

V_0 - обем, при референтна температура t_0 , в ml;

I_I - резултат от измерване на масата (или резултат от заместване, двойно заместване или друг метод за измерване на маса) на напълнената с течност мярка или съд за измерване, в g;

I_E - резултат от измерване на масата (или резултат от заместване, двойно заместване или друг метод за измерване на маса) на празната мярка или съд за измерване, в g;

ρ_W – плътност на течността, в g/ml, при температурата на калибриране t , в °C, съгласно уравнение (2);

ρ_A – плътност на въздуха, в g/ml, съгласно уравнение (3);

ρ_B – плътност на масите, използвани по време на измерването (заместването) или при калибриране на везната, приета да бъде 8,0 g/ml;

γ - коефициент на обемно термично разширение на материала на уреда, който се калибрира, в °C⁻¹;

Забележка: коефициентът на обемно термично разширение обикновено се приема, че е равен на три пъти линейния коефициент на температурно разширение за даден материал.

t – температурата на течността използвана за калибриране, в °C;

t_0 – референтна температура, в °C.

Забележка: Може да се докаже, че приетата плътност на въздуха (по принцип) е равна на плътността на въздуха съдържащ се в мярката за обем (виж т. 5.3.4), който е изместен при напълването ѝ с течност. Обикновено се приема, че плътността на заобикалящия въздух (плътността на въздуха около мярката) не се променя значително между и по време на двете измервания на масата. Това гарантира, че изтласкващата сила, въздействаща на мярката за обем остава постоянна. Когато плътността на въздуха на заобикалящата среда се променя, масата (истинската) на мярката трябва да се определи при всяко измерване, като условие за точното измерване на масата на съдържащата се течност.

Плътността на чистата вода обикновено се получава от формули посочени в публикации. Batista и Paton [4] правят преглед на общите формули, използвани в практиката. Общоприето е обаче, че формулата на Тапака [4] дава добра основа за стандартизиране:

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

където:

t = температура на водата, в °C;

$a_1 = - 3,983035$ °C;

$a_2 = 301,797$ °C;

$a_3 = 522528,9$ (°C)²;

$a_4 = 69,34881$ °C;

$a_5 = 0,999974950$ g/ml.

Забележка: a_5 е плътността на стандартната средна океанска вода (SMOW) за тази температура при една атмосфера. Много потребители на вода използват чешмяна вода вместо SMOW. По този начин a_5 може се промени и съответно да се отрази плътността на използваната вода.

Пълното уравнение за състоянието на водата, дадено от Международната асоциация за свойствата на водата и парата (IAPWS), може също да се прилага за определяне на плътността на използваната вода и формулата въз основа на това уравнение е дадена в публикация [4]. Тя е алтернатива на формулата на Танака и трябва да се използва при температури над 30 °C.

Когато няма в наличност чиста вода, относителната плътност на водата може да се определи като избраната формула използвана за определяне на коефициентите на температурно разширение е с незначителна загуба на точност.

Плътността на въздуха може да бъде определена от формулата за плътност на влажния въздух - СИРМ-2007 [6]:

$$\rho_a / (10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) = \left[3,483740 + 1,4446 \times (x_{\text{CO}_2} - 0,0004) \right] \times \frac{P}{ZT} \times (1 - 0,3780 \times x_v) \quad \dots\dots\dots(3)$$

p - налягане на заобикалящата среда, в Pa;

T - термодинамична температура = 273,15 + t /°C, в K;

x_v - моларна фракция на водните пари;

x_{CO_2} - моларна фракция на въглеродния диоксид в лабораторния въздух;

Z - коефициент на свиваемост.

Когато условията на заобикалящата среда в лабораторията са в определени граници тогава може да се използва уравнението (4) на Spieweck [7]. Тези граници са: налягане от 940 hPa до 1080 hPa; температура от 18 °C до 30 °C; относителна влажност по-малка от 80 %.

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

където:

t_A – температура на заобикалящата среда, в °C;

p_A – налягане на заобикалящата среда, в hPa;

h_r – относителна влажност на въздуха, в %;

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

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

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

3. Параметри, които въздействат на неопределеността при определяне на обема по гравиметричен метод

По време на калибриране на мерки за обем по гравиметричен метод най-важните параметри, които могат да въздействат на качеството на резултата са описани по-долу.

