



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

*Δ/ση Μηχανικών Μεγεθών - Εργαστήριο Ροής & Όγκου*

---

## ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

**Ζωή Α. Μεταξιώτου**  
*Προϊσταμένη Εργαστηρίου Ροής & Όγκου*

**ΤΕΧΝΙΚΗ ΟΔΗΓΙΑ ΜΜ-ΡΟ-01α**  
**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2004**



## ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

*Δ/ση Μηχανικών Μεγεθών - Εργαστήριο Ροής & Όγκου*

---

**Copyright © 2004, ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ**

Η αναπαραγωγή μέρους ή ολόκληρης της τεχνικής οδηγίας αυτής, επιτρέπεται μόνο μετά από γραπτή έγκριση του Ελληνικού Ινστιτούτου Μετρολογίας.



**ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**

	<b>Σελίδα</b>
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b>	<b>4</b>
<b>ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ</b>	<b>5</b>
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
<i>Το πρότυπο ISO / IEC 17025</i>	5
<i>Τι είναι διακρίβωση;</i>	5
<i>Πιστοποιητικά διακρίβωσης</i>	6
<i>Εργαστήρια διακριβώσεων</i>	7
<i>Συχνότητα διακρίβωσης</i>	7
<b>ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ</b>	<b>8</b>
<i>Γυάλινος ογκομετρικός εξοπλισμός</i>	8
<i>Σήμανση γυάλινου ογκομετρικού εξοπλισμού</i>	9
<b>ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ</b>	<b>10</b>
<i>Υλικοτεχνικές απαιτήσεις</i>	10
<i>Μετρητικές ιδιαιτερότητες ογκομετρικών προσδιορισμών</i>	10
<i>Βαρυμετρική (σταθμική) μέθοδος διακρίβωσης</i>	13
<i>Ειδική περίπτωση: Διακρίβωση μικροσιφωνίων</i>	15
<b>ΣΦΑΛΜΑΤΑ &amp; ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ</b>	<b>21</b>
<i>Στατιστικές έννοιες - Ονοματολογία Μετρολογίας</i>	21
<i>Χαρακτηριστικά οργάνων μέτρησης</i>	21
<i>Μετρητική αβεβαιότητα</i>	22
<i>Πηγές αβεβαιοτήτων</i>	23
<i>Τύποι μετρητικών αβεβαιοτήτων</i>	24
<i>Συνδυασμός αβεβαιοτήτων</i>	26
<i>Η χρησιμότητα της μετρητικής αβεβαιότητας</i>	28
<b>ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</b>	<b>30</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>35</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>36</b>



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Τεχνική Οδηγία αφορά αποκλειστικά την διακρίβωση γυάλινου εξοπλισμού ογκομέτρησης βασίζεται δε στις γενικές διαδικασίες που περιγράφονται στο αντίστοιχο διεθνές πρότυπο *International Standard (ISO) 4787, Laboratory glassware – Volumetric glassware – Methods for use and testing of capacity, edition 1984 [3]*. Η εφαρμογή των διαδικασιών διακρίβωσης που περιγράφονται αποσκοπεί:

- 1) στην καθιέρωση ιχνηλασιμότητας στις μετρήσεις όγκου και
- 2) στην εκτίμηση της μετρητικής αβεβαιότητας κατά τη διακρίβωση διατάξεων ογκομέτρησης με επίπεδο εμπιστοσύνης 95% περίπου σύμφωνα με την Οδηγία ΕΑ “*Expression of the Uncertainty in Measurements and Calibration*”[2].

Η εφαρμογή των διαδικασιών διακρίβωσης που περιγράφονται έχουν ως στόχο την κάλυψη της ανάγκης χρηστών διατάξεων ογκομέτρησης να αναπτύξουν ίδιες μεθόδους διακρίβωσης εφαρμόζοντας διαδικασίες οι οποίες διασφαλίζουν τη μετρητική ιχνηλασιμότητα στα αντίστοιχα εθνικά πρότυπα.

Επιπλέον, η παρούσα τεχνική οδηγία, παρά το γεγονός ότι δεν εξαντλεί όλες τις πιθανές περιπτώσεις χρήσης ογκομετρικού εξοπλισμού, παρέχει το γενικό πλαίσιο υλοποίησης διακριβώσεων και αποτελεί ικανό τεχνικό και επιστημονικό υπόβαθρο για την ικανοποίηση συγκεκριμένων απαιτήσεων που τίθενται από το πρότυπο *ISO / IEC 17025* όσον αφορά τη διατήρηση, ορθή χρήση και διακρίβωση ογκομετρικού εξοπλισμού σε αναλυτικά εργαστήρια και εργαστήρια διακριβώσεων.



## ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### **Το πρότυπο ISO / IEC 17025**

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO / IEC 17025, κάθε εργαστήριο θα πρέπει να διασφαλίζει ότι ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται σε διαδικασίες ογκομετρικών προσδιορισμών είναι κατάλληλου τύπου και κατηγορίας έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι αντίστοιχες μετρητικές απαιτήσεις. Όπου η ακρίβεια των ογκομετρικών προσδιορισμών είναι κρίσιμη παράμετρος για την εφαρμογή μιας μεθόδου θα πρέπει ο αντίστοιχος ογκομετρικός εξοπλισμός να φέρει πιστοποιητικό διακρίβωσης το οποίο να διασφαλίζει και την μετρητική ιχνηλασιμότητα στα αντίστοιχα εθνικά ή διεθνή πρότυπα.

#### **Τι είναι η διακρίβωση;**

Η αξιοπιστία των μετρήσεων και των μετρητικών οργάνων είναι μία από τις σημαντικότερες προϋποθέσεις για τη διασφάλιση της ποιότητας των προϊόντων και υπηρεσιών, ενώ η ακρίβεια του μετρητικού εξοπλισμού θα πρέπει να ικανοποιεί το σκοπό για τον οποίο αυτός χρησιμοποιείται.

Η πιο σημαντικές ενέργειες για τη διασφάλιση της ορθότητας των ενδείξεων των μετρητικών οργάνων είναι:

- ⇒ Στη βιομηχανική Μετρολογία: η περιοδική **διακρίβωση** των μετρητικών οργάνων σύμφωνα με το σύστημα ποιότητας που εφαρμόζεται
- ⇒ Στη Νομική Μετρολογία: η περιοδική **επαλήθευση** ή **δοκιμή ελέγχου συμμόρφωσης** των μετρητικών οργάνων με τους κανονισμούς της ισχύουσας νομοθεσίας

Σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας ISO 9000 και ISO / IEC 17025, η ιχνηλασιμότητα του μετρητικού εξοπλισμού στις πρότυπες μονάδες SI θα πρέπει να διασφαλίζεται δια μέσου μιας αδιάσπαστης αλυσίδας μετρητικών συγκρίσεων προκειμένου να μπορεί να περιγραφεί η μετρολογική του συμπεριφορά και ποιότητα.

#### **Διακρίβωση**

( Ορισμός σύμφωνα με το "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology" [1] )



*Είναι το σύνολο των ενεργειών οι οποίες καθιερώνουν, κάτω από αυστηρά ορισμένες συνθήκες, τη σχέση μεταξύ της τιμής ένδειξης ενός μετρητικού οργάνου ή συστήματος ή υλικού αναφοράς και της αντίστοιχης τιμής που υλοποιείται από ένα πρότυπο αναφοράς.*

Το πρότυπο αναφοράς είναι μία διάταξη η οποία υλοποιεί πειραματικά μία βασική μονάδα μέτρησης με βάση τον ορισμό της με τη μικρότερη δυνατή αβεβαιότητα και σαφή συσχετισμό (**ιχνηλασιμότητα**) με δεδομένα πρότυπα διαμέσου αδιάσπαστης αλυσίδας μετρητικών συγκρίσεων.

Αυτό σημαίνει ότι η διακρίβωση δείχνει πώς η συμβατική τιμή ενός υλικού ή η ένδειξη ενός οργάνου σχετίζεται με την "πραγματική τιμή" όπως αυτή υλοποιείται από ένα ιχνηλάσιμο πρότυπο αναφοράς.

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, η διαδικασία της διακρίβωσης δεν συμπεριλαμβάνει υποχρεωτικά ενέργειες ρύθμισης ή συντήρησης του οργάνου υπό διακρίβωση.

### **Πιστοποιητικά διακρίβωσης**

Τα πιστοποιητικά διακρίβωσης δίνουν τη μετρητική απόκλιση (συχνά αναφέρεται ως σφάλμα) της ένδειξης του οργάνου από την αντίστοιχη ένδειξη του προτύπου αναφοράς και την αβεβαιότητα της μέτρησης.

Μόνον αυτός ο συνδυασμός πληροφορίας (απόκλιση και αβεβαιότητα) χαρακτηρίζει την ποιότητα της σχέσης του μετρητικού αποτελέσματος με τις κατάλληλες μονάδες του συστήματος SI. Πρέπει να τονισθεί ότι η τιμή της αβεβαιότητας μαζί με το μετρητικό σφάλμα, που αναφέρονται σε κάθε πιστοποιητικό διακρίβωσης, ισχύουν αυστηρά και μόνο για τις συνθήκες διακρίβωσης.

Τα σημαντικότερα στοιχεία που πρέπει να περιλαμβάνει ένα πιστοποιητικό διακρίβωσης που εκδίδεται από διαπιστευμένο κατά ISO 17025 εργαστήριο είναι:

- Το όνομα του φορέα διαπίστευσης του εργαστηρίου
- Τα στοιχεία του διαπιστευμένου εργαστηρίου που εκδίδει το πιστοποιητικό
- Τον αριθμό του πιστοποιητικού, τις ημερομηνίες εκτέλεσης της διακρίβωσης
- και έκδοσης του πιστοποιητικού
- Την περιγραφή της συσκευής ή του οργάνου που διακριβώνεται
- Τις περιβαλλοντικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η διακρίβωση
- Περιγραφή της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε ή αναφορά των σχετικών προτύπων που ακολουθήθηκαν



- Περιγραφή της ιχνηλασιμότητας των αποτελεσμάτων των μετρήσεων
- Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τις αβεβαιότητες που τα συνοδεύουν

### **Εργαστήρια Διακριβώσεων**

Η διακριβώση οργάνων θα πρέπει να γίνεται από διαπιστευμένα εργαστήρια τα οποία διαθέτουν τεκμηριωμένη ιχνηλασιμότητα. Στην περίπτωση αυτή παρέχονται εγγυήσεις ότι πράγματι υλοποιείται το επίπεδο ακρίβειας που το εργαστήριο υποστηρίζει ότι διαθέτει. Επιπλέον, το γεγονός ότι ένα εργαστήριο είναι διαπιστευμένο δεν αποτελεί εγγύηση ότι καλύπτει το εύρος μετρήσεων που ενδιαφέρει τον πελάτη με την απαιτούμενη ακρίβεια.

