

|  |                                     |                                                                     |              |
|--|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------|
|  | Кыргызский<br>центр<br>аккредитации | Руководство по калибровке мерной<br>посуды гравиметрическим методом | КЦА-ПА21 ООС |
|--|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------|

## Руководство по калибровке мерной посуды гравиметрическим методом

| Дата<br>введения                     | №<br>издан<br>ия | Весь<br>документ или<br>№ страниц | Разработчики            | Согласовано                                | Одобрено                                                 | Утверждено      |
|--------------------------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------|
| 01.01.2021                           | № 1              |                                   | Карымшакова<br>Ж.И.<br> | Таранчиева М.Ю.<br><br>Момукулова А.Д.<br> | На заседании ТК<br>ЛАБ<br>№ 53-4-2020 от<br>14.12.2020г. | Чапаев Ж.Ж.<br> |
| <b>С правом досрочного внедрения</b> |                  |                                   |                         |                                            |                                                          |                 |

Настоящий документ не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения КЦА

|           |   |               |            |              |
|-----------|---|---------------|------------|--------------|
| № издания | 1 | Дата введения | 01.01.2021 | Стр. 1 из 21 |
|-----------|---|---------------|------------|--------------|

## Содержание

|                                                                              | стр |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 Область применения                                                         | 3   |
| 2 Нормативные ссылки                                                         | 3   |
| 3 Мерная посуда и её виды                                                    | 3   |
| 4 Термины и определения                                                      | 6   |
| 5 Символы                                                                    | 8   |
| 6 Применяемое оборудование                                                   | 9   |
| 7 Условия калибровки                                                         | 10  |
| 8 Мытье посуды                                                               | 10  |
| 9 Калибровка мер, отъюстированных на слив                                    | 10  |
| 10 Проведение калибровки колб, цилиндров, стаканов, мензурок (наливные меры) | 14  |
| 11 Вычисления                                                                | 14  |
| 12 Расчёт неопределённости измерения                                         | 15  |
| 13 Бюджет неопределенности выглядит следующим образом                        | 20  |
| 14 Оформление результатов калибровки                                         | 20  |

|  |                                              |                                                                             |                     |
|--|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|  | <b>Кыргызский<br/>центр<br/>аккредитации</b> | <b>Руководство по калибровке мерной<br/>посуды гравиметрическим методом</b> | <b>КЦА-ПА21 ООС</b> |
|--|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|

## 1. Область применения

Настоящая процедура предназначена для калибровки мерной посуды из стекла и пластмасс (фторопласта) гравиметрическим методом.

## 2. Нормативные ссылки

В настоящей процедуре использованы ссылки на следующие документы:

|                                                                                       |                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EURAMET cg - 19 Version 3.0 (09/2018)                                                 | Руководство по определению неопределенности объема гравиметрическим методом                                                 |
| EA-4/02:                                                                              | Оценка неопределенности измерений при калибровке                                                                            |
| ISO 4787:2010                                                                         | Laboratory glassware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use                                 |
| JCDM 100:2008                                                                         | Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement                                      |
| ГОСТ 1770-74                                                                          | Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия                       |
| ГОСТ 29169-91                                                                         | Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой                                                                    |
| ГОСТ 29227-91                                                                         | Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные                                                                      |
| ГОСТ 29251-91                                                                         | Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки                                                                                     |
| ГОСТ 29228-91                                                                         | Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания |
| ГОСТ 29229-91                                                                         | Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 3. Пипетки градуированные с временем ожидания 15 с            |
| ГОСТ 29230-91                                                                         | Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 4. Пипетки выдувные                                           |
| ISO/IEC 17025                                                                         | Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий                                                 |
| Для ссылок применяют последнее издание упомянутого документа (включая любые поправки) |                                                                                                                             |

## 3. Мерная посуда и её виды

**Мерная посуда** – меры для измерения объема жидкостей. Мерная посуда может быть изготовлена из стекла и химически устойчивого пластика.

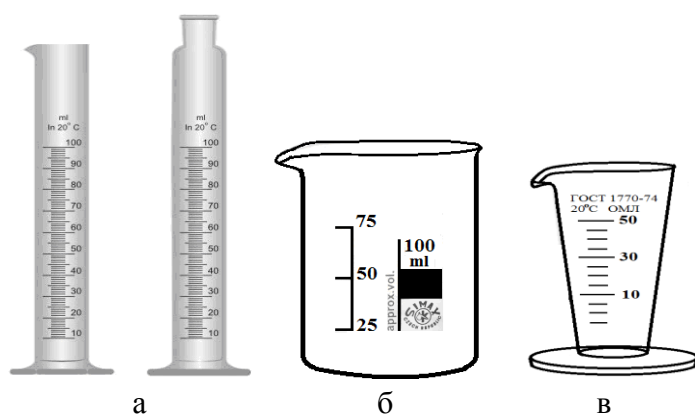
В зависимости от относительной погрешности, допускаемой при измерении объема, мерная посуда делится на две группы – для *приблизительного* и *точного* измерения объема. К посуде для *приблизительного* измерения объема относятся **мерные цилиндры, стаканы и мензурки**. Относительная погрешность при измерении объема такой посудой составляет 1 % и более.

|           |   |               |            |              |
|-----------|---|---------------|------------|--------------|
| № издания | 1 | Дата введения | 01.01.2021 | Стр. 3 из 21 |
|-----------|---|---------------|------------|--------------|

**Мерные цилиндры (рис. 1 а)** – стеклянные и пластиковые толстостенные сосуды с нанесенными на внешней стенке делениями, указывающими объем в  $\text{см}^3$  (5 – 2000  $\text{см}^3$ ). Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет уровня нужного деления. Иногда встречаются цилиндры, снабженные притертыми пробками. Обычно их применяют только при специальных работах.

**Мерные стаканы (рис. 1 б)** дают самую большую ошибку в измерении объема из-за редких делений, указывающих объем.

**Мензурки (рис. 1 в)** сосуды конической формы на стенке которых нанесена шкала. Вместимость мензурок 50 – 1000  $\text{см}^3$ .



**Рис. 1** Мерная посуда для приблизительных измерений: а- цилиндры, б- стакан, в- мензурка

К посуде для **точного измерения** объемов относят мерные колбы, мерные пипетки и бюретки. Относительная ошибка при измерении объема составляет менее 1 %.

**Мерные колбы (рис. 1 а)** предназначены для отмеривания точного объема на вливание и представляют собой круглые плоскодонные сосуды с узким длинным горлом (шейкой). На шейке есть кольцевая метка, до которой следует наполнять колбу.

**На каждой мерной колбе указана та температура, при которой она имеет точно обозначенный на ней объем.** В большинстве случаев мерные колбы имеют пришлифованные стеклянные пробки (рис. 2а). Однако часто применяют мерные колбы без пришлифованных стеклянных пробок (рис. 2б). Мерные колбы могут иметь вместимость 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000  $\text{см}^3$ .



**Рис. 2** Мерные колбы: с пришлифованной (притёртой) крышкой (а), без крышки (б)

Перечисленные выше сосуды калибруются на налив.

**Термин «на налив» означает,** что если наполнить мерный сосуд жидкостью точно до метки, то объем жидкости при комнатной температуре будет соответствовать вместимости, обозначенной на колбе.