3.1. Измерване на маса

Измерването на маса е най-важната стъпка при калибриране по гравиметричен метод. Резултатите от измерването на маса се влияят от няколко фактора, такива като разделителна способност и чувствителност на везната, калибриране на везната (ексцентричност, линейност и повтаряемост), клас и плътност на теглилките използвани за калибриране на електронната везна или използвани с нея.

3.2. Плътност на водата

Масата се превръща в обем чрез определяне на стойността на плътността на калибрираната течност. Тази стойност може да се получи от публикации [4] или от преки измервания, когато няма в наличност чиста вода.

3.3. Температура на водата

Температурата на водата влияе при определяне на нейната плътност, поради което тя трябва да се измерва внимателно при всяко отделно измерване. Методите за оценка на температурата на водата, без изменение на обема трябва да се определят.

3.4. Условия на заобикалящата среда

Условията на заобикалящата среда основно влияят на гравиметричните измервания по време на определяне на плътността на въздуха.

3.5. Характеристиките на средството за измерване на обем

Характеристиките на средството за измерване на обем (резервоар, мярка за обем, пипета и т.н.), което се калибрира, например измервателната скала или коефициента на разширение на материала, също трябва да се вземат предвид.

3.6. Оператор

Операторът може пряко да повлияе на измерванията при отчитане на менискуса, в процеса на наливане и изливане или при манипулиране с оборудването.

4. Основна процедура за пресмятане на неопределеността

В този документ оценката на неопределеността на измерване следва методите описани в „Ръководство за изразяване на неопределеността на измерванията“ (GUM) [1]. Методът се състои от следните стъпки.

1. Изразяване, чрез математически изрази, на връзката между измерваната величина и нейните входни величини.
2. Определяне на очакваната стойност на всяка входна величина.
3. Определяне на стандартната неопределеност на всяка входна величина.
4. Определяне степените на свобода за всяка входна величина.
5. Определяне на всички ковариации между входните величини.
6. Изчисляване на очакваната стойност на измерваната величина.
7. Изчисляване на коефициентите на чувствителност на всяка входна величина.
8. Изчисляване на комбинираната стандартна неопределеност на измерваната величина.
9. Изчисляване на ефективните степени на свобода на комбинираната стандартна неопределеност.
10. Избор на подходящ множител на покритие, k , за постигане на необходимото ниво на доверителна вероятност.
11. Изчисляване на разширената неопределеност.

Трябва да се отбележи, че за стъпки от 6 до 11 се изисква подходяща компютърна програма, с която да се избегнат грешките получавани при пресмятане на ръка. Стъпка 1 е най-важната част от цялата GUM процедура.

5. Процедура за пресмятане на неопределеността при определяне на обем по гравиметричен метод.

5.1. Моделно уравнение за обема V_0

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

с

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

$$t_W = t_{W_0} + \delta t_W$$

$$t_A = t_{A_0} + \delta t_A$$

$$t = t_W + \delta t$$

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

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

където:

m - маса на пълната мярка при действителните условия на измерване;

δm - компонент в следствие на въздействия, чието влияние не е включено в $u(I_L)$ и $u(I_E)$;

t_{W_0} - измерена температура на водата;

δt_W - отклонение вследствие нехомогенно разпределение на температурата на водата;

t_{A_0} - измерена температура на въздуха;

δt_A - отклонение вследствие нехомогенно разпределение на температурата на въздуха;

δt - разлика между температурата на водата и температурата на съда;

$\rho_{W,\text{form}}$ - от използваната формула за плътност на водата (например формулата на Tanaka);

$\rho_{A,\text{form}}$ - от използваната формула за плътност на въздуха (например формулата на Spieweck);

$\delta \rho_{W,\text{form}}$ - оцененото отклонение от условията на формулата (за плътност на водата);

$\delta \rho_{A,\text{form}}$ - оцененото отклонение от условията на формулата (за плътност на въздуха);

δV_{men} - допълнителна величина отнасяща се до отчитане на менискуса;

δV_{evap} - допълнителна величина отнасяща се до изпарението;

δV_{rep} - допълнителна величина отнасяща се до повторемостта.

Забележка: всички δx имат обикновено стойност на математическото очакване 0! Те са допълнителни величини по отношение на неопределеностите и степените на свобода.