Τέλος πρέπει να τονισθεί ότι η ιχνηλασιμότητα από μόνη της δεν διασφαλίζει την απαιτούμενη ακρίβεια. Η ιχνηλασιμότητα των μετρήσεων είναι σχετικά εύκολο να διασφαλισθεί αλλά ο αριθμός των ενδιάμεσων μετρητικών κρίκων προκειμένου να διασφαλισθεί η ιχνηλασιμότητα σε Εθνικά Μετρολογικά Ινστιτούτα έχει επίσης σημασία. Τα εργαστήρια διακριβώσεων προκειμένου να θεωρούνται αξιόπιστα θα πρέπει να είναι σε θέση να παρουσιάσουν λεπτομερείς αναλύσεις αβεβαιότητας οι οποίες θα τεκμηριώνουν τους ισχυρισμούς τους όσον αφορά την ιχνηλασιμότητά τους και την ολική αβεβαιότητα των μετρήσεων που εκπονούν.

### **Συχνότητα Διακριβώσης**

Η χωρητικότητα ογκομετρικών δοχείων μπορεί να τροποποιηθεί κατά τη χρήση τους. Ειδικότερα, όπου η μετρητική διαδικασία απαιτεί χρήση εξοπλισμού κατηγορίας A (Class A) θα πρέπει ο εξοπλισμός να διακριβώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το εύρος των διαστήματος επαναδιακριβώσης εξαρτάται από το βαθμό και τη χρήση του εξοπλισμού και θα πρέπει να καθορίζεται πειραματικά έτσι ώστε η επαναδιακριβώση να διενεργείται πριν ο εξοπλισμός αποτύχει να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις ακρίβειας. Σε κάθε περίπτωση το αρχικό διάστημα επαναδιακριβώσης δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το ένα (1) έτος.



## ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

### 1. Γυάλινος Ογκομετρικός Εξοπλισμός

Τα κύρια είδη γυάλινου ογκομετρικού εξοπλισμού που συναντώνται σε αναλυτικά εργαστήρια και εργαστήρια διακριβώσεων είναι:

- Ογκομετρικές φιάλες (one-mark volumetric flasks)
- Προχοϊδες (burettes)
- Σιφώνια (pipettes)
- Ογκομετρικοί κύλινδροι (graduated measuring cylinders)

Ο παραπάνω εξοπλισμός χρησιμοποιείται είτε για να περιέχει, (*to contain*), είτε για να μεταφέρει, (*to deliver*), τον αναγραφόμενο όγκο. Κάθε τύπος μπορεί επιπλέον να διακρίνεται σε επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με το εάν αναφέρεται σε διακεκριμένη τιμή όγκου ή σε πολλαπλές τιμές όγκου (*one-mark* ή *multi-mark*).

Όλα τα παραπάνω είδη ογκομετρικού εξοπλισμού (με εξαίρεση τους ογκομετρικούς κυλίνδρους) διατίθενται στο εμπόριο σε δύο κατηγορίες οι οποίες αναφέρονται ως Class A και Class B. Ο διαχωρισμός στις δύο αυτές κατηγορίες βασίζεται στο μέγιστο επιτρεπτό σφάλμα (*tolerance limit*) της αναγραφόμενης ονομαστικής τιμής του όγκου του αντίστοιχου εξοπλισμού. Για μία τιμή όγκου τα όρια σφάλματος για την Class B είναι συνήθως διπλάσια των αντίστοιχων ορίων της Class A. Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των δύο παραπάνω κατηγοριών για ογκομετρικές φιάλες διαφόρων χωρητικότητας.

**Πίνακας 1**

Χωρητικότητα	Μέγιστο επιτρεπτό σφάλμα	
	Class A (ml)	Class B (ml)
1	± 0,025	± 0,050
2	± 0,025	± 0,050
5	± 0,025	± 0,050
10	± 0,025	± 0,050
20	± 0,040	± 0,080
25	± 0,040	± 0,080
50	± 0,060	± 0,120
100	± 0,100	± 0,200
200	± 0,150	± 0,300
250	± 0,150	± 0,300
500	± 0,250	± 0,500
1000	± 0,400	± 0,800
2000	± 0,600	± 1,200
5000	± 1,200	± 2,400





## 2. Σήμανση Γυάλινου Ογκομετρικού Εξοπλισμού

Ο γυάλινος ογκομετρικός εξοπλισμός που διατίθεται στο εμπόριο θα πρέπει να φέρει κατάλληλη σήμανση για διάφορα τεχνικά ή / και μετρολογικά χαρακτηριστικά του σύμφωνα με τα ισχύοντα πρότυπα. Συγκεκριμένα θα πρέπει να φέρει τις εξής ενδείξεις:

- **Ανοχή (tolerance):** Class A ή Class B
- **Χωρητικότητα:** δηλώνεται με την ένδειξη "ml", "mL" ή "cm<sup>3</sup>" ως μονάδα όγκου
- **Θερμοκρασία αναφοράς ή διακρίβωσης (reference temperature):** συνήθως 20 ° C (27 ° C για τροπικές χώρες)
- **Αριθμός σειράς:** όλος ο εξοπλισμός κατηγορίας Class A θα πρέπει να φέρει μόνιμη σήμανση όπως επίσης εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιείται στα πλαίσια της νομικής μετρολογίας.
- **Χρόνος εκροής (delivery time / time of flow)**
- Σιφώνια πολλαπλής ένδειξης τύπου "blow-out" θα πρέπει να φέρουν ένα λευκό δακτύλιο χαραγμένο στην επιφάνειά τους και την ένδειξη "blow-out".
- **Άλλες ενδείξεις** όπως έγχρωμη κωδικοποίηση για τα σιφώνια, το όνομα του κατασκευαστή, την ένδειξη "Ex" (ή In) σε όλα τα σκεύη τα οποία έχουν ρυθμιστεί να μεταφέρουν (ή να περιέχουν) τον αναγραφόμενο όγκο.



## ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

### 1. Υλικοτεχνικές Απαιτήσεις

Η διακρίβωση της χωρητικότητας ογκομετρικού εξοπλισμού θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με μια κατάλληλη και πλήρως τεκμηριωμένη διαδικασία. Επιπλέον, η διακρίβωση γυάλινου ογκομετρικού εξοπλισμού είναι μια εξειδικευμένη διαδικασία και θα πρέπει να διενεργείται αποκλειστικά και μόνο από έμπειρο και εκπαιδευμένο προσωπικό. Για το λόγο αυτό μεμονωμένες ανάγκες διακρίβωσης τέτοιου εξοπλισμού θα πρέπει να ανατίθενται σε διαπιστευμένα εργαστήρια διακριβώσεων ή σε εθνικό φορέα μετρολογίας.

Η χωρητικότητα ενός ογκομετρικού δοχείου ή σκεύους προσδιορίζεται βαρυμετρικά (σταθμικά) χρησιμοποιώντας νερό το οποίο πληροί τις προδιαγραφές του προτύπου BS EN ISO 3696.

Πριν την έναρξη της διακρίβωσης απαιτείται να γίνει σχολαστικός καθαρισμός του σκεύους ακολουθώντας ενδειγμένες μεθόδους καθαρισμού.

Η ποσότητα του νερού που περιέχει ή μεταφέρει ένα δοχείο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ζυγίζεται και προσδιορίζεται ο αντίστοιχος όγκος σε  $\text{cm}^3$  στην θερμοκρασία και πίεση αναφοράς. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιούνται κατάλληλοι πίνακες με δεδομένα πυκνότητας του νερού.

Ο ζυγός που θα χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό θα πρέπει να διαθέτει τα κατάλληλα μετρολογικά χαρακτηριστικά (π.χ. ευαισθησία) και να είναι διακριβωμένος σύμφωνα με εγκεκριμένη μέθοδο και με πρότυπα βάρη τα οποία έχουν ιχνηλασιμότητα στα αντίστοιχα εθνικά πρότυπα.

Επιπλέον του ζυγού απαιτείται και συμπληρωματικός εξοπλισμός για την καταγραφή των περιβαλλοντικών συνθηκών ο οποίος περιλαμβάνει θερμομέτρο κατάλληλης διακριτικής ικανότητας για την μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού στο ογκομετρικό δοχείο, βαρόμετρο για την μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμο-υγρασιόμετρο για την καταγραφή της θερμοκρασίας και υγρασίας του περιβάλλοντος χώρου. Όλος ο παραπάνω εξοπλισμός θα πρέπει να διαθέτει πιστοποιητικό διακρίβωσης σε ισχύ.

### 2. Μετρητικές Ιδιαιτερότητες των Ογκομετρικών Προσδιορισμών

#### **Θερμοκρασία**

Η ορθή διακρίβωση και μετέπειτα χρήση ενός ογκομετρικού σκεύους εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία. Ο γυάλινος ογκομετρικός εξοπλισμός διακριβώνεται συνήθως στους  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Τα σφάλματα που μπορούν να προκύψουν, ωστόσο, από τη χρήση ογκομετρικών διαλυμάτων σε θερμοκρασίες διαφορετικές από τη θερμοκρασία διακρίβωσης μπορεί να είναι σημαντικά παρά το γεγονός ότι



η θερμική διαστολή του γυάλινου δοχείου από μόνη της είναι, στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος, αμελητέα.

Ο ρόλος της θερμοκρασίας γίνεται σαφής με τα ακόλουθα δύο παραδείγματα:

### Παράδειγμα 1

Ογκομετρική φιάλη από soda lime glass έχει συντελεστή κυβικής διαστολής  $3 \times 10^{-5}$  ( $1^\circ \text{C}$ ). Το σχετικό σφάλμα που προκύπτει εάν η φιάλη αυτή χρησιμοποιηθεί στους  $27^\circ \text{C}$  αντί στους  $20^\circ \text{C}$  είναι ίσο προς  $3 \times 10^{-5} \times 7 = 0,02\%$ .