**Пипетки (рис. 3)** представляют собой узкие длинные стеклянные трубки, оттянутые с одного конца, предназначены для точного измерения объемов растворов на выливание. различают следующие типы пипеток:

- **неградуированные (пипетки Мора, пипетки с одной отметкой, пипетки с расширением) (рис. 3 а)** - жидкость в них набирают до кольцевой отметки и выливают до конца;
- **градуированные (рис.3 в, г),** на которых по всей длине есть деления; этими пипетками можно отмерять любой объем в пределах ее емкости, указанной на клейме.

Градуированные и неградуированные пипетки могут быть

- **с двумя кольцевыми метками (рис. 3 б)** - жидкость в них набирают до верхней метки и выливают до нижней – это пипетки на частичный слив.

- **с одной кольцевой меткой (рис. 3 б, е)** - жидкость в них набирают до кольцевой отметки и выливают до конца. На шкале таких пипеток указан только минимальный (или максимальный) объем, - это пипетками на *полный слив* (рис.3 б, г), максимальный объем этими пипетками отбирают, выливая жидкость от верхнего деления до конца.

**Пипетки с одной кольцевой отметкой могут быть выдувными (рис. 3 з)** – чаще всего это серологические пипетки. Выдувные пипетки предназначены для выдува последней капли жидкости из кончика пипетки.

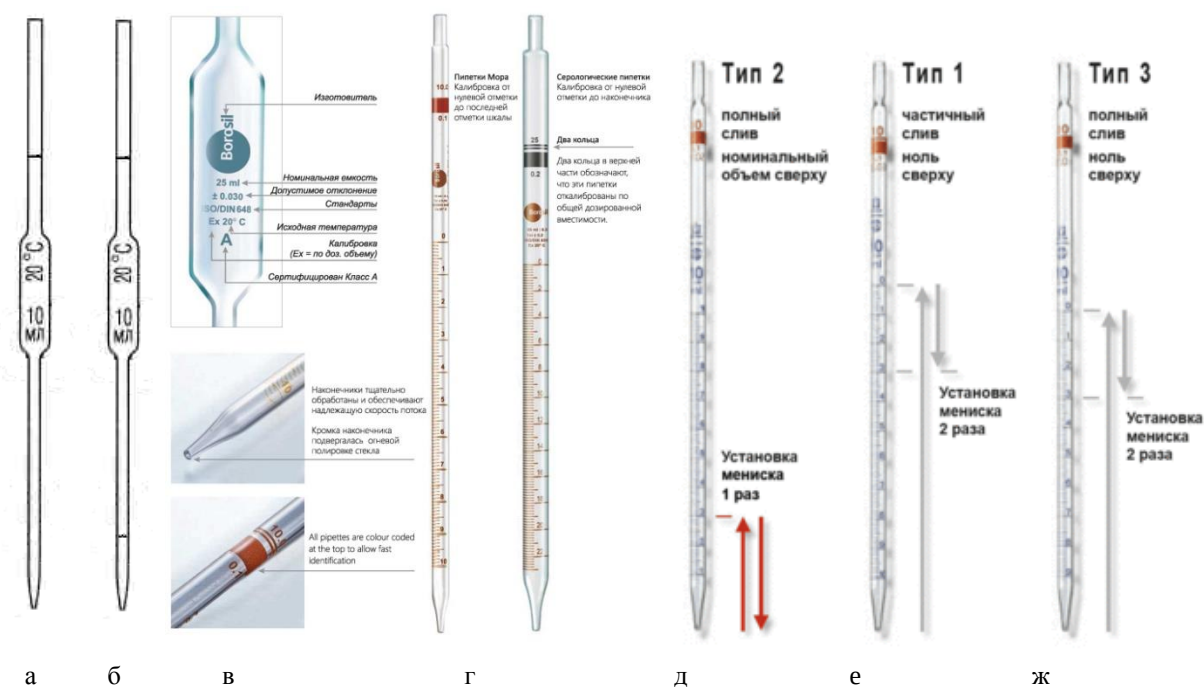


Рис.3 Мерные пипетки: неградуированные (а, б): градуированные (г-ж) пипетки на полный слив, частичный слив

**Бюретка** представляет собой длинную стеклянную трубку (рис. 4) с делениями на внешней поверхности. Нулевое деление шкалы находится в верхней части бюретки. Нижний конец бюретки оттянут и снабжен затвором, в качестве которого могут служить стеклянный кран, перехваченная металлическим зажимом резиновая трубка со

стеклянным наконечником или стеклянный шарик, вставленный в резиновую трубку (рис. 4). В последнем случае при сдавливании трубки на месте расположения шарика резина растягивается и образуется щель, через которую и вытекает раствор из бюретки. Если сдавливание прекратить, то шарик вновь плотно прилегает к стенкам трубки.

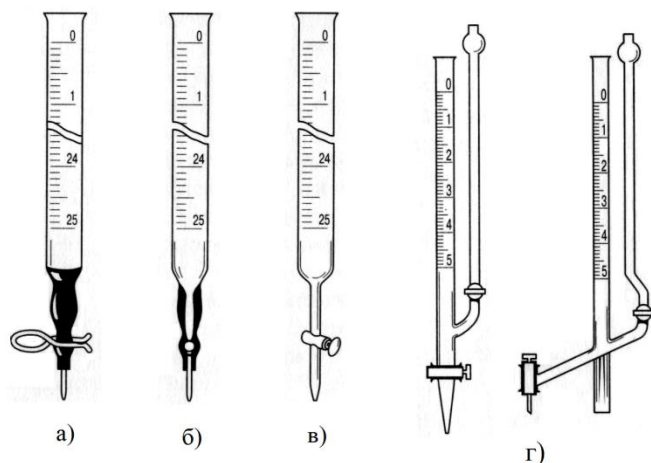


Рис. 4. Виды бюреток: а- с зажимом Мора; б- со стеклянным затвором-шариком, в- со стеклянным краном; г- некоторые типы микробюреток

Обычно используют бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>. Крупные деления шкалы бюретки нанесены через каждый см<sup>3</sup>, а мелкие – через 0,1 см<sup>3</sup>. Объем по шкале бюретки измеряют с точностью до 0,01 см<sup>3</sup>. При необходимости измерять объемы от 5 см<sup>3</sup> до сотых долей см<sup>3</sup> – пользуются микробюреткой (рис. 4 г).

Пипетки и бюретки предназначены для точного измерения объемов растворов **на слив (на выливание)**.

**Термин «на слив»** - означает, что если заполнить меру объема до метки, а затем вылить жидкость, до соответствующей отметки, то ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на шкале.

#### 4. Термины и определения

В настоящей документированной процедуре применяются следующие термины с соответствующими определениями:

**Выбранный объем** – объем, установленный пользователем для дозирования выбранного им объема из имеющегося полезного объема. У измерительных приборов с фиксированным объемом выбранный объем соответствует номинальному объему.

**Номинальный объем** – объем, установленный производителем прибора для идентификации и указания диапазона измерений. У многоканальных опршневых пипеток указывается номинальный объем одного канала.