5.2. Източници на неопределеност при определяне на обема

След като се определят входните величини на измерваната величина т.е. обема V , в формула (1), е възможно да се идентифицират източниците на неопределеност произтичащи от различните входни величини, като:

Маса

Температура на водата

Плътност на водата

Плътност на въздуха

Плътност на тежестите

Коефициент на обемно термично разширение на материала на мярката за измерване на обем

Отчитане на менискуса

Изпарение

Повторяемост на измерванията

Забележка: Калибрирането по първичен гравиметричен метод на еталони за обем обикновено се извършва чрез повтарящи се, независими измервания: в тази връзка трябва да се отбележи, че измерваната величина (обема на съдържащата се течност) не е една и съща при многократните измервания, главно вследствие на променливото количество вода, омокрящо празния съд (ако съда не се измерва сух) и промяната на формата и положението на менискуса. С други думи, измерваната величина не се възпроизвежда напълно при всички измервания и нейното изменение често е по-голямо от неопределеността на всяко отделно определяне на обема.

5.3. Стандартна неопределеност на всяка входна величина

По-долу са показани различните начини на изразяване на тези неопределености.

5.3.1. Маса

Едно възможно изразяване на този компонент на неопределеността е уравнение (6):

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

Забележка 1: Неопределеността на измерване за I_L и I_E трябва да включва приноси от: използваните еталони за маса, разделителната способност, ексцентричността, повторяемостта и линейността на везната.

Забележка 2: Съществуват слаби корелации между две показания на везната (независимо, че те са получени при различни товари), като характеристиките на везната и условията на заобикалящата среда не се променят за краткия интервал от време, още повече че като референтен обикновено се използва един и същ комплект еталони за маса. Слабата ковариация, изразена чрез ниската стойност на коефициента на корелация r , може да бъде пренебрежително малък в сравнение с другите компоненти на неопределеността.

5.3.2. Температура на водата

Възможно изразяване на този компонент на неопределеността е уравнение (7):

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

където:

$u(ther)$ - неопределеност от измерване с термометъра, в °C или K;

По принцип, когато сертификата за калибриране на термометъра се основава на нормално разпределение с голям брой степени на свобода множителят на покритие ще бъде $k=2$.

δt – оценка на неопределеността поради възможен дрейф и стареене на системата за измерване на температура след нейното калибриране;

Δt – оценка на неопределеността на средната температура на водата поради температурната разлика (и температурните градиенти), които могат да бъдат измерени или оценени между горната и долната част на съда, който се калибрира.

Забележка: Максималната температурна разлика между различните части на съда може да се намали до пренебрежими стойности (от 10 mK до 20 mK), когато водата се разбърква с бъркалка добре веднага след измерване на масата (трябва да се внимава температурата на бъркалката преди използването ѝ, да бъде същата като температурата на водата, за да се избегне температурния обмен). Когато това е невъзможно, температурата се измерва в различни точки, представителни за нейните стойности и ако отчетените t_{max} и t_{min} са най-висока и най-ниска стойност на температурата, стандартното отклонение при правоъгълно разпределение, $(t_{max} - t_{min}) / \sqrt{12}$ е горната граница на неопределеността на средната температура.

5.3.3. Плътност на водата

Неопределеността на плътността на водата трябва да се оцени в зависимост от използваната формула и типа на водата (замърсявания, съдържание на въздух и т.н.). За формулата на Тапака [5] оценената разширена неопределеност е 9×10^{-7} g/ml. Това обаче е неопределеността на формулата и неопределеностите от влиянието на чистотата и температурата на водата трябва да бъдат добавени.

Когато информацията за начина на приготвяне на водата е недостатъчна или се приеме, че е възможно нейното замърсяване от (остатъчни замърсявания на мярката за обем) в началото на калибрирането и (допълнителни замърсявания по време на измерване) в края му, трябва да се направи корекция с присъединената ѝ неопределеност, като плътността на водата, с която е извършено калибрирането се измери или сравни с плътността на прясно приготвена проба чиста вода, обикновено чрез денситометър с висока разделителна способност (1 ppm).

Когато такива измервания не са направени трябва да се оцени подходящ принос в неопределеност. Този принос може да бъде обхват от няколко ppm за вода с много висока чистота, с познат и контролиран изотопен състав, използвана за калибриране на стъклени мерки или обхват до 20 ppm за дестилирана или дейонизирана вода с по-ниско качество, използвана при калибриране на прувери, от известен източник.

5.3.4. Плътност на въздуха

Неопределеността на въздуха трябва да бъде оценена съгласно използваната формула [6,7] и неопределеностите на входните величини.