### Παράδειγμα 2

Ένα υδατικό διάλυμα το οποίο στους  $20^\circ \text{C}$  καταλαμβάνει όγκο  $100 \text{ cm}^3$ , θα έχει όγκο  $99.9 \text{ cm}^3$  στους  $13^\circ \text{C}$  ενώ στους  $25^\circ \text{C}$  θα καταλαμβάνει όγκο ίσο προς  $100.1 \text{ cm}^3$ . Αυτό σημαίνει ότι σε θερμοκρασίες κάτω από τους  $13^\circ \text{C}$  και πάνω από τους  $25^\circ \text{C}$  ο όγκος του διαλύματος υπερβαίνει της ανοχής της κατηγορίας Class A (βλέπε Πίνακα 1). Στον Πίνακα 2 δίνονται τα θερμοκρασιακά εύροι εντός των οποίων πληρούνται οι απαιτήσεις της κατηγορίας Class A όσον αφορά τις ανοχές για διάφορες χωρητικότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η χωρητικότητα του ογκομετρικού δοχείου τόσο μικρότερο είναι το θερμοκρασιακό εύρος εντός του οποίου ικανοποιούνται οι αντίστοιχες ανοχές.

### Πίνακας 2

Όγκος (ml)	Θερμοκρασία ( $^\circ \text{C}$ )
10	<31
50	10-26
100	13-25
250	16-23
1000	17-22

### **Καθαρισμός<sup>1</sup>**

Η παρουσία ρύπανσης στην επιφάνεια ενός ογκομετρικού δοχείου το οποίο πρόκειται να διακριβωθεί μπορεί να επηρεάσει κατά δύο τρόπους την επικείμενη διακρίβωση:

- *Παραμόρφωση μηνίσκου:* Ένας μηνίσκος με κακή διαμόρφωση προκαλεί δυσκολία στην ανάγνωσή του με αποτέλεσμα την εισαγωγή περαιτέρω σφαλμάτων στον προσδιορισμό του όγκου.

<sup>1</sup> J. K. Taylor, H. V. Oppermann, "Handbook of the Quality Assurance of Metrological Measurements", GMP No. 7, NBS, Gaithersburg, MD 20899, 1989.



- **Ανομοιογενής υμένας:** Στην περίπτωση αυτή προκύπτει το πρόβλημα της μη επαναλήψιμης μεταφοράς του περιεχόμενου όγκου γεγονός που συνεισφέρει όπως και παραπάνω στην αύξηση του μετρητικού σφάλματος.

Για τους παραπάνω λόγους πριν τη διακρίβωση γυάλινου εξοπλισμού ογκομέτρησης θα πρέπει να γίνεται σχολαστικός καθαρισμός του εξοπλισμού με μία από τις παρακάτω μεθόδους:

1. **Χρήση χρωμοθειϊκού οξέος:** Το σκεύος γεμίζεται με διάλυμα και αφήνεται για αρκετές ώρες. Στη συνέχεια ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό τουλάχιστον έξι (6) φορές. Η παρασκευή του διαλύματος γίνεται ως εξής:

- Διαλύουμε 60-65 g διχρωμικού νατρίου ή διχρωμικού καλίου σε 30-35 ml νερό με θέρμανση.
- Αφήνουμε το μίγμα να κρυώσει
- Προσθέτουμε αργά πυκνό διάλυμα θειϊκού οξέος έως την ποσότητα του ενός (1) λίτρου.

#### **ΣΗΜΕΙΩΣΗ:**

**Απαιτείται μεγάλη προσοχή στο χειρισμό των παραπάνω διαλυμάτων!!!**

2. **Χρήση ειδικού απορρυπαντικού:** Το σκεύος καθαρίζεται με ζεστό διάλυμα 1% - 2% του καθαριστικού με χρήση βούρτσας εάν αυτό κρίνεται απαραίτητο και μετά ξεπλένεται επαρκώς με αποσταγμένο νερό. Το απορρυπαντικό δεν θα πρέπει να περιέχει φωσφορικά.

3. **Χρήση ατμίζοντος θειϊκού οξέος (εξαιρετικά επικίνδυνο υλικό!!!).** Το παραπάνω υλικό είναι ένα εξαιρετικό μέσο καθαρισμού. Συνήθως ο καθαρισμός μπορεί να γίνει με μικρή ποσότητα του οξέος και περιστρέφοντας το σκεύος έτσι ώστε το οξύ να έρθει σε επαφή με όλη την επιφάνειά του. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πολύ καλό ξέπλυμα με αποσταγμένο νερό.

Εάν το σκεύος θα πρέπει να στεγνώσει μετά τον καθαρισμό, όπως απαιτείται στον προσδιορισμό του περιεχόμενου όγκου για παράδειγμα, θα πρέπει να χρησιμοποιείται ακετόνη ακολουθούμενη από αιθυλική αλκοόλη. Το στέγνωμα του σκεύους μπορεί να επιταχυνθεί με χρήση καθαρού, ξηρού πεπιεσμένου αέρα ή με αναρρόφηση του αέρα μέσα από το σκεύος.

#### **Καλή Εργαστηριακή Πρακτική (Good Laboratory Practice)**

Η ορθή διακρίβωση και χρήση γυάλινου ογκομετρικού εξοπλισμού προϋποθέτει εκτός από την εφαρμογή των παραπάνω μέτρων και την εφαρμογή

συγκεκριμένων κανόνων καλής εργαστηριακής πρακτικής (GLP) μεταξύ των οποίων αναφέρονται ειδικότερα οι εξής:

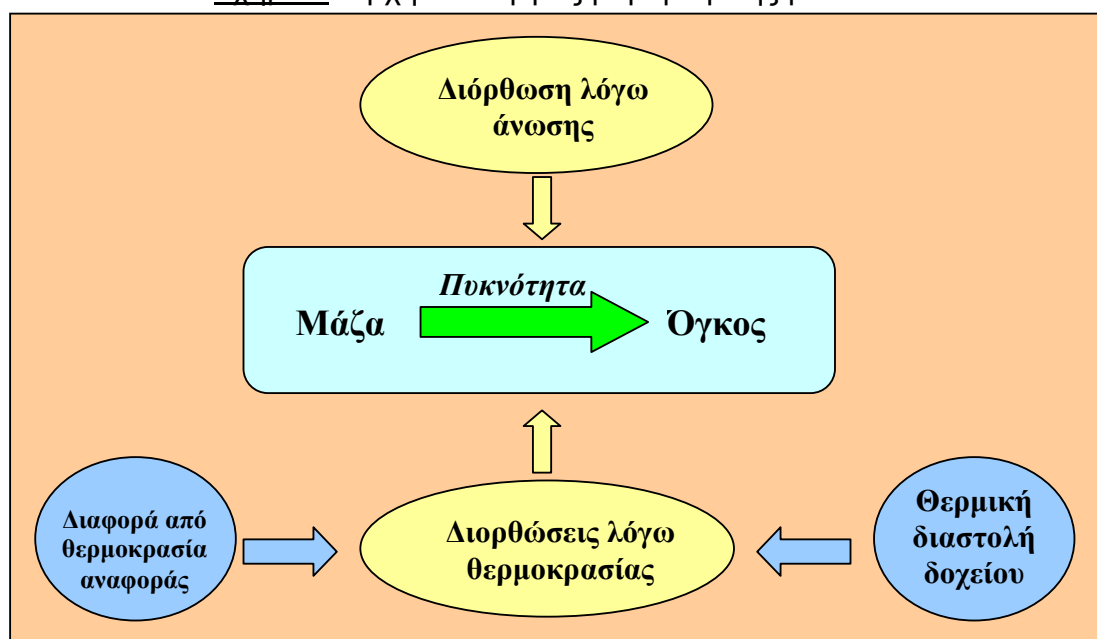
- Ο μεταφερόμενος όγκος με χρήση προχοϊδων και σιφωνίων θα πρέπει να είναι τουλάχιστον το 50% της χωρητικότητας του παραπάνω εξοπλισμού.
- Η διακρίβωση προχοϊδων, σιφωνίων και ογκομετρικών κυλίνδρων θα πρέπει να γίνεται σε πολλαπλά σημεία και όχι μόνο στο μέγιστο της χωρητικότητάς τους.
- Η ανάγνωση των ενδείξεων καλό θα είναι να γίνεται με τη βοήθεια οπτικών μέσων.

### 3. Βαρυμετρική ( Σταθμική) Μέθοδος Διακρίβωσης

#### Αρχή της μεθόδου

Η βαρυμετρική μέθοδος διακρίβωσης ογκομετρικού εξοπλισμού βασίζεται στον προσδιορισμό της μάζας του νερού που περιέχεται ή μεταφέρεται από τον συγκεκριμένο εξοπλισμό και την μετατροπή, στη συνέχεια, της μάζας αυτής σε όγκο δια μέσου της πυκνότητας. Κατά την μετατροπή αυτή, ωστόσο, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη η επίδραση της άνωσης του αέρα κατά τη ζύγιση καθώς επίσης και τυχόν αποκλίσεις της θερμοκρασίας μέτρησης από τη θερμοκρασία αναφοράς. Η παραπάνω αρχή περιγράφεται στο Σχήμα 1.

Σχήμα 1. Αρχή λειτουργίας βαρυμετρικής μεθόδου





### **Μετρητική διαδικασία**

Πειραματικά η διαδικασία που ακολουθείται συνοψίζεται στα εξής στάδια:

1. Ζύγιση του άδειου ογκομετρικού δοχείου και καταγραφή του ζυγιστικού αποτελέσματος.
2. Πλήρωση του ογκομετρικού δοχείου με νερό απαλλαγμένο από φυσαλλίδες αέρα.
3. Ζύγιση του γεμάτου ογκομετρικού δοχείου και καταγραφή του ζυγιστικού αποτελέσματος.
4. Καταγραφή των περιβαλλοντικών ή άλλων παραμέτρων.
5. Επανάληψη των βημάτων 1-4 N φορές.

Η παραπάνω διαδικασία είναι γενικευμένη και ανάλογα με τον τύπο και την κατηγορία της ογκομετρικής διάταξης μπορεί να απαιτηθούν επιπλέον βήματα όπως για παράδειγμα καθαρισμός του ογκομετρικού μεταξύ διαδοχικών επαναλήψεων για την περίπτωση προσδιορισμού του περιεχόμενου όγκου ή καθαρισμός του δοχείου συλλογής για την περίπτωση προχοϊδας ή σιφώνιου. Επίσης, ανάλογα με τη διαθέσιμη εργαστηριακή υποδομή μπορεί το ζυγιστικό αποτέλεσμα να προκύπτει άμεσα από την ένδειξη του ζυγού ή να εφαρμόζεται ένα περισσότερο περίπλοκο αλλά μεγαλύτερης ακρίβειας ζυγιστικό σχήμα με τη χρήση προτύπων βαρών όπως αυτό που περιγράφεται στο Παράρτημα Ι.