**Содержащийся объем (на налив)** – объем жидкости, содержащийся в стеклянном сосуде.

**Доставленный объем (на слив)** - объем жидкости, слитой из пипетки или бюретки.

##### Время слива и время ожидания

Для мер объема, используемых на слив жидкости, доставленный объем всегда меньше объема содержащегося в сосуде, благодаря пленке жидкости, оставленной на внутренних стенках сосуда. Доставленный объем в этом случае, зависит от времени слива жидкости, и доставляемый объем уменьшается с уменьшением **времени слива**.

**Время слива** определяют как время, необходимое для свободного снижения мениска воды от верхней отметки до нижней отметки для пипеток на частичный слив, и от верхней отметки до нижней части сливного кончика для пипеток на полный слив и выдувных.

После слива жидкости также требуется подождать некоторое время для стекания жидкости с кончика пипетки, прислонённого к стеклянной поверхности, за счёт капиллярных сил – это время называется **временем ожидания**.

Отличить эти виды пипеток можно нижним отметкам и номинальной вместимости:

#### Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

|                             |      |     |     |     |     |      |
|-----------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| Номинальная вместимость     | 0,5  | 1   | 2   | 5   | 10  | 25   |
| Нижняя оцифрованная отметка | 0,4  | 0,9 | 1,8 | 4,5 | 8   | 23   |
| Нижняя отметка              | 0,45 | 0,9 | 1,8 | 4,5 | 8,5 | 23,2 |

#### Пипетки градуированные с временем ожидания 15 с и пипетки выдувные

|                             |     |     |     |     |     |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Номинальная вместимость     | 1   | 2   | 5   | 10  | 25  |
| Нижняя оцифрованная отметка | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 2   | 4   |
| Нижняя отметка              | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,5 | 2,6 |

#### Пипетки выдувные

|                             |     |     |     |     |     |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Номинальная вместимость     | 1   | 2   | 5   | 10  | 25  |
| Нижняя оцифрованная отметка | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 2   | 4   |
| Нижняя отметка              | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,5 | 2,6 |

При калибровке, **время слива**, указанное на пипетках и **время ожидания**, установленное в стандартах на пипетки, должно соблюдаться, чтобы обеспечить правильные и сопоставимые результаты калибровки.

Ниже в таблицах приведены данные по времени слива и времени ожидания для различных видов пипеток:

| Номинальная<br>вместимость, см | Время слива, с, для пипеток класса |          |          |          |
|--------------------------------|------------------------------------|----------|----------|----------|
|                                | 1                                  |          | 2        |          |
|                                | не менее                           | не более | не менее | не более |
| 1                              | 7                                  | 10       | 2        | 10       |
| 2                              | 8                                  | 12       | 2        | 12       |
| 5                              | 10                                 | 14       | 5        | 14       |
| 10                             | 13                                 | 17       | 5        | 17       |
| 25                             | 15                                 | 21       | 9        | 21       |

на это кольцо допускается наносить надпись, свидетельствующую о том, что пипетка выдувная,

## 5. Символы

| Символ                         | Единица измерения  | Определение                                       |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|
| $\rho_w$                       | г/мл               | плотность воды                                    |
| $\rho_A$                       | г/мл               | плотность воздуха                                 |
| $\rho_B$                       | г/см <sup>3</sup>  | плотность эталонной гири                          |
| $\gamma$                       | °C <sup>-1</sup>   | коэффициент термического расширения               |
| $I_l$                          | г                  | масса наполненной мерной посуды                   |
| $I_E$                          | г                  | масса пустой мерной посуды                        |
| $t_A$                          | °C                 | температура воздуха                               |
| $t_w$                          | °C                 | температура воды                                  |
| $V_0$                          | мл                 | Объём                                             |
| коэффициенты из формулы Танака |                    |                                                   |
| $a_1$                          | °C                 | -3,98035                                          |
| $a_2$                          | °C                 | 301,797                                           |
| $a_3$                          | (°C) <sup>2</sup>  | 522528,9                                          |
| $a_4$                          | °C                 | 69,34881                                          |
| $a_5$                          | г/см <sup>3</sup>  | 0,999974950                                       |
| $k_1$                          | °C/гПа             | 3,4844*10 <sup>-4</sup>                           |
| $k_2$                          | г/см <sup>3</sup>  | -2,52*10 <sup>-6</sup>                            |
| $k_3$                          | °C                 | -2,0582*10 <sup>-5</sup>                          |
| $C(m)$                         | мкл                | коэффициент чувствительности по массе             |
| $C(\rho_w)$                    | °C                 | коэффициент чувствительности по плотности воды    |
| $C(\rho_A)$                    | г/мл               | коэффициент чувствительности по плотности воздуха |
| $C(\rho_B)$                    | г/см <sup>3</sup>  | коэффициент чувствительности по плотности гири    |
| $C(t_w)$                       | °C                 | коэффициент чувствительности по температуре воды  |
| $s(m)$                         | г                  | стандартная неопределенность массы                |
| $u(\rho_w)$                    | мг/см <sup>3</sup> | стандартная неопределенность плотности воды       |
| $u(\rho_A)$                    | мг/см <sup>3</sup> | стандартная неопределенность плотности воздуха    |

|           |   |               |            |              |
|-----------|---|---------------|------------|--------------|
| № издания | 1 | Дата введения | 01.01.2021 | Стр. 8 из 21 |
|-----------|---|---------------|------------|--------------|



|             |             |                                             |
|-------------|-------------|---------------------------------------------|
| $u(\rho_B)$ | $г/см^3$    | стандартная неопределенность плотности гири |
| P           | $гПа$       | Давление                                    |
| hr          | %           | Влажность                                   |
| $u(hr)$     | %           | стандартная неопределенность влажности      |
| $u(m)$      | $г/см^3$    | стандартная неопределенность массы          |
| $u(t)$      | $^{\circ}C$ | стандартная неопределенность температуры    |
| $u(P)$      | $гПа$       | стандартная неопределенность давления       |
| s           | Мг          | СКО                                         |
| V           | $см^3$      | Объём                                       |
| U           | $см^3$      | расширенная неопределенность объёма         |
| R           | см          | диаметр горловины колбы и пипеток Мора      |

## 6. Применяемое оборудование

**6.1 Весы** для калибровки стеклянной мерной посуды должны выбираться с учетом дискретности, указанной в таблице ниже:

| Измеряемый объём V                                | Дискретность весов, d мг |
|---------------------------------------------------|--------------------------|
| $0,1 \text{ мл} < V \leq 10 \text{ мл}$           | 0,1                      |
| $10 \text{ мл} < V < 1\,000 \text{ мл}$           | 1                        |
| $1\,000 \text{ мл} \leq V \leq 2\,000 \text{ мл}$ | 10                       |
| $V > 2\,000 \text{ мл}$                           | 100                      |

Разрешение весов, стандартное отклонение и линейность весов будут ограничивающим фактором в точности измерений.

**6.2 Термометр**, предназначенный для измерения температуры калибровочной жидкости (воды) с ценой деления не более  $0,2^{\circ}C$  для объемов жидкости  $< 1\,000 \text{ мл}$  и с неопределенностью измерений не более  $0,1^{\circ}C$ , так как температура воды должна быть измерена с точность до  $\pm 0,1^{\circ}C$  для объемов жидкости до  $1000 \text{ мл}$ .

**6.3 Гигрометр**, предназначенный для измерения влажности в лаборатории, где проводятся измерения с погрешностью измерения не более 5 % в диапазоне влажности от 35 % до 85 %.