Относителната стандартна неопределеност за плътността на въздуха от формулата на CIPM (3) е $22 \cdot 10^{-6}$.

Когато се използва формулата на Spieweck [4] неопределеността на плътността на въздуха може да се изрази с уравнение (8):

$$u(\rho_a) = \frac{5 \times 10^{-7}}{\sqrt{3}} \text{ g/ml} \dots \dots \dots (8)$$

Забележка: Въздухът, който е изгласкан от водата всъщност е въздухът, съдържащ се в съда за измерване на обем. В случай на определяне на „сух” обем, плътността на този въздух е равна на плътността на въздуха на заобикалящата среда, поради което е правилно налягането, температурата и относителната влажност да се измерят в непосредствена близост до съда. Съществуващата практика, в случай на определяне на обема на омокрен съд, също е да се измерят трите параметъра на въздуха на заобикалящата среда. Максималната разлика между плътностите на сухия и напълно наситен с водни пари въздух при 20 °С, е + 0,9 %. Обаче, влиянието на относителната влажност над 90% вътре в съда за измерване на обем, частично се компенсира най-вече от ниската температура, вследствие на изпарението. Въздействия върху плътността на въздуха такива като вътрешната температура и влажност могат да изискват по-голямо внимание, тъй като вече съществуват мерки за обем с възпроизводимост от порядъка на 0,001%. Във всички случаи е безсмислено да се използват точни хигрометри и термометри, ако влажността и температурата не са измерени в подходящата точка.

5.3.5. Плътност на теглилките

Трябва да се използват стойностите, представени в сертификата за калибриране на комплекта теглилки или може да се използва аналитична везна. Като алтернативна възможност, могат да се използват неопределености в съответствие с класа на точност на теглилките по OIML R 111-1 [8].

5.3.6. Коефициент на обемно термично разширение на материала на калибрирания съд

Коефициентите на термично разширение зависят от познаването на реалния материал на съда и източника на данните, който осигурява на потребителя съответната стойност. Справочни данни или данни от производителя могат да бъдат използвани и се очаква тяхната стандартна неопределеност да бъде от 5 % до 10 %.

5.3.7. Отчитане на менискуса

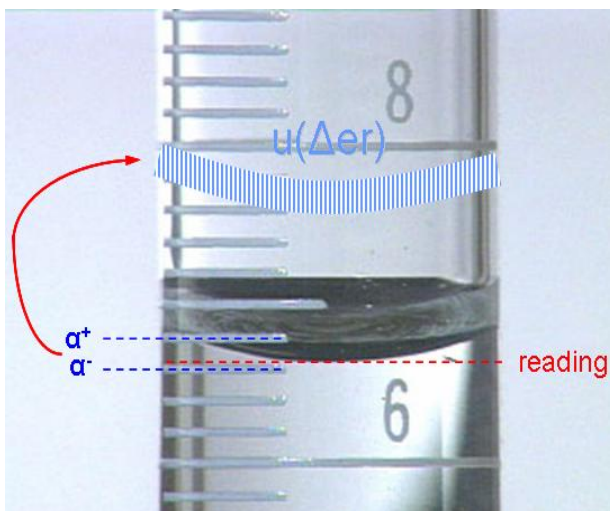
Промените на вида на менискуса и отчитането на скалата направено от един оператор, зависи от неговия/нейния личен опит. Това отчитане влияе пряко на експерименталното стандартно отклонение; затова само компоненти тип В на неопределеността от менискуса и отчитане на скалата трябва да се оценяват и добавят. Тези компоненти са предназначени да се отчете неизбежното отклонение (или средното отклонение на позиционирането на менискуса, характерно за даден оператор и даден обект) по отношение на идеалното положение, определено в публикация [3] (“менискуса се определя така, че хоризонталната равнина, която минава през горния край на скалния знак да съвпада с допирателната, която минава през най-долната точка на менискуса. Линията на наблюдение трябва да бъде в същата хоризонтална равнина”).

Препоръчва се, оценката на този принос в неопределеността да се посочи отделно в сертификата за калибриране, за да позволи на потребителите (които са отговорни за оценка на действителните неопределености по време на използване на техния съд) да оценят и добавят допълнителен принос, ако преценят, че не могат да апроксимират, точното положение на менискуса, в същите граници на неопределеност.

За определяне на неопределеността от менискуса могат да се използват няколко подхода.