### **Υπολογισμοί**

Η αρχή του βαρυμετρικού προσδιορισμού του όγκου υλοποιείται μαθηματικά με την εξίσωση (15) του Παραδείγματος Εργασίας που παρατίθεται στη συνέχεια της παρούσας οδηγίας. Η παραπάνω εξίσωση εφαρμόζεται για τον υπολογισμό του όγκου του υπό διακρίβωση δοχείου σε κάθε μία από τις N επαναλήψεις ενώ η τελική εκτιμώμενη τιμή του όγκου προκύπτει από τον μέσο όρο των N μεμονωμένων τιμών. Το συνολικό πρωτόκολλο καταγραφής και επεξεργασίας των δεδομένων έχει συνήθως τη μορφή ενός υπολογιστικού φύλλου όπως αυτό που επισυνάπτεται στο Παράρτημα Ι.

#### 4. Ειδική περίπτωση: Διακρίβωση μικροσιφώνιων

Τα μικροσιφώνια αποτελούν μια ειδική κατηγορία ογκομετρικού εξοπλισμού όσον αφορά τη διαδικασία διακρίβωσής τους εξαιτίας του πολύ μικρού όγκου που μεταφέρουν. Η διακρίβωση των μικροσιφώνιων γίνεται σύμφωνα με τις βασικές αρχές της βαρυμετρικής μεθόδου, παρουσιάζει ωστόσο διαφορετικές απαιτήσεις όσον αφορά τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τον εξοπλισμό αλλά και τις απαιτούμενες διορθώσεις.

Αντικείμενο της διακρίβωσης μικροσιφώνιων είναι ο προσδιορισμός και η επαλήθευση της ογκομετρικής τους ακρίβειας και επαναληψιμότητας όπως αυτές καθορίζονται από τις προδιαγραφές του κατασκευαστή.

##### **Ακρίβεια (accuracy)**

Η προκαθορισμένη από το κατασκευαστή ακρίβεια (*accuracy*) του μικροσιφώνιου είναι ένα ποιοτικό χαρακτηριστικό του, εκφράζει το όριο του συστηματικού σφάλματος του οργάνου και ποσοτικά εκφράζεται ως η διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής του όγκου που προκύπτει από πειραματικές μετρήσεις και της «πραγματικής τιμής» του όγκου του οργάνου.

Η ακρίβεια μπορεί να εκτιμηθεί ως ποσοστό της ονομαστικής τιμής του όγκου του μικροσιφώνιου ως εξής:

$$E = \frac{\bar{V} - V_o}{V_o} \times 100 \quad (1)$$

όπου:

E: ακρίβεια

$V_o$ : ονομαστική τιμή

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i$$

$V_i$ : μεμονωμένη μέτρηση όγκου

n: συνολικός αριθμός μετρήσεων

##### **Επαναληψιμότητα (repeatability)**

Η προκαθορισμένη από τον κατασκευαστή επαναληψιμότητα (συνήθως αναφέρεται ως *precision*) εκφράζει το όριο του τυχαίου σφάλματος του οργάνου και αναφέρεται στη διασπορά  $n$  μετρήσεων όγκου γύρω από τη μέση τιμή τους. Ποσοτικά, η διασπορά αυτή εκφράζεται με την τυπική απόκλιση των τιμών που προκύπτουν για συγκεκριμένη ρύθμιση τιμής όγκου κάτω από όμοιες συνθήκες μέτρησης.



Η τυπική απόκλιση μπορεί να εκτιμηθεί ως εξής:

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

όπου:

V: μέση τιμή όγκου

V<sub>i</sub>: μεμονωμένη μέτρηση όγκου

n: συνολικός αριθμός μετρήσεων (κατ' ελάχιστο 10)

### **Περιβαλλοντικές απαιτήσεις**

- Η θερμοκρασία θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ  $21.5 \pm 1.5$  °C
- Η μέση βαρομετρική πίεση του εργαστηριακού χώρου θα πρέπει να είναι  $1013 \pm 25$  mbar
- Η σχετική υγρασία θα πρέπει να διατηρείται μεταξύ 45 – 75% προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός εξάτμισης και να ελέγχεται η δημιουργία ηλεκτροστατικών φορτίων.

### **Υλικοτεχνικές απαιτήσεις**

- **Διακριβωμένο θερμόμετρο**  
Θα πρέπει να διαθέτει αναγνωσιμότητα 0.1 °C και χρησιμοποιείται για την μέτρηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και του νερού στην αρχή και στο τέλος της σειράς των μετρήσεων.
- **Υγρασιόμετρο**  
Διακριβωμένο υγρασιόμετρο για την καταγραφή της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντα χώρου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.
- **Διακριβωμένο βαρόμετρο**
- **Απεσταγμένο νερό**  
Το νερό που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να είναι φρέσκο, απεσταγμένο και απαλλαγμένο από τυχόν διαλυμένο αέρα σύμφωνα με το πρότυπο BS EN ISO 3696.





• **Ζυγοί**

Απαιτούνται ζυγοί οι οποίοι ικανοποιούν ή και υπερληρούν τις παρακάτω προδιαγραφές:

Όγκος δοκιμής (μl)	Ευαισθησία (mg)	Τυπική απόκλιση (mg)	Class OIML
0.1 - 20	0.001	0.002	E2
21 - 200	0.01	0.02	E2
201 - 10000	0.1	0.2	E2

**Υπολογισμοί**

Κατά τη μετατροπή της μάζας σε όγκο, αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η βαρυμετρική μέθοδος διακρίβωσης ογκομετρικού εξοπλισμού, πρέπει, στην περίπτωση των μικροσιφωνίων, να ληφθεί υπόψη η πυκνότητα του υγρού καθώς επίσης και η εξάτμιση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια των μετρητικού κύκλου. Για κάθε μέτρηση ο αντίστοιχος όγκος,  $V_i$ , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$V_i = (W_i + \bar{e})Z \quad (3),$$

όπου:

$W_i$ : η ένδειξη του ζυγού

$e$ : η μέση απώλεια βάρους λόγω εξάτμισης κατά τη διάρκεια της μέτρησης

$Z$ : παράγοντας μετατροπής που λαμβάνει υπόψη την επίδραση της άνωσης στις τρέχουσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

**Σημείωση:** Ο παράγοντας εξάτμισης,  $e$ , μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος για όγκους μεγαλύτερους από 20 μl

**Εκτίμηση του διορθωτικού παράγοντα Z**

Ο παράγοντας Z δεν ισούται απλά με την πυκνότητα του νερού στις τρέχουσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αλλά λαμβάνει υπόψη του την άνωση που υφίσταται το νερό αλλά και τα πρότυπα βάρη που χρησιμοποιούνται λόγω ζύγισης σε περιβάλλον αέρα. Οι τιμές του παράγοντα Z δίνονται στον Πίνακα 3 ως συνάρτηση των περιβαλλοντικών συνθηκών.



## ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

*Δ/ση Μηχανικών Μεγεθών - Εργαστήριο Ροής & Όγκου*

**Πίνακας 3.** Τιμές διορθωτικού παράγοντα Z ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Temperature °C	Air Pressure (mbar)					
	800	853	907	960	1013	1067
15	1.0018	1.0018	1.0019	1.0019	1.0020	1.0020
15.5	1.0018	1.0019	1.0019	1.0020	1.0020	1.0021
16	1.0019	1.0020	1.0020	1.0021	1.0021	1.0022
16.5	1.0020	1.0020	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023
17	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023
17.5	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0024	1.0024
18	1.0022	1.0023	1.0024	1.0024	1.0025	1.0025
18.5	1.0023	1.0024	1.0025	1.0025	1.0026	1.0026
19	1.0024	1.0025	1.0025	1.0026	1.0027	1.0027
19.5	1.0025	1.0026	1.0026	1.0027	1.0028	1.0028
20	1.0026	1.0027	1.0027	1.0028	1.0029	1.0029
20.5	1.0027	1.0028	1.0028	1.0029	1.0030	1.0030
21	1.0028	1.0029	1.0030	1.0030	1.0031	1.0031
21.5	1.0030	1.0030	1.0031	1.0031	1.0032	1.0032
22	1.0031	1.0031	1.0032	1.0032	1.0033	1.0033
22.5	1.0032	1.0032	1.0033	1.0033	1.0034	1.0035
23	1.0033	1.0033	1.0034	1.0035	1.0035	1.0036
23.5	1.0034	1.0035	1.0035	1.0036	1.0036	1.0037
24	1.0035	1.0036	1.0036	1.0037	1.0038	1.0038
24.5	1.0037	1.0037	1.0038	1.0038	1.0039	1.0039
25	1.0038	1.0038	1.0039	1.0039	1.0040	1.0041
25.5	1.0039	1.0040	1.0040	1.0041	1.0041	1.0042



26	1.0040	1.0041	1.0042	1.0042	1.0043	1.0043
26.5	1.0042	1.0042	1.0043	1.0043	1.0044	1.0045
27	1.0043	1.0044	1.0044	1.0045	1.0045	1.0046
27.5	1.0044	1.0045	1.0046	1.0046	1.0047	1.0047
28	1.0046	1.0046	1.0047	1.0048	1.0048	1.0049
28.5	1.0047	1.0048	1.0048	1.0049	1.0050	1.0050
29	1.0049	1.0049	1.0050	1.0050	1.0051	1.0052
29.5	1.0050	1.0051	1.0051	1.0052	1.0052	1.0053
30	1.0052	1.0052	1.0053	1.0053	1.0054	1.0055

### **Εκτίμηση των απωλειών λόγω εξάτμισης, $e$**

Η εξάτμιση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της διακρίβωσης εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και τη χρονική διάρκεια του μετρητικού κύκλου μπορεί δε να έχει μετρήσιμη επίδραση σε διακριβώσεις σιφωνίων μικρού όγκου. Οι απώλειες λόγω εξάτμισης εκτιμώνται πραγματοποιώντας μια σειρά τεσσάρων μετρητικών ζυγιστικών κύκλων προσομοίωσης και υπολογίζοντας τη μέση απώλεια βάρους, σε mg, ανά ζυγιστικό κύκλο. Κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου προσομοίωσης δεν προστίθεται το νερό στο ζυγιστικό δοχείο αλλά μεταφέρεται σε ένα πρόχειρο δοχείο συλλογής.