**6.4 Барометр**, предназначенный для измерения атмосферного давления в испытательной комнате с погрешностью измерения не более 1 кПа.

**6.5 Калибровочная жидкость** - дистиллированная или деионизированная воду не ниже сорта 3 - электролитическая проводимость  $< 5 \text{ мкСм/см}$ .

**6.6 Приемный сосуд** – пластиковый сосуд с крышкой или коническая стеклянная колба (бюкс) с притертой пробкой. Номинальный объем сосуда должен соответствовать объему измеряемой жидкости.

**6.7 Линейка** для измерения диаметра горловины колбы или пипетки.

|                                                                                  |                                              |                                                                             |                     |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|  | <b>Кыргызский<br/>центр<br/>аккредитации</b> | <b>Руководство по калибровке мерной<br/>посуды гравиметрическим методом</b> | <b>КЦА-ПА21 ООС</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|

## 7. Условия калибровки

Измерения должны проводиться в помещении без сквозняков со стабильной окружающей средой.

Относительная влажность в диапазоне от 35 % до 85 %. Пониженная влажность воздуха приводит к уменьшению измеренного объема воды за счет очень быстрого испарения.

Температура помещения может находиться в диапазоне между 15 °С и 30 °С. При этом дрейф температуры не должен превышать:  
в течении 4-х часов  $\pm 1$  °С,  
в течении 15 мин  $\pm 0,5$  °С

Вода используемая для калибровки, и чистая мерная посуда предназначенная для калибровки, должны находиться в помещении в течение достаточного времени (от 1 ч до 2 ч или на ночь) для достижения равновесия с условиями помещения. Вода должна быть накрыта крышкой, чтобы избежать испарительного охлаждения.

## 8. Мытьё химической посуды

**Химическая посуда должна быть совершенно чиста; без выполнения этого условия калибровать нельзя!!!**

**На недостаточную чистоту посуды указывает изменение массы сухой колбы от измерения к измерению или слишком большой разброс в массе слитой жидкости для сливных мер.**

1. Если на стенках посуды имеется налет каких-либо солей или осадок, посуду очищают (предварительно смочив водой).

2. Затем посуду моют с жидкостью для мытья посуды ершиком или ветошью.

3. Хорошо вымытую в тёплой воде посуду 3-4 раза ополаскивают водой.

3. Проверка на чистоту.

**Стеклопосуда считается чистой, если на стенках ее не образуется отдельных капель или струек, и вода оставляет равномерную тончайшую пленку.** Если посуда не удовлетворяет этим критериям, повторяют пункты 2, 3 до тех пор, пока посуда не будет чистой.

**5. Хорошо вымытую в теплой воде посуду обязательно 2-3 раза споласкивают дистиллированной водой для удаления солей, содержащихся в водопроводной воде.**

**6. Сушка спиртом стеклянных мер на налив.** Ополаскивают сосуд сначала чистым спиртом, затем продувают холодный воздух.

## 9. Калибровка мер, отъюстированных на слив

### 9.1 Правила работы с пипетками на полный и частичный слив

Для заполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость, которую втягивают при помощи дозатора или груши. Когда уровень жидкости поднимается выше метки на 2 – 3 см, снимают дозатор или грушу, и быстро закрывают верхнее отверстие *указательным пальцем* (рис. 5 а). Пипетку следует держать *строго вертикально*, приподняв над раствором таким образом, чтобы *метка находилась на уровне глаз* (рис. 5 в). Жидкость необходимо выпускать по каплям, пока *край мениска раствора не совпадет с меткой*, нанесенной на пипетку (рис. 3).

После этого отверстие пипетки плотно закрывают пальцем и переносят ее в другой

|           |   |               |            |               |
|-----------|---|---------------|------------|---------------|
| № издания | 1 | Дата введения | 01.01.2021 | Стр. 10 из 21 |
|-----------|---|---------------|------------|---------------|

сосуд.

Чтобы вылить жидкость из пипетки, прикасаются ее нижним концом к внутренней поверхности колбы (рис. 5 г). Слегка приоткрывают указательный палец, удерживающий жидкость в пипетке, и **ослабляют нажим пальца, давая жидкости медленно стечь в течении нескольких секунд (время слива)**. Ни в коем случае нельзя просто отнять палец от отверстия, так как при быстром выливании жидкости значительная часть ее останется на стенках пипетки.

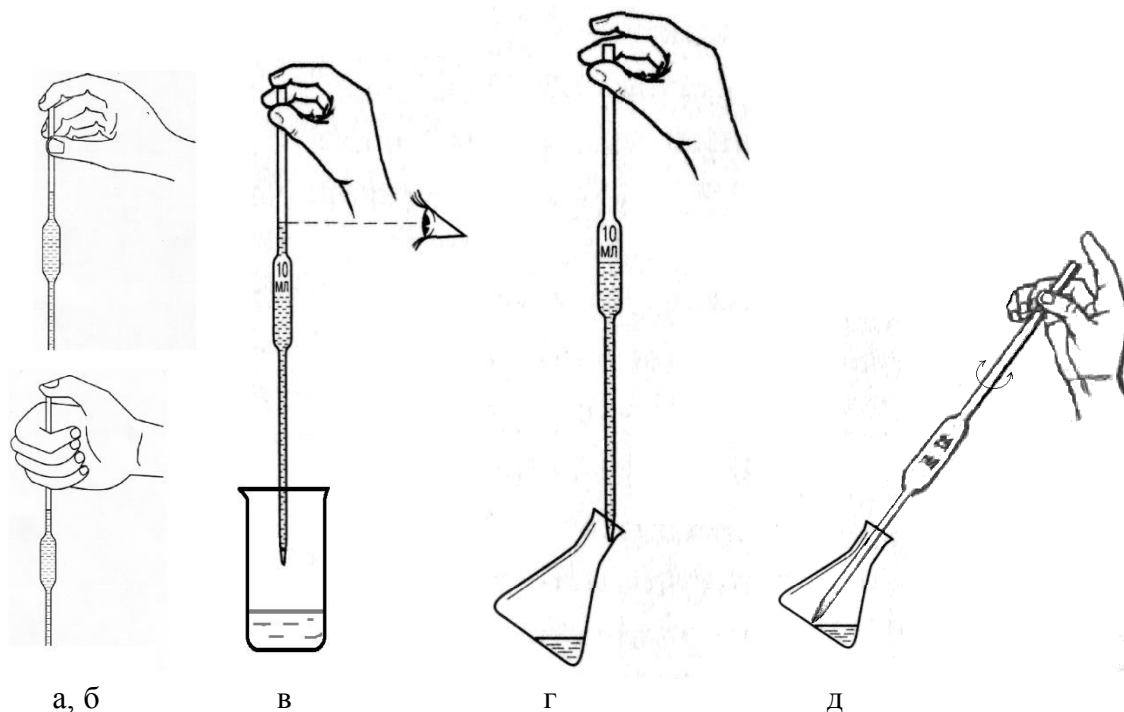


Рис. 5. Приемы работы с пипеткой: правильное (а) и неправильное (б) положение пальцев при отборе объема; положение пипетки при установке мениска (v), сливании раствора (г), удалении последних капель раствора (д)

Выпустив жидкость из пипетки, ее *остаток* (для пипеток с одной меткой или на полный слив) удаляют *прикосновением кончика пипетки к доньшку наклоненной колбы в течение нескольких секунд (времени ожидания), затем слегка поворачивают пипетку вокруг оси* (рис. 5 д). После этого пипетку вынимают, не обращая внимания на жидкость, которая в ней осталась. **Остаток жидкости из пипетки выдувать нельзя**, так как этот объем не учитывается при градуировке мерной посуды.