5.3.7.1. Неопределеност на отчитане на положението на вдлъбнат менискус по градуираната скала на мярка за обем

В този случай неопределеността от меникуса може да бъде оценена, като неопределеност на определяне на обема, която се дължи на разделителната способност ($2a$) на скалата на мярката. Обичайната практика е да се приеме, че разпределението е правоъгълно и неопределеността да се оцени като $a/\sqrt{3}$. Този подход обаче, недооценява действителните технически умения на оператора. Обикновено, положението на меникуса се определя чрез използване на оптични помощни средства и в този случай е много по-вероятно да се отчете положение, което е по-близко до точното положение на меникуса и допирателно към съответния скален знак, отколкото отдалечено от него. В този случай се препоръчва и е по-реалистично да се приеме като горна граница на неопределеността тази, която е оценена като се приеме триъгълно разпределение вместо правоъгълно, както е показано на Фигура 1.



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

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

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

В зависимост от приетото разпределение за отчитане на положението на меникуса между позицията α^+ и α^- , неопределеността ще бъде:

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

или

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

Фиг. 1. Вдлъбнат меникус в градуирана мярка за обем

5.3.7.2. Неопределеност на положението на вдлъбнат меникус за мярка за обем с един скален знак

В този случай неопределеността на обема дължаща се на отчитане на положението на меникуса може да се оцени като резултат от два геометрични фактора:

Неопределеност на положението и определяне на най-ниската точка на меникуса, u_p .

Площта на напречното сечение E на мярката за обем, където на границата въздух-вода е разположен меникуса, може да бъде като цилиндричното гърло на мярката или сектор с различна форма. Поради това неопределеността от отчитане положението на меникуса е приблизително равна на:

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

Когато качеството на гравирание на знака е един от най-важните фактори, възможен критерий за определяне на неопределеността от позиционирането и правилното отчитане на най-ниската точка на повърхността на меникуса е да се приеме, че тази неопределеност не е по-голяма от половината от ширината на скалния знак ($u_p = 0,5 d$). Обаче, един опитен оператор може да намали неопределеността, дължаща се на него, до част от ширината на знака; използването на проста увеличителна лупа при един добър

образец може да даде възможност да се постигне стандартна неопределеност по-ниска от 0,05 mm.

5.3.7.3. Неопределеност дължаща се на формиране на изпъкнал менискус

Този тип менискус се среща при преливни пипети. Неопределеността дължаща се на формата на меникуса се дължи изцяло на повторемостта на дължината на късия радиус на меникуса, докато площта на основата му е постоянна и равна на напречното сечение на преливната тръба на пипетата.

5.3.8. Изпарение

Масата на напълнения съд трябва да се измери възможно най-бързо след установяване на положението на меникуса, за да се намалят грешките вследствие на изпарение. Когато приетата процедура изисква водата в съда, който се калибрира да бъде излята в спомагателен съд, поставен на везната трябва да се направи корекция поради повишеното изпарение (или дори поради минимални загуби от пръски или формиране на капчици) от водната струя и въздушните мехурчета, образувани в съда за изливане заедно с нейния собствен принос към неопределеността.

5.3.9. Повторемост на измерването

Уравнение (9) е възможен начин за изразяване на този компонент на неопределеността от тип А:

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

където:

$s(V_o)$ – е стандартното отклонение на серия от независими измервания на обема, в mL.

n – е броя на измерванията.

Забележка: Стойността на обема, която ще бъде получена в резултат на n многократни измервания е средноаритметичната стойност от n резултата, следователно неговият компонент на неопределеността само от тип А е стандартното отклонение на средната стойност, $u(\delta V_{rep})$, както е определена по горе. Въпреки това се препоръчва броя на измерванията n и тяхното стандартно отклонение $s(V_o)$ да бъде даден в протокола от калибриране или сертификата, защото ако ползвателят прави едно измерване, а не осреднява многократни измервания, неговият принос в неопределеността тип А няма да бъде $u(\delta V_{rep})$, но стандартното отклонение на цялото множество от възможни измервания, което е най-добрата оценка на резултата от измерване, може да се определи, ако n и $s(V_o)$ са известни.

5.4. Коефициент на чувствителност на всяка входна величина

Определят се членовете А, В и С като:

$$A = \frac{1}{\rho_w - \rho_A}; B = 1 - \left(\frac{\rho_A}{\rho_B} \right); C = 1 - \gamma(t - t_0) \text{ и от } m = I_L - I_E, \text{ уравнение (1) може да се}$$

представи във вида:

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

Процедурата спестява известни усилия за определяне на коефициентите на чувствителност, необходими за изчисление на комбинираната стандартна неопределеност за V_0 .