Η μέση απώλεια βάρους λόγω εξάτμισης προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\bar{e} = \frac{1}{4}(e_1 + e_2 + e_3 + e_4) \quad (4)$$

### **Μετρητική διαδικασία διακρίβωσης μικροσιφωνίων**

Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να προσδιορισθούν τα μετρητικά χαρακτηριστικά μικροσιφωνίων και η συμμόρφωσή τους προς τις προδιαγραφές του κατασκευαστή συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

1. Μικρή ποσότητα απεσταγμένου νερού τοποθετείται στο ζυγιστικό δοχείο (π.χ. κατάλληλου μεγέθους ποτήρι ζέσεως) και αυτό τοποθετείται στο ζυγό.



2. Προσαρμόζεται το ακροφύσιο μια χρήσεως στο στόμιο του σιφώνιου.
3. Εάν το σιφώνιο είναι ρυθμιζόμενου όγκου, γίνεται η ρύθμιση στην επιθυμητή τιμή. Κατά κανόνα ο έλεγχος γίνεται, στην περίπτωση αυτή, στη μέγιστη και στην ελάχιστη τιμή όγκου.
4. Το ακροφύσιο ξεπλένεται όπως γίνεται κατά τη διάρκεια μιας κανονικής μέτρησης.
5. Καταγράφονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση και σχετική υγρασία) και η θερμοκρασία του νερού.
6. Μηδενίζεται ο ζυγός.
7. Μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη του ζυγού λαμβάνεται δείγμα νερού με το σιφώνιο.
8. Αφαιρείται το ζυγιστικό δοχείο από το ζυγό, μεταφέρεται σ' αυτό το δείγμα, επανατοποθετείται στο ζυγό και κλείνει το κάλυμα του ζυγού.
9. Μόλις σταθεροποιηθεί ο ζυγός λαμβάνεται η ένδειξη  $W_i$ .
10. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 6 έως 9 όσες φορές απαιτούνται από τη μετρητική διαδικασία.
11. Για όγκους μικρότερους ή ίσους προς 20 ml οι απώλειες λόγω εξάτμισης εκτιμούνται επαναλαμβάνοντας τα βήματα 6 έως 8 όπως ακριβώς κατά την ζύγιση ενός δείγματος αλλά χωρίς αυτό να προστίθεται πραγματικά στο δοχείο ζύγισης. Καταγράφεται η ένδειξη  $e_i$  και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τέσσερις (4) φορές.
12. Καταγράφονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση και σχετική υγρασία) και ελέγχεται ότι οι τιμές είναι εντός των συνιστώμενων ορίων.
13. Προσδιορίζεται ο διορθωτικός παράγοντας  $Z$  από τον Πίνακα 3 χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή θερμοκρασίας και πίεσης από τις τιμές που καταγράφηκαν στην αρχή και το τέλος του μετρητικού κύκλου.
14. Προσδιορίζονται η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα του οργάνου και συγκρίνονται με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή.

Επειδή η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα έχουν άμεση επίπτωση στην ποιότητα των αναλυτικών αποτελεσμάτων είναι καθοριστικής σημασίας να ελέγχεται περιοδικά κατά πόσο η συμπεριφορά ενός σιφώνιου συμφωνεί με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή.



## **ΣΦΑΛΜΑΤΑ & ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**

### **Στατιστικές Έννοιες - Ονοματολογία Μετρολογίας**

Κρίνεται σκόπιμο να δοθούν αρχικά οι ορισμοί βασικών μετρολογικών χαρακτηριστικών των μετρητικών οργάνων οι οποίοι είναι απαραίτητοι για την κατανόηση των αβεβαιοτήτων και του τρόπου υπολογισμού τους που θα περιγραφεί στη συνέχεια.

### **Χαρακτηριστικά Οργάνων Μέτρησης**

#### ***Ακρίβεια (accuracy)***

Η ακρίβεια ενός οργάνου ή μιας μέτρησης είναι ένα ποιοτικό στοιχείο το οποίο εκφράζει την απόκλιση της ένδειξης ή της μετρούμενης τιμής από την «αληθινή τιμή» ή από την συμβατική τιμή του μεγέθους. Επισημαίνεται ότι στην μετρολογία η έννοια της ακρίβειας δεν θα πρέπει με κανέναν τρόπο να συγχέεται με τους αγγλικούς όρους «Precision» και «Resolution».

#### ***Επαναληψιμότητα (repeatability)***

Η επαναληψιμότητα ενός οργάνου εκφράζεται με την συνάφεια που παρουσιάζουν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου μεγέθους, όταν αυτές ικανοποιούν τις ακόλουθες συνθήκες:

- Ίδια μέθοδος μέτρησης
- Ίδιος παρατηρητής
- Ίδια μετρητική συσκευή
- Ίδια τοποθεσία
- Ίδιες συνθήκες χρήσης
- Οι επαναλήψεις πραγματοποιούνται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα.

#### ***Αναπαραγωγισιμότητα (reproducibility)***

Η αναπαραγωγισιμότητα ενός οργάνου εκφράζεται με την συνάφεια που παρουσιάζουν μετρήσεις του ίδιου μεγέθους, όταν κατά την πραγματοποίησή τους μεταβάλλονται κάποιες από τις ακόλουθες συνθήκες:

- Η μέθοδος μέτρησης
- Ο παρατηρητής
- Η μετρητική συσκευή
- Η τοποθεσία
- Οι συνθήκες χρήσης

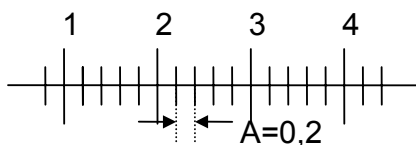
- Ο χρόνος

**Ευαισθησία (sensitivity)**

Ευαισθησία  $E$  είναι η μεταβολή στην απόκριση μια μετρητικής συσκευής σε σχέση με την αντίστοιχη μεταβολή του ερεθίσματος.

**Διακριτική ικανότητα (resolution)**

Η διακριτική ικανότητα είναι μια ποσοτική έκφραση της ικανότητας μιας μετρητικής συσκευής να διαχωρίζει δυο πολύ κοντινές τιμές της μετρούμενης ποσότητας.



Σχήμα 2. Η διακριτική ικανότητα ενός κανόνα

**Υστέρηση (hysteresis)**

Η υστέρηση  $Y$  είναι η ιδιότητα μιας μετρητικής συσκευής σύμφωνα με την οποία η απόκρισή της σε ένα συγκεκριμένο ερέθισμα εξαρτάται από την ακολουθία των προηγούμενων ερεθισμάτων.

**Ολίσθηση (long-term drift)**

Η αργή μεταβολή με το χρόνο των μετρολογικών χαρακτηριστικών μιας μετρητικής συσκευής.

**Μετρητική αβεβαιότητα (Measurement Uncertainty)**

Η έκφραση ενός μετρητικού αποτελέσματος από μόνη της δεν είναι αρκετή εκτός και αν συνοδεύεται από μία δήλωση που αφορά την αβεβαιότητα του μετρητικού αποτελέσματος.

*Η αβεβαιότητα του αποτελέσματος μιας μέτρησης είναι μία παράμετρος η οποία χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών οι οποίες θα μπορούσαν λογικά να αποδοθούν στο μετρούμενο μέγεθος. Εκφράζει το εύρος των τιμών εντός του οποίου οι τιμές του μετρούμενου μεγέθους εκτιμάται ότι θα βρίσκονται με ένα συγκεκριμένο βαθμό βεβαιότητας.*



Είναι σημαντικό να διαχωριστεί ο όρος "**μετρητικό σφάλμα**" από την έννοια αβεβαιότητα. Το μετρητικό σφάλμα είναι η απόκλιση ενός μετρητικού αποτελέσματος από την *πραγματική* τιμή ενός μετρούμενου μεγέθους. Όποτε αυτό είναι εφικτό εφαρμόζεται διόρθωση σε ένα μετρητικό αποτέλεσμα η οποία ισούται σε μέτρο και έχει αντίθετο πρόσημο με την τιμή του μετρητικού σφάλματος. Είναι προφανές, ωστόσο, ότι επειδή η πραγματική τιμή ενός μεγέθους δεν είναι ποτέ ακριβώς γνωστή, οι διορθώσεις που εφαρμόζονται είναι προσεγγιστικού χαρακτήρα και υπολείπεται πάντα ένα μέρος σφάλματος.

### **Πηγές Αβεβαιότητων**

Είναι γεγονός ότι μία μέτρηση ενός μεγέθους δίνει, ως πληροφορία, μόνο μία **εκτίμηση** της πραγματικής του τιμής. Το πόσο καλή είναι η εκτίμηση αυτή εξαρτάται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

- Την αβεβαιότητα του οργάνου που χρησιμοποιείται
- Τη διαδικασία της μέτρησης
- Τις περιβαλλοντικές συνθήκες
- Την ικανότητα του χειριστή.

Η αβεβαιότητα ενός οργάνου περιλαμβάνει συνήθως την αβεβαιότητα του προτύπου που χρησιμοποιήθηκε για τη διακρίβωσή του, τη διακριτική του ικανότητα, την επαναληψιμότητα και τη σταθερότητά του. Η αβεβαιότητα του οργάνου αναφέρεται στο πιστοποιητικό διακρίβωσης.

Η διαδικασία της μέτρησης περιλαμβάνει συνήθως τη δειγματοληψία, την προετοιμασία του προς μέτρηση αντικειμένου, την εκτέλεση της μέτρησης και την αναγνώριση της τιμής, καθώς και την ενδεχόμενη επεξεργασία των δεδομένων. Καθένα από τα βήματα αυτά περιέχει πηγές σφαλμάτων που συνεισφέρουν στη συνολική μετρητική αβεβαιότητα του αποτελέσματος. Επίσης, λανθασμένες υποθέσεις ή θεωρητικές προσεγγίσεις οδηγούν σε συστηματικές αποκλίσεις. Η χρήση π.χ. ενός ογκομετρικού κυλίνδρου που βαθμονομήθηκε στους 20 ° C με υγρό θερμοκρασίας 15 ° C έχει ως αποτέλεσμα τη μέτρηση ενός συστηματικά μικρότερου όγκου. Προσεγγίσεις γίνονται συνήθως κατά τη διαδικασία ζύγισης ενός υλικού πυκνότητας της τάξης των 2 g/cm<sup>3</sup> ενώ ο ζυγός ρυθμίζεται με πρότυπα βάρη πυκνότητας 8 g/cm<sup>3</sup> περίπου.