## 9.2 Правила работы с выдувными (серологическими) пипетками

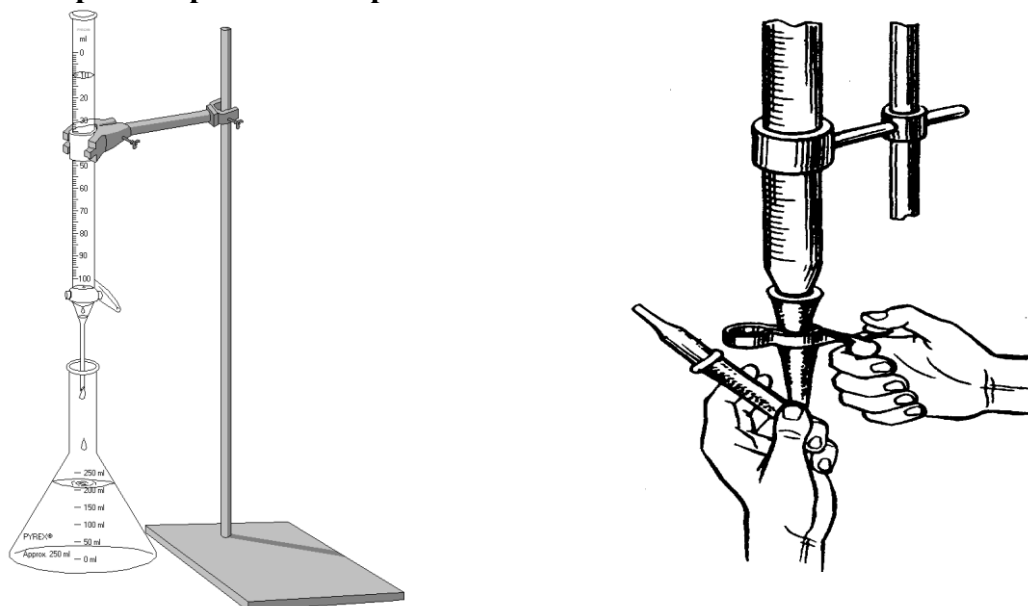
Правила работы с выдувными пипетками принципиально отличаются от химических пипеток на полный слив, так как их нужно выдувать полностью. При калибровке выдувной пипетки слив проводят в склянку, которая должна быть наклонена так, чтобы сливным кончик соприкасался с внутренней стенкой склянки. Движение сливного кончика относительно стенки склянки (поворот пипетки вокруг оси как это выполняется для невыдувных пипеток) не допускается. **Для обеспечения полного слива жидкости** нужно удостовериться в том, что мениск остановился в сливном кончике, затем последнюю каплю выдувают из пипетки, а пипетку извлекают из приемной склянки.



Для того, чтобы не перепутать обычные пипетки на полный слив с выдувными пипетками на полный слив, нужно иметь в виду, что сливной кончик выдувных пипеток удлиненный и узкий примерно одного диаметра на протяжении 10 мм, а диаметр пипетки продолжает сохраняться неизменным на протяжении еще 10 мм ниже последней отметки. Как показано на рисунке 6.

Рис. 6 Внешний вид выдувных пипеток

### 9.3 Правила работы с бюретками



а) Жидкость спускается не касаясь кончиком бюретки стеклянного сосуда. б) Удаление воздуха из кончика бюретки

Рис. 7. Бюретке в штативе.

Подготовленную к работе бюретку закрепляют вертикально в штативе (рис.7а) и заполняют жидкостью через воронку с коротким концом так, чтобы он не доходил до уровня нулевого деления.

Затем открывают зажим (кран), чтобы заполнить раствором часть бюретки до нижнего конца капилляра и **удалить пузырьки воздуха**. Если они останутся, объем жидкости, слитый с бюретки, будет определен **неправильно**. Для удаления пузырьков воздуха кончик бюретки поднимают под углом, слегка открывают зажим и выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис.7б.).

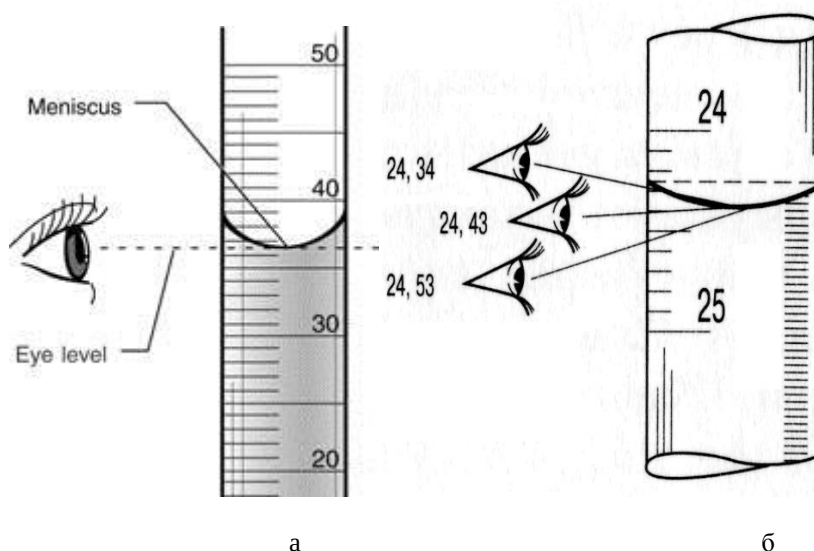


Рис. 8. Правильный отсчёт по бюретке (а). Ошибка в показаниях, возникающая при различном положении глаза наблюдателя (б).

Бюретку устанавливают на нуль *только после того*, как убедятся, что кончик бюретки заполнен раствором.

*Воронку*, с помощью которой в бюретку наливают раствор, *во время слива раствора, воронку вынимают* и кладут на стол. Капли, оставшиеся на воронке, могут менять объем жидкости в бюретке, увеличивая его, что может привести к неправильной записи объема, пошедшего на титрование и, следовательно, к неправильному результату измерений.

Перед *каждым измерением* нужно обязательно *установить уровень* жидкости в бюретке на *нулевое деление шкалы*.

Отсчет объема по бюретке проводят по нижнему краю мениска (рис. 6), при этом *глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска* во избежание ошибки измерения. Различия в определении объемов при неправильном положении глаз показаны на рис. 8 б.

#### 9.4 Проведение калибровки пипеток, бюреток (сливные меры)

Пипетки и бюретки не требуется сушить. Перед проведением калибровки наоборот необходимо 2-3 раза дистиллированную воду на 2-3 см выше метки и спустить её для обеспечения полного смачивания внутренней поверхности.