За всяка входна величина, сега се посочва резултата от пресмятане на коефициентите на чувствителност, въз основа на новата форма на уравнение (1) във вида на уравнение (11).

5.4.1 Маса

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

5.4.2 Температура на водата

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

5.4.3 Плътност на водата

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

5.4.4 Плътност на въздуха

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

5.4.5 Плътност на теглилките

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

5.4.6 Коефициент на обемно термично разширение на материала на калибрираната мярка

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

5.4.7 Отчитане на менискуса

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

5.4.8 Изпарение

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

5.4.9 Повторяемост на измерването

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

5.5. Комбинирана стандартна неопределеност на измерваната величина

В рамките на хипотезата за прилагането на закона за разпределение на неопределеностите, комбинираната стандартна неопределеност на измерваната величина се изразява като:

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

Използвайки уравненията в т. 5.3. и т. 5.4., резултантната комбинирана стандартна неопределеност на измерваната величина е:

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

5.6. Оценка на всички съществуващите ковариации

Уравнение (21) и уравнение (22) не включват никакви ковариантни членове. Когато се идентифицират някакви корелации, те могат да бъдат оценени и включени само ако са значителни.

5.7. Избор на подходящ множител на покритие k

При изчисляване на стандартната неопределеност на измерваната величина чрез комбиниране на всички приноси, приемайки че разпределението на стандартната неопределеност е нормално, нейните степени на свобода v_{eff} , могат да се оценят посредством по формулата на Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_V^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{v_i}} \dots\dots\dots (23)$$

u_V – комбинирана стандартна неопределеност на определяния обем
 u_i – стандартна неопределеност на всеки компонент
 v_i – степени на свобода
 което дава възможност да се пресметне подходящ множител на покритие (k) за ниво на доверителна вероятност 95% (виж GUM, Приложение G).

5.8. Разширена неопределеност

Със стойността на множителя на покритие k и комбинираната стандартна неопределеност на измерваната величина, разширената неопределеност се получава чрез:

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

6. Числови примери

6.1. Измервателен проблем

За да се приложат числови стойности към процедурата за калибриране описана по-горе е калибрирана колба с обем 1000 mL. Данните от калибрирането са обединени в Таблица 1.

Таблица 1 – Обобщени данни от калибриране по гравиметричен метод на 1000 mL колба (средни стойности)

Входна величина, x_i	Стойност на входната величина
Маса	996,9499 g
Температура на водата	20,5 °C
Плътност на водата	0,9981 g/mL
Плътност на въздуха	0,0012 g/mL
Плътност на теглилките	7,96 g/mL
Коефициент на разширение на материала на колбата	$1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$
Отчитане на менискуса	0,036 mL
Повторяемост на измерването	0,011 mL

След анализ на измервателния проблем (6.1) и определяне на обема на колбата съгласно верния математичен модел (уравнение 1), $V_{20} = 999,880$ mL, е необходимо да се определи стандартната неопределеност за всяка входна величина, коефициентите на чувствителност, комбинираната неопределеност, степените на свобода и съответстващият им множител на покритие и накрая разширената неопределеност. Съответните аспекти на този пример както са дискутирани в тази и следващите подточки са обединени в таблица 2.

6.2. Определяне на стандартната неопределеност на всяка входна величина

6.2.1. Маса

Стандартната неопределеност на масата (за двете показания I_L и I_E) получена от стойността на калибриране на везната $U(bal) = 0,007$ g, като се използва множител на покритие 2 и $u(res) = 0,0005$ g за разделителна способност на везната, при правоъгълно разпределение е:

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

Ако се приеме, че корелациите могат да бъдат пренебрегнати и $\delta m = 0$, уравнение 6 може да стане:

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

6.2.2. Температура на водата

Стандартната неопределеност на температурата на водата е получена от стойността на калибрирания термометър $u(ther) = 0,01$ °C, като се използва множител на покритие 2. Ако се приеме, че $\delta t = 0$ и $\Delta t = 0$, уравнение 7 ще стане:

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

6.2.3. Плътност на водата

Стандартната неопределеност на плътността на водата е получена от стойността получена от формулата на Tanaka = 9×10^{-7} g/mL, за която трябва да се използва множител на покритие 2 и също от неопределеността на термометъра със стойност $1,22 \times 10^{-6}$ g/mL, като:

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

6.2.4. Плътност на въздуха

Стандартната неопределеност на плътността на въздуха е получена от стойността формулата на Spieweck's:

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

6.2.5. Плътност на теглилките

Използва се стойността $0,06$ g/mL от сертификата за калибриране на комплекта теглилки, която е свързана с множител 2:

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

6.2.6. Коефициент на обемно термично разширение на материала на калибрираната мярка

Коефициентът на температурно разширение на колбата $\gamma = 1 \times 10^{-5}$ /°C е даден от производителя, с разширена неопределеност 5 % и поради липса на повече обявена информация се приема, че разпределението е правоъгълно. Съответната стандартна неопределеност следователно е:

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

6.2.7. Отчитане на менискуса

Положението на менискуса е определено чрез използване на оптични приспособления и поради тази причина стандартната неопределеност е $0,036$ mL, с правоъгълно разпределение:

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

6.2.8. Изпарение

Измерването на колбата е направено веднага след позициониране на меникуса, доколкото е възможно и следователно грешката и неопределеността от изпарение са пренебрежими.

6.2.9. Повторяемост на измерванията

Следвайки уравнение (10), компонентът на неопределеността от тип А може да се определи чрез:

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

6.3. Коефициент на чувствителност за всяка входна величина

За всяка входна величина, резултатите от пресмятането на коефициента на чувствителност са дадени по-долу като е взето предвид уравнение 11.

6.3.1. Маса

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

6.3.2. Температура на водата

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

6.3.3. Плътност на водата

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

6.3.4. Плътност на въздуха

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

6.3.5. Плътност на теглилките

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

6.3.6. Коефициент на обемно температурно разширение на материала на колбата

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

6.3.7. Отчитане на менискуса

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

6.3.8. Повторяемост на измерванията

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

6.4. Комбинирана стандартна неопределеност на измерваната величина

Комбинираната неопределеност $u(V_{20})$ е пресметната от уравнение 22. След събиране и заместване на отделните членове в това изразяване се получава:

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

6.5. Оценка на съществуващите ковариации

Не съществуват значителни ковариации.

6.6. Избор на подходящ множител на покритие (k)

За пресмятане на множителя на покритие (k), е необходимо да се оценят степените на свобода ν_{eff} , чрез използване на формулата Welch-Satterthwaite:

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

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

$\nu_{eff}(V_{20}) = 221$, което съответства на множител на покритие $k = 2$ за доверителна вероятност приблизително 95 %.

6.7. Разширена неопределеност

Разширената неопределеност се получава от:

$$U = k \times u(V_{20}) = 2 \times 0,024 = 0,048 \text{ mL}$$

Таблица 2. Обобщение на компонентите на стандартната неопределеност

Компонент на стандартната неопределеност $u(x_i)$	Източник на неопределеност	Стойност на стандартната неопределеност $u(x_i)$	$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$	$u_i(V_0) \equiv c_i u(x_i)$ (mL)	Степени на свобода
$u(m)$	Маса	0,0048 g	1,00 mL/g	$4,82 \times 10^{-3}$	203
$u(t)$	Температура на водата	0,005 °C	-1×10^{-2} mL/°C	$5,00 \times 10^{-5}$	50
$u(\rho_w)$	Плътност на водата	$1,30 \times 10^{-6}$ g/mL	-1003 (mL) ² /g	$1,30 \times 10^{-3}$	3492
$u(\rho_A)$	Плътност на въздуха	$2,89 \times 10^{-7}$ g/mL	877 (mL) ² /g	$2,53 \times 10^{-4}$	
$u(\rho_B)$	Плътност на теглилките	0,03 g/mL	$1,87 \times 10^{-2}$ (mL) ² /g	$5,62 \times 10^{-4}$	
$u(\gamma)$	Коефициент на разширение на материала на колбата	$2,89 \times 10^{-7}$ /°C	$-499,9$ mL °C	$1,44 \times 10^{-4}$	
$u(\delta V_{men})$	Отчитане на минискуса	0,021 mL	1	0,021	
$u(\delta V_{rep})$	Повторяемост на измерването	0,011 mL	1	0,011	9
$u_c^2(V_{20}) = \sum u_i^2(V_{20}) = 6,01 \times 10^{-4}$ mL $u_c(V_{20}) = 0,024$ mL $v_{eff}(V_{20}) = 221$					

7. Библиография

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