Επίσης, το αποτέλεσμα μιας μέτρησης επηρεάζεται από τις μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών. Είναι γνωστό ότι η ηλεκτρική αντίσταση αλλάζει με τη θερμοκρασία. Τα περισσότερα ηλεκτρικά όργανα είναι εξοπλισμένα με αντιστάσεις. Επομένως, η μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος συντελεί σε μια μεταβολή της μετρούμενης τιμής.

Τέλος, εκτιμάται ότι η ανάγνωση μετρητικών ενδείξεων ιδιαίτερα σε αναλογικά όργανα, εξαρτάται από την εμπειρία και την υποκειμενική κρίση του χειριστή.

**Τύποι Μετρητικών Αβεβαιοτήτων**

Το 1993 ο οργανισμός ISO τυποποίησε τη διαδικασία, σύμφωνα με την οποία εκτιμούμε και εκφράζουμε την αβεβαιότητα σε μετρητικά συστήματα, στην έκδοσή του "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement"[2]. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή υπάρχουν ποικίλες πηγές αβεβαιότητας οι οποίες συνεισφέρουν στην συνολική αβεβαιότητα του μετρητικού αποτελέσματος. Οι πηγές αυτές ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες αποκλειστικά και μόνο με βάση τη μέθοδο προσδιορισμού τους:

- **Αβεβαιότητες Τύπου A:** Η μέθοδος εκτίμησης της αβεβαιότητας βασίζεται σε στατιστική ανάλυση μιας σειράς επαναλαμβανόμενων παρατηρήσεων.
- **Αβεβαιότητες Τύπου B:** Η εκτίμηση της αβεβαιότητας γίνεται εδώ με άλλες μεθόδους.

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, ωστόσο, η αβεβαιότητα εκφράζεται με μία εκτιμώμενη τυπική απόκλιση η οποία ονομάζεται **τυπική αβεβαιότητα**.

**Αβεβαιότητα Τύπου A**

Ένα κλασικό παράδειγμα προσδιορισμού αβεβαιότητας Τύπου A είναι το ακόλουθο: Θεωρήστε ένα μέγεθος,  $X$ , του οποίου η τιμή εκτιμάται από μια σειρά  $n$  ανεξάρτητων, επαναλαμβανόμενων μετρήσεων του μεγέθους,  $X_i$ . Στην περίπτωση αυτή η εκτίμηση της τιμής,  $x_i$ , του μεγέθους  $X$ , ισούται με την μέση τιμή των  $n$  παρατηρήσεων  $X_i$ , σύμφωνα με τη σχέση

$$x_i = \bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (5)$$

Η **τυπική αβεβαιότητα**  $u(x_i)$ , η οποία σχετίζεται με την τιμή  $x_i$ , του μεγέθους  $X$ , αντιστοιχεί στην **τυπική απόκλιση της μέσης τιμής** των  $n$  παρατηρήσεων σύμφωνα με τη σχέση

$$u(x_i) = s(\bar{X}_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{(n-1)n}} \quad (6)$$

Είναι σημαντικό εδώ να τονισθεί ότι η παραπάνω μέθοδος εκτίμησης της αβεβαιότητας βασίζεται στην υπόθεση ότι οι τιμές του μετρούμενου μεγέθους  $X$





κατανέμονται σύμφωνα με την κανονική κατανομή κατά Gauss, κάτι το οποίο ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις.

### **Αβεβαιότητα Τύπου Β**

Ο προσδιορισμός Τύπου Β της τυπικής αβεβαιότητας δεν εφαρμόζει στατιστικές μεθόδους εκτίμησης αλλά βασίζεται σε καθαρά επιστημονική κρίση χρησιμοποιώντας κάθε διαθέσιμη σχετική πληροφορία η οποία μπορεί να περιλαμβάνει:

- Προηγούμενα αποτελέσματα μετρήσεων
- Εμπειρία ή γενικές γνώσεις σχετικά με τη μετρητική συμπεριφορά υλικών και οργάνων
- Προδιαγραφές κατασκευαστών
- Δεδομένα πιστοποιητικών διακρίβωσης ή άλλες αναφορές
- Αβεβαιότητες βιβλιογραφικών δεδομένων.

Η σωστή χρήση της διαθέσιμης πληροφορίας για τον προσδιορισμό Τύπου Β, απαιτεί κατάλληλη εμπειρία και επιστημονική κατάρτιση στη μετρολογία.

Ακολουθούν τρία παραδείγματα τα οποία παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον:

- Εάν η τιμή  $x_i$  ενός μεγέθους,  $X$ , προκύπτει από πιστοποιητικό διακρίβωσης ή από πληροφορίες του κατασκευαστή και η αβεβαιότητά της δίνεται ως κάποιο πολλαπλάσιο της τυπικής απόκλισης, τότε η εκτίμηση της τυπικής αβεβαιότητας  $u(x_i)$  είναι απλά η τιμή αυτής της αβεβαιότητας διαιρεμένη δια του πολλαπλασιαστικού συντελεστή.
- Εάν είναι δυνατόν να εκτιμήσουμε μόνο το ανώτερο  $a_+$  και το κατώτερο  $a_-$  όριο τιμών ενός μεγέθους  $X$  και παράλληλα υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ή επιστημονική βάση για να θεωρήσουμε ότι η τιμή του μεγέθους έχει την ίδια πιθανότητα να βρίσκεται οπουδήποτε μεταξύ αυτών των ορίων, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι οι τιμές του μεγέθους  $X$  ακολουθούν την **τετραγωνική κατανομή**. Στην περίπτωση αυτή η εκτίμηση της τιμής του μεγέθους και η τυπική της αβεβαιότητα δίδονται από τις σχέσεις,

$$x_i = \frac{1}{2}(a_+ + a_-)$$
$$u(x_i) = \sqrt{\frac{(a_+ - a_-)^2}{12}} \quad (7)$$

αντίστοιχα.

Για παράδειγμα, μια τιμή από ψηφιακή ένδειξη οργάνου με αναγνωσιμότητα  $a$ , έχει τυπική αβεβαιότητα  $a/\sqrt{12}$  γιατί η ψηφιακή ένδειξη θεωρείται ότι ακολουθεί την τετραγωνική κατανομή με όρια  $a_+ = +a/2$  και  $a_- = -a/2$ .

- Όταν είναι γνωστό ότι οι τιμές ενός μεγέθους κυμαίνονται μεταξύ κάποιων ορίων και επιπλέον ότι οι τιμές γύρω στο κέντρο αυτού του διαστήματος είναι περισσότερο πιθανές από τις τιμές κοντά στα όρια του διαστήματος τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι τιμές του μεγέθους ακολουθούν την **τριγωνική κατανομή**. Η κατανομή αυτή αποτελεί επίσης ένα εύλογο μοντέλο στην περίπτωση έλλειψης οποιασδήποτε άλλης πληροφορίας. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: εκτιμούμε το ανώτατο και κατώτατο όριο  $a_+$  και  $a_-$ , αντίστοιχα, των τιμών του μεγέθους έτσι ώστε πρακτικά η πιθανότητα μια τιμή να βρίσκεται εντός του διαστήματος αυτού να είναι 100%. Η καλύτερη εκτίμηση της τιμής του μεγέθους και η σχετική τυπική αβεβαιότητα δίδονται από τις σχέσεις,

$$x_i = \frac{1}{2}(a_+ + a_-)$$
$$u(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)}{2\sqrt{6}} \quad (8)$$

αντίστοιχα. Ως κλασικό παράδειγμα αναφέρεται η μέση θερμοκρασία ενός εργαστηριακού χώρου που κλιματίζεται. Ο κλιματισμός ρυθμίζει την περιβαλλοντική θερμοκρασία στους  $20 \pm 2$  °C. Το εύρος των  $\pm 2$  °C επιτρέπει τη θερμοκρασία να έχει οριακά την ελάχιστη τιμή των 18 °C και τη μέγιστη τιμή των 22 °C. Λόγω της διαδικασίας της ρύθμισης αυξάνεται η πιθανότητα να βρίσκεται η τρέχουσα θερμοκρασία κοντά στη μέση τιμή. Με εύρος τιμών 4 °C, η τυπική αβεβαιότητα της τιμής της θερμοκρασίας υπολογίζεται ως  $2$  °C /  $\sqrt{6} = 0,82$  °C

### **Συνδυασμός Αβεβαιοτήτων Τύπου B**

Η πλέον ενδιαφέρουσα περίπτωση από άποψη προσδιορισμού της συνολικής αβεβαιότητας Τύπου B, είναι εκείνη κατά την οποία το μετρούμενο μέγεθος,  $Y$ , δεν μετράται απ' ευθείας αλλά προσδιορίζεται από  $N$  άλλα μεγέθη  $X_i$  μέσω μιας συνάρτησης υπολογισμού:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) \quad (9)$$

Μια εκτίμηση της τιμής του μετρούμενου μεγέθους  $Y$ , που συμβολίζεται με  $y$ , προκύπτει από την παραπάνω συνάρτηση χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες εκτιμήσεις των τιμών των  $N$  μεγεθών  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ .

Έτσι, η εκτίμηση  $y$ , η οποία είναι και το αποτέλεσμα της μέτρησης δίνεται από τη σχέση:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (10).$$

Οι μεταβλητές  $x_i$  προκύπτουν από επί μέρους μετρήσεις και έχουν τις δικές τους συνεισφορές αβεβαιότητας οι οποίες ανάλογα με τον τρόπο προσδιορισμού τους θα είναι αβεβαιότητες Τύπου A ή / και Τύπου B.