1. Измерить температуру, влажность и давление воздуха.
2. Измерить температуру воды в термостатированном стакане.
3. Поставить сосуд для взвешивания на чашку весов (смотреть таб.1).
4. После стабилизации показания весов с сосудом для взвешивания, весы обнулить.
5. Набрать измеряемый объем на калибруемой посуде.
6. Спустить необходимый объем в соответствии с правилами обращения с пипеткой или бюреткой.
7. После стабилизации показания весов, записать массу.
8. Повторить процедуры пунктов 4-7 ещё пять раз.
9. Измерить температуру жидкости (воды) в конце серий измерений.
10. Измерить внутренний диаметр пипетки, записать измеренное значение (рис. 9).

## 10.Проведение калибровки колб, цилиндров, стаканов, мензурок (наливные меры)

Все наливные меры должны быть высушены перед каждым измерением

1. Измерить температуру, влажность и давление воздуха.
2. Измерить температуру воды в термостатированном стакане.
3. Взвесить сухую колбу (см. Таб.1).
4. Наполнить по нижнему мениску до метки водой.
5. Взвесить наполненную колбу.
6. Слить воду и высушить посуду.
7. Повторить пункты 3,4,5 три раза (обычно измерения проводятся в разные дни).
8. Измерить внутренний диаметр горловины колбы, записать измеренное значение.(рис.9)

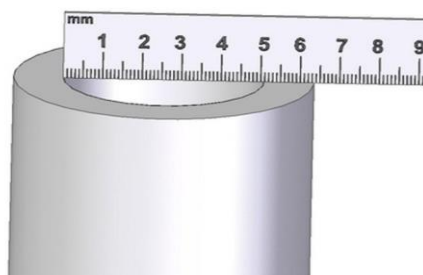


Рис.9 Измерения внутреннего диаметра неградуированной мерной посуды (пипеток, горловины колбы).

### Дополнительные рекомендации по проведению измерений

Мерная колба или приемный сосуд (см. 6.6) в пустом и наполненном состоянии должны быть взвешены при одинаковой температуре, т.е. в короткий интервал времени между измерением пустого и заполненного сосуда. Взвешивание должно производиться с осторожностью и быстро, чтобы свести к минимуму потери на испарение, которые могут стать источником заниженной массы воды в сосуде.

При этом возможны два варианта реализации взвешивания:

1. Тарирование пустого сосуда (т.е.е приведение его массы к “0”) и взвешивание только заполненного сосуда, что будет соответствовать массе воды в сосуде.
2. Сосуд может быть взвешен пустой  $I_{\text{пустой}}$  и заполненный  $I_{\text{заполненный}}$ , Тогда масса воды находится по разности  $I_{\text{заполненный}} - I_{\text{пустой}}$

Температура и барометрическое давление воздуха регистрируются для использования в последующих расчетах.

Для уменьшения испарения во внутреннюю камеру весов помещают небольшую ёмкость с дистиллированной водой, таким образом чтобы не задевать чашку весов.

## 11.Вычисления

### Определение среднего объёма

$$\bar{V} = \frac{V_i}{n} \quad (1)$$

### Определение систематической ошибки

$$e = \bar{V} - V_N \quad (2)$$

где:

$\bar{V}$  - средний

$V_N$  – номинальный

### Определение стандартного отклонения и коэффициента вариации

$$s = \sqrt{\frac{\sum (V_i - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$V_i$  - объём измеренный в i-том измерении

$$CV = \frac{100 \cdot s}{\bar{V}} \quad (4)$$

CV - коэффициент вариации

## 12. Расчёт неопределенности измерений

Модельное уравнение для расчета неопределенности измерений имеет вид

$$V_0 = (I_l - I_e) \cdot \frac{1}{\rho_w - \rho_a} \cdot \left[ 1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \right] \cdot [1 - \gamma(t - t_0)] \quad (5)$$

$I_l$  - масса (показания весов)

$I_e$  – взвешивание соответствующие обнулению весов

$\rho_b$  - плотность гири используемых для калибровки весов

$\gamma$  - кубический коэффициент термического расширения материала

$t$  - среднее значение температуры

$t_0$  - стандартная температура

### Таблица коэффициентов расширения материала

| Материал                                                               | Коэффициент объемного расширения<br>$\alpha_c$                     |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Боросиликатное стекло (Дюран, Pyrex, Rasotherm)                        | $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$                                    |
| Боросиликатные стекла (например Durobax, Fiolax, устройство стекла 20) | $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$                                   |
| Известково - натриевое стекло, АР стекло                               | $27,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$                                   |
| Пластмассы                                                             | $300 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ до $600 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ |

Неопределенность объёма дается выражением:

$$u_{\text{стан}V_0}^2 = (C_m \cdot u_m)^2 + (C_{t_w} \cdot u_{t_w})^2 + (C_{\rho_w} \cdot u_{\rho_w})^2 + (C_{\rho_a} \cdot u_{\rho_a})^2 + (C_{\rho_b} \cdot u_{\rho_b})^2 + (C_\gamma \cdot u_\gamma)^2 + (C_{\text{мен}} \cdot u_{\text{мен}})^2 \quad (6)$$

$$u_\gamma = 2,85788E-06 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (7)$$

$$u_{\rho_b} = 0,02 \cdot 7,950 = 160 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \quad (8)$$

$$u(\Delta_{er}) = u(\delta V_{\text{мен}}) = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

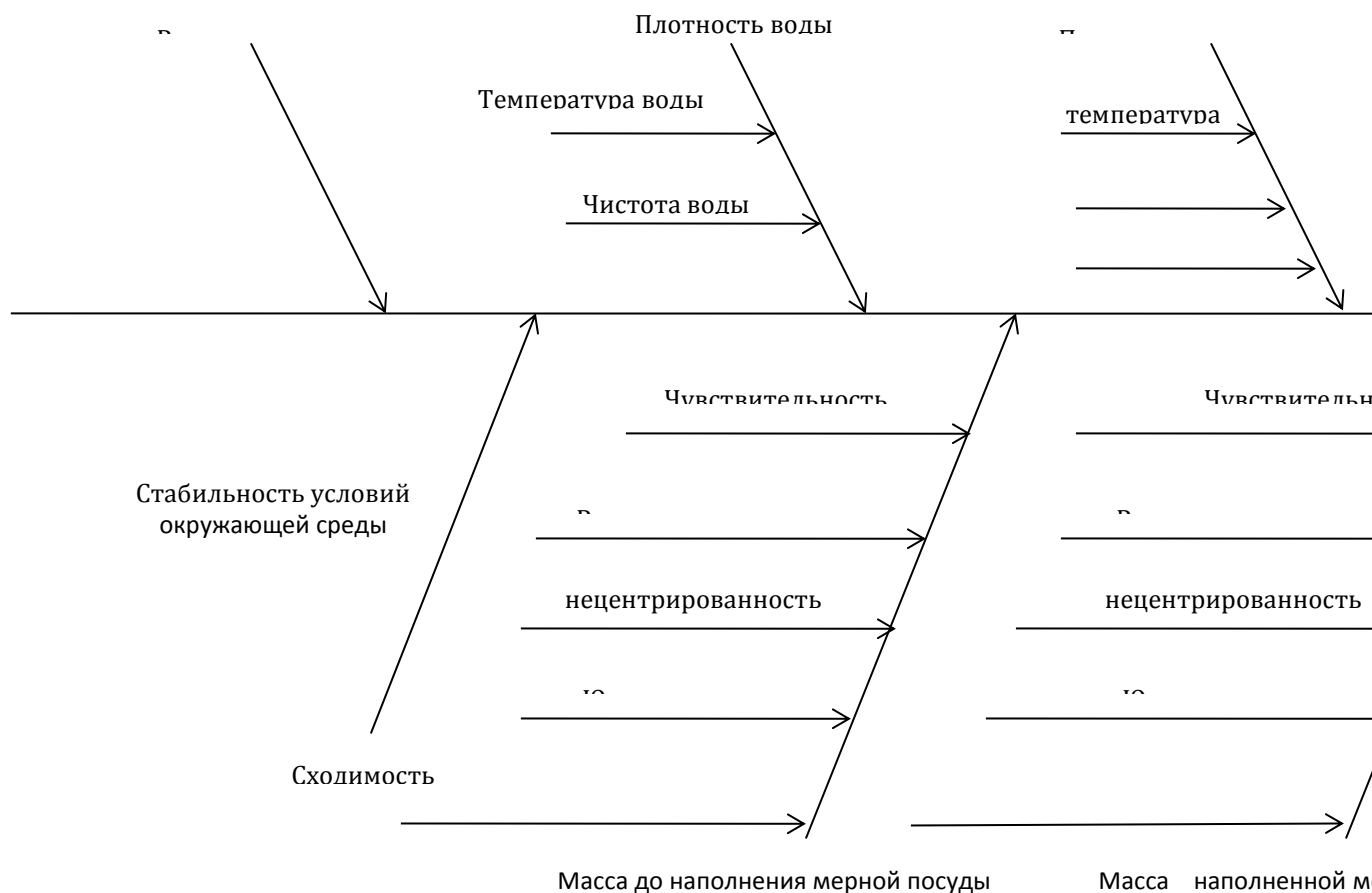


Рис 10. диаграмма «причина – следствие» для калибровки стеклянной мерной посуды

#### Расчет плотности воды:

$$\rho_w = a_5 \left[ 1 - \frac{(t-a_1)^2(t+a_2)}{a_3(t+a_4)} \right] \quad (\text{ф. Танака}) \quad (10)$$

где:

$t$  – измеренная средняя температура воды

$$a_1 = -3,983035 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$a_2 = 301,797 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$a_3 = 522528,9 \text{ } ^\circ\text{C}^2$$

$$a_4 = 69,34881 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$a_5 = 0,999974950 \text{ г/мл} = 999,97495 \text{ кг}$$

#### Неопределённость плотности воды:

$$u_{\rho_w} = \frac{(\rho_w(t+R_{term}) - R_w(t-R_{term}))/2}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

$\rho_w(t+R_{term}), R_w(t-R_{term})$  – означает, что необходимо рассчитать по формуле (2) плотность воды при температуре -  $t+R_{term}$  и  $t-R_{term}$  соответственно.

$\rho_w$  – плотность воды

$t$  – температура воды

$R_{term}$  - разрешение термометра (цена деления)

$$u_{\rho_w}^2 = u_f^2 + u_{\rho_{wt}}^2 + u_{\rho_w}^2 \quad (12)$$



$$u_{t_w} = \sqrt{u_{t_{\text{измер}}}^2 + u_{t_{\text{стаб}}}^2} \quad (13)$$

**Расчет плотности воздуха:**

$$\rho_a = \frac{0,34848 \cdot P - 0,009024 \cdot hr \cdot e^{0,0612 \cdot t}}{273,15 + t} \quad (14)$$

$t_a$  – температура воздуха °C

$P$  – давление

$hr$  – влажность

**Неопределённость плотности воздуха даётся выражением:**

$$u_{\rho_a} = \sqrt{u_f^2 + (c_p \cdot u_p)^2 + (c_t \cdot u_t)^2 + (c_{h_r} \cdot u_{h_r})^2} \quad (15)$$

или в таком виде:

$$u_{\rho_a} = u_f^2 + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial p} u_p\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial t} u_t\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial h_r} u_{h_r}\right)^2 \quad (16)$$

**Неопределенность приближенной формулы для расчета плотности воздуха:**

$$u_f = 0,00097 \quad (17).$$

**Коэффициенты чувствительности:**

$$c_p = 0,00001 \cdot \rho_a \quad (18)$$

$$c_t = -0,0034 \cdot \rho_a \quad (19)$$

$$c_{h_r} = -0,01 \cdot \rho_a \quad (20)$$

$$u_p = \frac{0,14}{2} = 0,07 \text{ гПа} \quad (21)$$

$$u_t = \frac{0,05}{2} = 0,025 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (22)$$

$$u_{h_r} = \frac{1,8}{2} = 0,9 \% \quad \text{переводим из \%} = 0,001 \cdot 0,9 = 0,009 \quad (23)$$

**Неопределенность объёма:**

Для удобства расчётов уравнение (5) обозначим:

$$\frac{1}{\rho_w - \rho_a} = A$$

$$1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} = B$$

$$[1 - \gamma(t - t_0)] = C$$

Тогда модельное уравнение примет вид:

$$V_0 = (I_l - I_e) * A * B * C \quad (24)$$

**Расчет стандартного отклонения:**

$$s(\bar{V}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (25)$$

(вклад сходимости), для расчета неопределенности

**Расчет коэффициентов чувствительности**

**Коэффициент чувствительности по массе:**

$$C_m = \frac{1}{\rho_w - \rho_a} * 1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} * [1 - \gamma(t - t_0)] \quad (26)$$

или:

$$C_m = A * B * C$$

**Коэффициент чувствительности по плотности воды:**

$$C_{\rho_w} = (I_l - I_e) * \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) * [1 - \gamma(t - t_0)] * \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)^2} \quad (27)$$

$$\text{или: } C_{\rho_w} = (I_l - I_e) * B * C * \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)^2}$$

$$C_{\rho_w} = (I_l - I_e) * \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) * [1 - \gamma(t - t_0)] * \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)^2} \quad (27)$$

$$\text{or: } C_{\rho_w} = (I_l - I_e) * B * C * \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)^2}$$

**Коэффициент чувствительности по плотности воздуха:**

$$C_{\rho_a} = (I_l - I_e) * \frac{1}{\rho_w - \rho_a} * [1 - \gamma(t - t_0)] * \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) * \frac{1}{\rho_w - \rho_a} - \frac{1}{7950} \quad (28)$$

или:

$$C_{\rho_a} = (I_l - I_e) * A * C * B * A - \frac{1}{7950}$$

**Коэффициент чувствительности по плотности гирь:**

$$C_{\rho_b} = (I_l - I_e) * \frac{1}{\rho_w - \rho_a} * [1 - \gamma(t - t_0)] * \frac{\rho_a}{7950^2} \quad (29)$$

или:

$$C_{\rho_b} = (I_l - I_e) * A * C * \frac{\rho_a}{7950^2}$$

**Коэффициент чувствительности по коэффициенту термического расширения материала:**

$$C_{\gamma} = (I_l - I_e) * \frac{1}{\rho_w - \rho_a} * \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) * (\bar{t} - 20) \quad (30)$$

или:

$$C_{\gamma} = (I_l - I_e) * A * B * (\bar{t} - 20)$$

**Коэффициент чувствительности по температуре воды:**

$$C_{t_w} = (I_l - I_e) * \frac{1}{\rho_w - \rho_a} * \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) * (0,0000099) \quad (31) \text{ или}$$

$$C_{t_w} = (I_l - I_e) * A * B * (0,0000099)$$

**Неопределенность измерения массы:**

$$u_m = \sqrt{u_{m_{\text{пол}}}^2 + u_{m_{\text{пус}}}^2} \quad (32)$$

**Неопределенность считывания мениска:**

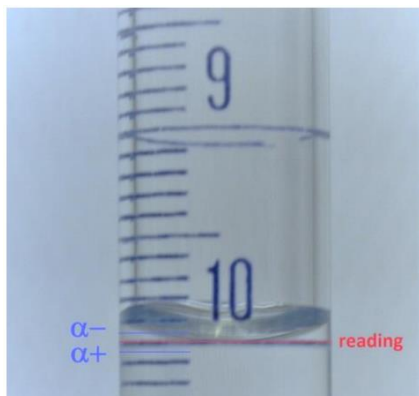


Рис. 11 Ошибка объема, связанная со считыванием мениска, в данном примере  $\alpha = 0,1$  мл

Ошибка считывания мениска будет равна объему воды, который помещается в цене деления шкалы мерной посуды  $\alpha$  (рис. 11).

Например, если цена деления пипетки составляет 0,01 мл, то набранный объем находится в  $10,00 \pm 0,05$  мл.

$$u_{men} = \frac{\alpha}{2\sqrt{3}}$$

В случае, неградуированной посуды (пипетки с одной отметкой, мерные колбы)

$\alpha$  рассчитывается как объем, который помещается в толщине мениска  $d = 1$  мм по формуле:

$$\alpha = \pi * R^2 * d$$

**Суммарная стандартная находится по формуле:**

$$u_{V_0} = \sqrt{u_{\text{стан } V_0}^2} \quad (33)$$

**Расширенная неопределенность находится по формуле:**

$$U_{0,95} = 2 * u_{V_0} \quad (34)$$

$$u_{\text{стан } V_0}^2 = (C_m * u_m)^2 + (C_{t_w} * u_{t_w})^2 + (C_{\rho_w} * u_{\rho_w})^2 + (C_{\rho_a} * u_{\rho_a})^2 + (C_{\rho_b} * u_{\rho_b})^2 + (C_{\gamma} * u_{\gamma})^2 + (C_{men} * u_{men})^2$$

## 12. Бюджет неопределенности

Бюджет неопределенности на примере колбы на 100 мл выглядит следующим образом:

| Величина<br>( $x_i$ )                                                | Значение | Распределение                                | Стандартная<br>неопределенность<br>$u(x_i)$ | Коэффициент<br>чувствительности<br>$c_i$ | Неопределенность<br>$u(y_i)$ мкл | Вклад<br>неопределенности<br>$u^2(y_i)$ мкл |
|----------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|
| Повторяемость<br>измерения (мкл)                                     | 0        | нормальное                                   | 0,001                                       | 1                                        | 0,001000                         | 0,000 0010                                  |
| Неопределённость<br>взвешивания (мг)                                 | 100,09   | нормальное                                   | 1,2                                         | 1,00265                                  | 0,001203                         | 0,000 0014                                  |
| Плотность воздуха<br>(мг / мкл)                                      | 1,08495  | суммарная<br>неопред.<br>нормальное<br>распр | 0,000000937                                 | 87,77787374                              | 0,000000082                      | 0,000 0000                                  |
| Плотность воды<br>(мг/ мкл)                                          | 0,99831  | суммарная<br>неопред.<br>нормальное<br>распр | 0,0000012                                   | -100,3696                                | -0,000116                        | 0,000 0000                                  |
| Плотность<br>эталонных гирь<br>(мг / мкл)                            | 8        | нормальное                                   | 0,08                                        | 0,001718407                              | 0,000137                         | 0,000 0000                                  |
| Коэффициент<br>расширения от<br>материала посуды<br>(° C-1)          | 0,000009 | прямоугольное                                | 0,00000259                                  | 48,544                                   | 0,000126                         | 0,000 0000                                  |
| Температура воды<br>(°C)                                             | 19,52    | нормальное                                   | 0,1                                         | 0,000900816                              | -0,00009008                      | 0,000 0008                                  |
| Мениск (см)                                                          | 1,2      | нормальное                                   | 0,0033                                      | 1                                        | 0,003300                         | 0,000 0109                                  |
| Суммарная стандартная неопределенность в квадрате (мл <sup>2</sup> ) |          |                                              |                                             |                                          |                                  | 0,000 013                                   |
| Суммарная стандартная неопределенность (мл)                          |          |                                              |                                             |                                          |                                  | 0,0037                                      |

$$u_{\text{стан}V_0}^2 = (1,00265 * 1,2)^2 + (0,000900816 * 0,01)^2 + (-100,3696 * 0,0000012)^2 + (87,7779 * 0,000000937)^2 + (0,00172 * 0,08)^2 + (48,544 * 0,00000259)^2 + (0,0033 * 1)^2$$

$$u_{\text{стан}V_0} = \sqrt{0,000013}$$

$$U_{0,95} = 2 * 0,0037 = 0,007$$

## 14. Оформление результатов калибровки

Калибровка стеклянной мерной посуды может оформляться сертификатом калибровки в соответствии с требованиями раздела 7.8 ISO/IEC 17025. Если лаборатория проводит внутреннюю калибровку своей собственной стеклянной посуды, то в качестве результатов калибровки достаточно иметь записи результатов взвешивания и электронные расчеты фактического вместимости стеклянной посуды с её неопределенностью. Каждая единица калиброванной посуды должна быть идентифицирована (с помощью травления, гравировки, ключующихся ярлыков и др.) для того, чтобы обеспечить возможность сопоставления результатов калибровки с конкретной единицей посуды.

|  |                                              |                                                                             |                     |
|--|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|
|  | <b>Кыргызский<br/>центр<br/>аккредитации</b> | <b>Руководство по калибровке мерной<br/>посуды гравиметрическим методом</b> | <b>КЦА-ПА21 ООС</b> |
|--|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|

**Лист информации о внесенных изменениях в редакции № \_\_\_\_**

| <b>№ п.п.,<br/>прилож.</b> | <b>Предыдущая редакция</b> | <b>№ п.п.,<br/>прилож.</b> | <b>Новая редакция</b> |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
|                            |                            |                            |                       |

**Лист ознакомления**

| <b>Ф.И.О</b>   | <b>Дата</b> | <b>Подпись</b> |
|----------------|-------------|----------------|
| Дюшеналиева Ч. |             |                |
| Бегалиева Г.   |             |                |
| Жапарова Ж.    |             |                |
| Ибраева Б.     |             |                |
| Айылчиева М.   |             |                |
| Джамакеева А.  |             |                |

Утвержденный вариант (Оригинал) находится в папке «Действующие документы» Сетевого окружения

|                  |          |                      |                   |                      |
|------------------|----------|----------------------|-------------------|----------------------|
| <b>№ издания</b> | <b>1</b> | <b>Дата введения</b> | <b>01.01.2021</b> | <b>Стр. 21 из 21</b> |
|------------------|----------|----------------------|-------------------|----------------------|