Η συνολική αβεβαιότητα του μεγέθους  $y$  υπολογίζεται συνδυάζοντας τις επί μέρους συνεισφορές για κάθε μεταβλητή  $x_i$ , εκφράζει την εκτιμώμενη τυπική απόκλιση του αποτελέσματος και ονομάζεται **τυπική συνδυασμένη αβεβαιότητα**  $u(y)$ :

$$u(y) = \sqrt{\sum_1^N \left( \frac{dy}{dx_i} \right)^2 u(x_i)^2} \quad (11).$$

Οι μερικές παράγωγοι  $dy/dx_i$  ονομάζονται **συντελεστές ευαισθησίας**  $C_i$  και υπολογίζονται από το μαθηματικό μοντέλο της σχέσης (10). Σε πολλές περιπτώσεις η σχέση (10) είναι μια γραμμική συνάρτηση των μεταβλητών  $x_i$  οι οποίες επιπλέον είναι ασυσχέτιστες μεταξύ τους. Στις περιπτώσεις αυτές ο υπολογισμός της τυπικής συνδυασμένης αβεβαιότητας απλοποιείται ως εξής:

$$u(y) = \sqrt{\sum_1^N u(x_i)^2} \quad (12).$$

### **Συνολική αβεβαιότητα ενός μετρούμενου μεγέθους, $U$**

Η τιμή ενός μετρούμενου μεγέθους, ανάλογα με τον τρόπο προσδιορισμού του, μπορεί να έχει μετρητική αβεβαιότητα με συνεισφορές Τύπου A (προσδιορίζονται από  $n$  επαναλαμβανόμενες μετρήσεις) και Τύπου B (όπως περιγράφεται παραπάνω). Η συνολική μετρητική αβεβαιότητα του μεγέθους,  $u_c$ , προκύπτει συνδυάζοντας με βάση την μέθοδο RSS (Root Sum Square) τις αβεβαιότητες Τύπου A και Τύπου B σύμφωνα με τη σχέση,

$$u_c(y) = \sqrt{(\text{TypeA})^2 + (\text{TypeB})^2} \quad (13).$$

Θα πρέπει εδώ να τονιστεί ότι ανάλογα με την εκάστοτε μετρητική διαδικασία που ακολουθείται κατά τη διακρίβωση, οι συνεισφορές στη συνολική μετρητική αβεβαιότητα μπορεί να είναι μόνο Τύπου Α, μόνο Τύπου Β ή και τα δύο.

Η αναφορά της αβεβαιότητας σε ένα πιστοποιητικό διακρίβωσης θα πρέπει να καλύπτει ένα εύρος τιμών του μετρούμενου μεγέθους εντός του οποίου βρίσκεται η πραγματική του τιμή με αρκετά μεγάλη πιθανότητα. Αυτό το εύρος τιμών προκύπτει πολλαπλασιάζοντας τη συνδυασμένη αβεβαιότητα  $u_c(y)$  με ένα **συντελεστή κάλυψης  $k$** ,

$$U(y) = k \cdot u_c(y) \quad (14).$$

Η αβεβαιότητα  $U$  ονομάζεται **διευρυμένη αβεβαιότητα**, η δε τιμή του συντελεστή κάλυψης εξαρτάται μεταξύ άλλων και από το μέγεθος της πιθανότητας κάλυψης. Συνήθως είναι αρκετή η πιθανότητα κάλυψης 95% η οποία αντιστοιχεί σε  $k \approx 2$ .

### **Η Χρησιμότητα της Μετρητικής Αβεβαιότητας**

Εργαστήρια διακριβώσεων και δοκιμών θα πρέπει να εκδίδουν πιστοποιητικά τα οποία αναφέρουν την μετρητική αβεβαιότητα του αποτελέσματος ενώ θα πρέπει να είναι διαθέσιμη και η μεθοδολογία προσδιορισμού της σε κάθε ενδεχόμενη ζήτηση. Η μεθοδολογία αυτή θα πρέπει να ακολουθεί τις σχετικές οδηγίες των διεθνών οργανισμών Μετρολογίας ISO / BIPM [2]. Η ανάλυση της μετρητικής αβεβαιότητας στις επί μέρους συνεισφορές ονομάζεται **ισοζύγιο αβεβαιότητας**. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται συνοπτικά το ισοζύγιο αβεβαιότητας για τη διακρίβωση ενός πολύμετρου.

Πίνακας 4. Παράδειγμα ισοζυγίου αβεβαιότητας για τη διακρίβωση ενός πολύμετρου.

Πηγή Αβεβαιότητας	Τύπος Αβεβαιότητας	Αβεβαιότητα	Τύπος κατανομής	Συντελεστής κατανομής	Συντελεστής ευαισθησίας	Τυπική Αβεβαιότητα
5 επαν/κές μετρήσεις	A	0,3 mV	Student	$1/\sqrt{5}$	1	<b>0,13</b>
Αβ/τητα Προτύπου	B	0,05mV	Κανονική	1/2	1	<b>0,025</b>
Διακριτική ικανότητα πολύμετρου	B	1 mV	Ορθογωνική	$1/\sqrt{3}$	1	<b>0,58</b>



Στη στήλη "Τυπική Αβεβαιότητα" δίδονται οι τιμές των επί μέρους συνεισφορών αβεβαιότητας οι οποίες χρησιμοποιούνται στη σχέση (12) για τον υπολογισμό της συνδυασμένης αβεβαιότητας. Από τις τιμές αυτές προκύπτει ότι η συνεισφορά της διακριτικής ικανότητας του οργάνου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες συνεισφορές ενώ η συνεισφορά του προτύπου αναφοράς είναι ελάχιστη.

Γίνεται λοιπόν σαφές ότι η χρήση ενός "καλύτερου" προτύπου για τη διακρίβωση δεν βελτιώνει την συνολική αβεβαιότητα. Αντιθέτως, προκειμένου να βελτιωθεί η μετρητική αβεβαιότητα θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα όργανο με μεγαλύτερη ανάλυση.

Το παραπάνω παράδειγμα καθιστά σαφές ότι μια συστηματική ανάλυση της μετρητικής αβεβαιότητας δεν προσδίδει απλά αξιοπιστία στο μετρητικό αποτέλεσμα αλλά επιπλέον μπορεί να οδηγήσει σε μια αποτελεσματική βελτίωση της μετρητικής διαδικασίας προκειμένου να μειωθεί η συνολική αβεβαιότητα.

Θα πρέπει, τέλος, να τονιστεί ότι η κατάρτιση του ισοζυγίου αβεβαιότητας απαιτεί πλήρη κατανόηση της μετρητικής διαδικασίας και όλων των παραμέτρων που την επηρεάζουν και θα πρέπει να γίνεται ή να ελέγχεται από ειδικά εκπαιδευμένο προσωπικό.



**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:**

**Προσδιορισμός Μετρητικής Αβεβαιότητας της τιμής του "περιεχόμενου" όγκου γυάλινης ογκομετρικής φιάλης 5 λίτρων η οποία διακρίβώνεται με τη βαρυμετρική μέθοδο διακρίβωσης εφαρμόζοντας ένα ζυγιστικό σχήμα απλής αντικατάστασης (single substitution weighing scheme).**

Η αρχή της παραπάνω μεθόδου, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 1, υλοποιείται μαθηματικά μέσα από την εξίσωση (15) η οποία υπολογίζει τον "περιεχόμενο" όγκο της ογκομετρικής φιάλης στους 20 ° C.

$$V_{c,20} = (I_f - I_e) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a}\right) [1 - \beta(T - 20)] = \left(\frac{O_{2f} m_f}{O_{1f}} - \frac{O_{2e} m_e}{O_{1e}}\right) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_a}\right) [1 - \beta(T - 20)]$$

(15),

όπου:

- $I_f$  : αποτέλεσμα της ζύγισης για το γεμάτο ογκομετρικό δοχείο, kg
- $I_e$  : αποτέλεσμα της ζύγισης για το άδειο ογκομετρικό δοχείο, kg
- $\rho_a$  : πυκνότητα αέρα, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_s$  : πυκνότητα βαρών ελέγχου, kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_w$  : πυκνότητα νερού στη θερμοκρασία μέτρησης, kg/m<sup>3</sup>
- $\beta$  : συντελεστής θερμικής διαστολής του ογκομετρικού δοχείου, 1/ ° C
- $T$  : θερμοκρασία μέτρησης, ° C

Το μετρητικό αποτέλεσμα της παραπάνω διακρίβωσης θα πρέπει να έχει τη μορφή:

$$V_{c,20} = V(\text{ml}) \pm a(\text{ml})$$

(16),

όπου ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους της εξίσωσης (16) εκφράζει την τιμή του όγκου της ογκομετρικής φιάλης ενώ ο δεύτερος όρος της συνολική μετρητική αβεβαιότητα της τιμής αυτής.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην σχετική παράγραφο των αβεβαιοτήτων, ο δεύτερος αυτός όρος ισούται με:

$$a(\text{ml}) = \sqrt{(\text{TypeA})^2 + (\sum \text{TypeB})^2}$$

(17).



Το παράδειγμα εργασίας που περιγράφεται εδώ βασίζεται σε πραγματικά δεδομένα διακρίβωσης. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε 10 επαναληπτικές μετρήσεις του περιεχόμενου όγκου της φιάλης κάτω από σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν συνοψίζονται στο σχετικό πειραματικό πρωτόκολλο το οποίο επισυνάπτεται στο Παράρτημα Ι. Όπως προκύπτει από το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, υπάρχουν διαθέσιμα στατιστικά στοιχεία για τον προσδιορισμό της αβεβαιότητας Τύπου Α. Αυτή η συνιστώσα της αβεβαιότητας εκφράζει την αβεβαιότητα λόγω επαναληψιμότητας της διαδικασίας, εμπεριέχει όλα τα στοιχεία συνεισφορών που οφείλονται στην τυχαία μεταβλητότητα της διαδικασίας και εκτιμάται σύμφωνα με τη σχέση (18).

$$\text{TypeA} = s\left(V_{c,20}^{-}\right) = \frac{s(V_{c,i,20})}{\sqrt{n}} \quad (18),$$

$$s(V_{c,20}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(V_{c,i,20} - V_{c,20}^{-}\right)^2} \quad (19),$$

όπου:

$V_{c,i,20}$  - η τιμή του περιεχόμενου όγκου της  $i$ -στης μέτρησης

$n$  - ο αριθμός των επαναλήψεων (εδώ 10)

$V_{c,20}^{-}$  - η μέση τιμή των  $n$  επαναλήψεων

Για όλες τις άλλες παραμέτρους που εμπεριέχονται στο μαθηματικό μοντέλο υπολογισμού του όγκου (εξισ. 15) δεν υπάρχουν στατιστικά στοιχεία για τον προσδιορισμό αβεβαιοτήτων Τύπου Α αλλά υπάρχουν δεδομένα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της αβεβαιότητας Τύπου Β για κάθε μία από τις παραμέτρους αυτές (πιστοποιητικά διακρίβωσης, προηγούμενα στοιχεία, βιβλιογραφικά δεδομένα, επιστημονικά τεκμηριωμένες εκτιμήσεις κλπ). Για το σκοπό αυτό καταρτίζεται ένα ισοζύγιο αβεβαιοτήτων Τύπου Β για κάθε μία από τις μεταβλητές της εξίσωσης (15) στο οποίο καταγράφονται οι επιμέρους τυπικές αβεβαιότητες και οι αντίστοιχοι συντελεστές ευασθησίας. Η συνολική συνδιασμένη τυπική αβεβαιότητα Τύπου Β προκύπτει από τη σχέση (11).

Το παραπάνω ισοζύγιο αβεβαιοτήτων Τύπου Β καταγράφεται με λεπτομέρεια στο υπολογιστικό φύλλο Excel το οποίο επισυνάπτεται στο Παράρτημα ΙΙ.

Συνιστάται έντονα η επαλήθευση των όρων του παραπάνω ισοζυγίου από τον αναγνώστη του παρόντος ως το πλέον αποτελεσματικό εργαλείο για την πρακτική εξάσκηση και κατανόηση της παραπάνω διαδικασίας. Για λόγους



πληρότητας του παρόντος κειμένου, ωστόσο, δίνεται ως παράδειγμα ο προσδιορισμός της τυπικής αβεβαιότητας της μάζας των προτύπων βαρών που αντιστοιχούν στο βάρος του γεμάτου δοχείου,  $m_f$ , και του αντίστοιχου συντελεστή ευαισθησίας. Επιπλέον γίνονται σύντομες αναφορές στον τρόπο προσδιορισμού των τυπικών αβεβαιότητων όλων των άλλων μεταβλητών.

Παράδειγμα: Εκτίμηση τυπικής αβεβαιότητας του παράγοντα  $m_f$

Η τυπική αβεβαιότητα,  $u(m_f)$ , της μάζας των προτύπων βαρών που αντιστοιχεί στο βάρος του γεμάτου δοχείου προκύπτει από το σχετικό πιστοποιητικό διακρίβωσης του σετ προτύπων βαρών που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκριτική ζύγιση κατά τη διάρκεια της διακρίβωσης. Το πιστοποιητικό αυτό είναι κατάλληλα διαμορφωμένο έτσι ώστε να προκύπτουν οι αβεβαιότητες για όλες τις τιμές μαζών των προτύπων βαρών που χρησιμοποιήθηκαν και απόσπασμα αυτού επισυνάπτεται στο Παράρτημα III. Οι αβεβαιότητες που δίδονται αναφέρονται σε συντελεστή κάλυψης  $k=2$  και για το λόγο αυτό η τιμή της αντίστοιχης τυπικής αβεβαιότητας που μπαίνει στο ισοζύγιο θα πρέπει να διαιρείται δια του δύο.

Έτσι η τυπική αβεβαιότητα για τιμή πραγματικής μάζας  $m_f = 6,314555328$  kg είναι  $u(m_f) = (9,627E-06 / 2)$  kg.

Ο συντελεστής ευαισθησίας για τον συγκεκριμένο παράγοντα προκύπτει μέσα από τον υπολογισμό της μερικής παραγωγού της μεταβλητής  $V_{c,20}$  ως προς  $m_f$  η οποία δίνεται από τη σχέση (20).

$$\frac{\partial V}{\partial m_f} = \frac{O_{2f}}{O_{1f}} \times \left( \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_s (\rho_w - \rho_a)} \right) \times [1 - \beta(T - 20)] \quad (20).$$

Η τιμή του συντελεστή ευαισθησίας προκύπτει από την παραπάνω σχέση με αντικατάσταση των τιμών των αντίστοιχων παραμέτρων όπως αυτές καταγράφονται στο ισοζύγιο αβεβαιότητας.

Με το ίδιο τρόπο εκτιμάται η τυπική αβεβαιότητα του παράγοντα  $m_e$ . Η τυπική αβεβαιότητα της πυκνότητας των προτύπων βαρών,  $u(\rho_{ss})$  προκύπτει επίσης από πιστοποιητικό διακρίβωσης του σετ των προτύπων βαρών.

Η πυκνότητα του αέρα,  $\rho_{air}$ , υπολογίζεται από τη εξίσωση (21).

$$\rho_{air} = \frac{0,34848 \cdot p - 0,009024 \cdot h \cdot e^{0,0612 \cdot t}}{273,15 + t} \quad (21),$$

όπου:

- p : ατμοσφαιρική πίεση, mbar
- h : σχετική υγρασία, %
- t : θερμοκρασία του αέρα, ° C.



Η αβεβαιότητα στην τιμή της πυκνότητας του αέρα προσδιορίζεται από το σχετικό ισοζύγιο αβεβαιότητας το οποίο περιγράφεται στο υπολογιστικό φύλλο Excel το οποίο επισυνάπτεται στο Παράρτημα II. Από το ισοζύγιο αυτό προκύπτει ότι η τυπική αβεβαιότητα της πυκνότητας του αέρα,  $u(\rho_{\text{air}})$  ισούται με το ήμισυ της διευρυμένης αβεβαιότητας.

Όσον αφορά την τυπική αβεβαιότητα της τιμής της πυκνότητας του νερού,  $u(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$ , η προσέγγιση είναι η εξής: Οι τιμές πυκνότητας του νερού προκύπτουν για τις διάφορες θερμοκρασίες από σχετικούς πίνακες της βιβλιογραφίας<sup>2</sup>. Μέσα από τους πίνακες αυτούς προκύπτουν τα όρια εντός των οποίων κυμαίνεται η τιμή της πυκνότητας και αυτή η πληροφορία είναι η μόνη διαθέσιμη. Για το λόγο αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι τιμές πυκνότητας του νερού για την περίπτωση αυτή ακολουθούν την τετραγωνική κατανομή και συνεπώς η τυπική αβεβαιότητα της πυκνότητας του νερού μπορεί να εκτιμηθεί από την εξίσωση (7). Συνεπώς θα ισχύει

$$u(\rho_{\text{H}_2\text{O}}) = [(997,745-997,656)/2]/\sqrt{3} = 0,025692087 \text{ kg/m}^3.$$

Η αβεβαιότητα της τιμής της θερμοκρασίας του νερού,  $u(T_{\text{H}_2\text{O}})$ , προκύπτει από την αβεβαιότητα του θερμομέτρου που χρησιμοποιήθηκε λόγω της διακριτικής του ικανότητας διότι αυτό είναι το μόνο διαθέσιμο στοιχείο. Για τα όργανα αναλογικού τύπου, η διακριτική τους ικανότητα ισούται με την ελάχιστη υποδιαίρεση,  $a$ , της κλίμακας ανάγνωσής τους. Η τυπική αβεβαιότητα λόγω διακριτικής ικανότητας προσδιορίζεται από την εξίσωση (22) υποθέτοντας τετραγωνική κατανομή (αβεβαιότητα τύπου B)

$$u(\text{res}) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (22).$$

Για τα όργανα ψηφιακού τύπου, η διακριτική τους ικανότητα ισούται με το ήμισυ του τελευταίου σημαντικού ψηφίου,  $a$ , της ψηφιακής ένδειξης του οργάνου διαιρεμένου δια της τετραγωνικής ρίζας του 3 υποθέτοντας τετραγωνική κατανομή (αβεβαιότητα τύπου B)

$$u(\text{res}) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (23).$$

Το θερμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού ήταν υδραργυρικό με διακριτική ικανότητα  $0.01^\circ \text{C}$ . Συνεπώς η τυπική

<sup>2</sup> H. Wagenbreth und W. Blanke, PTB-MITTEILUNGEN 6/71



αβεβαιότητα της τιμής της θερμοκρασίας ισούται σύμφωνα με τα παραπάνω με  $0.01/\sqrt{3}$ .

Η τυπική αβεβαιότητα του συντελεστή κυβικής διαστολής του δοχείου προέκυψε από βιβλιογραφικά δεδομένα. Τέλος η αβεβαιότητα στις τιμές των ενδείξεων του ζυγού,  $O_f$  και  $O_e$  προέκυψαν από το πιστοποιητικό του ζυγού.

Στο ισοζύγιο αβεβαιότητας συμπεριλαμβάνονται και δύο επιπλέον συνεισφορές αβεβαιότητας που δεν εμπεριέχονται στο μαθηματικό μοντέλο υπολογισμού του όγκου που οφείλονται στην αβεβαιότητα κατά τον προσδιορισμό του μηνίσκου και τις φυσαλίδες αέρα που τυχόν περιέχονται στο νερό. Θα πρέπει εδώ να τονισθεί ότι οι δύο παραπάνω συνεισφορές αποτελούν σημαντικούς παράγοντες αβεβαιότητας παρόλο που δεν συμμετέχουν ως παράμετροι στον υπολογισμό του όγκου. Η εκτίμηση αυτών των συνεισφορών βασίζεται στην εμπειρία του χειριστή και σε προηγούμενη σχετική γνώση.



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML: International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, 2<sup>nd</sup> edition 1993.
2. ISO: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, First edition 1993, ISBN 92-67-10188-9.
3. International Standard (ISO) 4787, Laboratory glassware - Volumetric glassware - Methods for use and testing of capacity, edition 1984.
4. International Standard (ISO) 1042, Laboratory glassware - One-mark volumetric flasks, edition 1998.
5. International Standard (ISO) 835/1 - 835/4, Laboratory glassware - Graduated pipettes, Part 1 - Part 4, edition 1981.
6. International Standard (ISO) 385/1 - 385/3, Laboratory glassware - Burettes - Part 1 - Part 3, edition 1984.

## **Χρήσιμες διευθύνσεις διαδικτύου**

[www.bipm.fr](http://www.bipm.fr)

[www.iso.ch](http://www.iso.ch)

[www.oiml.org](http://www.oiml.org)

[www.europa.eu.int/eur-lex/en/lif/reg/en\\_register\\_133012.html](http://www.europa.eu.int/eur-lex/en/lif/reg/en_register_133012.html)

[www.euromet.org](http://www.euromet.org)

[www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

*Δ/ση Μηχανικών Μεγεθών - Εργαστήριο Ροής & Όγκου*

---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

### ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗΣ



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

*Δ/ση Μηχανικών Μεγεθών - Εργαστήριο Ροής & Όγκου*

---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΕΤΡΗΤΙΚΩΝ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΩΝ



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

*Δ/ση Μηχανικών Μεγεθών - Εργαστήριο Ροής & Όγκου*

---

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ**

### **ΑΛΛΑ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ**