

# Wzorcowanie tłokowych przyrządów do pomiaru objętości w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi

## The calibration of the piston-operated volumetric apparatuses in Regional Office of Measures in Lodz

**Marlena Pintera–Zalasa, Andrzej Kela** (Okręgowy Urząd Miar w Łodzi)

W artykule przedstawiono rodzaje przyrządów tłokowych do pomiaru objętości, metodę ich wzorcowania stosowaną w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi, źródła niepewności wynikające ze stosowania tej metody oraz omówiono międzynarodowe porównania międzylaboratoryjne, w których uczestniczył Okręgowy Urząd Miar w Łodzi dotyczące jednokanałowych pipet tłokowych.

In the paper the different types of the piston-operated volumetric apparatuses have been presented, as well as their calibration method applied in the Regional Office of Measures in Lodz, including the uncertainty sources resulting from this method. International interlaboratory comparisons concerning the single-channel piston pipettes, in which the Regional Office of Measures in Lodz participated, have also been discussed.

### Wstęp

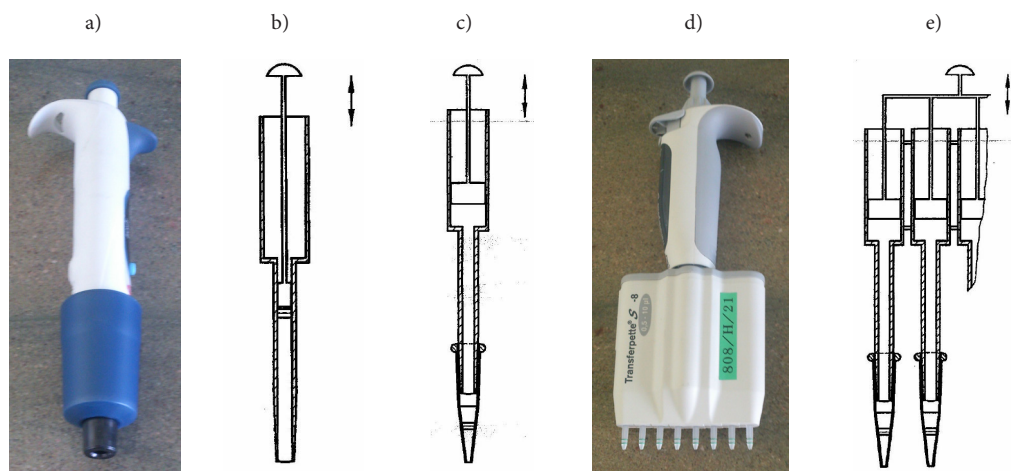
Tłokowe przyrządy do pomiaru objętości stosowane są w technice laboratoryjnej już od dawna. Pierwszy prototyp mikropipety został wykonany w 1957 r. przez Heinricha Schnitgera w Instytucie Chemii Fizjologicznej Uniwersytetu w Marburgu. Wynikało to z potrzeby pobrania do analizy dużej liczby próbek o pojemnościach mniejszych niż 1 ml, zastępując w tym czasie zwykłą procedurę korzystania z cienkiej pipety szklanej, w której ciecz były zasysane ustami. Na początku lat 60. współzałożyciel firmy Eppendorf, dr Heinrich Netheler, odziedziczył prawa do mikropipet i rozpoczął ich komercyjną produkcję oraz zainicjował globalne użytkowanie mikropipet w laboratoriach. W latach 70. XX wieku poprzez współpracę grupy osób, głównie Warrena Gilsona i Henry'ego Lardy, na Uniwersytecie Wisconsin–Madison zostały wynalezione regulowane mikropipety, lecz dopiero niespełna dziesięć lat temu zostały znormalizowane wymagania metrologiczne dotyczące tych przyrządów pomiarowych. 15 września 2002 r. ukazało się pierwsze wydanie sześcioczęściowej normy ISO 8655 [1–6]. W Polsce zainteresowanie tymi przyrządami było tak duże, że w rok później Polski Komitet Normalizacyjny, uchwałą z dnia 2 września 2003 r. uznał wszystkie sześć części wyżej wymienionej normy ISO za Polską Normę.

Początkowo producenci przyrządów tłokowych w swoich punktach serwisowych dokonywali sprawdzenia tych przyrządów na zgodność z wyżej wymienioną normą. W miarę, jak tłokowe przyrządy do pomiaru objętości zaczęły wypierać z użycia szklane przyrządy pomiarowe, powstały akredytowane laboratoria wzorcujące, specjalizujące się w ich wzorcowaniu. Pierwsze laboratorium otrzymało akredytację PCA w grudniu 2009 r.

Obecnie w Polsce działają cztery laboratoria wzorcujące, w tym trzy posiadające akredytację PCA. Jako pierwsza w polskiej administracji miar, akredytację PCA otrzymała Pracownia Pomiarów Objętości Wydziału Termodynamiki Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi, było to w marcu 2011 r. Obecnie pracownia wykonuje wzorcowanie przyrządów tłokowych w najszerszym zakresie w kraju.

### Rodzaje przyrządów tłokowych do pomiaru objętości

Rozróżnia się następujące rodzaje tłokowych przyrządów do pomiaru objętości: jednokanałowe i wielokanałowe pipety tłokowe, biurety tłokowe, dozowniki oraz dilutory. Ze względu na brak zapotrzebowania ze strony klientów, w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi nie wykonuje się wzorcowania dilutorów.



Rys. 1. Pipety tłokowe: a) jednokanałowa pipeta tłokowa, b) schemat jednokanałowej pipety tłokowej typu A, c) schemat jednokanałowej pipety tłokowej typu D, d) wielokanałowa pipeta tłokowa, e) schemat wielokanałowej pipety tłokowej

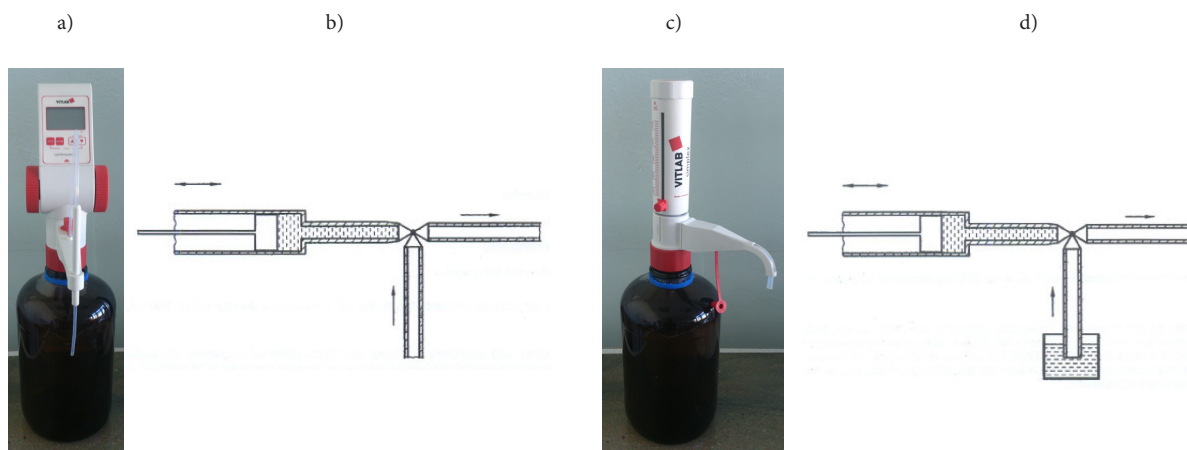
### Jednokanałowe i wielokanałowe pipety tłokowe

Pipety tłokowe są stosowane do odbierania i odmierzania cieczy. Jednokanałowe pipety tłokowe posiadają tylko jeden zespół tłok – cylinder, natomiast każdy kanał wielokanałowej pipety tłokowej jest wyposażony w taki zespół. Wszystkie kanały pipety wielokanałowej mają wspólny mechanizm uruchamiający zasysanie i wydawanie (odmierzanie) cieczy tak, że jednakowa objętość cieczy może zostać odmierzona i dostarczona równocześnie do tylu zbiorników, ile kanałów ma pipeta. Pipety produkowane są o stałej lub zmiennej (regulowanej) objętości. Ze względu na konstrukcję zespołu tłok – cylinder rozróżniamy pipety typu A, z przestrzenią powietrzną

między powierzchnią tłoka a powierzchnią cieczy oraz typu D, bez takiej przestrzeni powietrznej.

### Biurety tłokowe i dozowniki

Biurety tłokowe są stosowane do odmierzania cieczy podczas miareczkowania lub sporządzania roztworów o określonym stężeniu. Odmierzona objętość jest widoczna na wyświetlaczu ciekłokrystalicznym (może być również rejestrowana przez program komputerowy). Napełnianie biurety może odbywać się ręcznie (np. przy użyciu pokrętła) lub mechanicznie (np. przy użyciu napędu elektrycznego, hydraulicznego lub pneumatycznego).

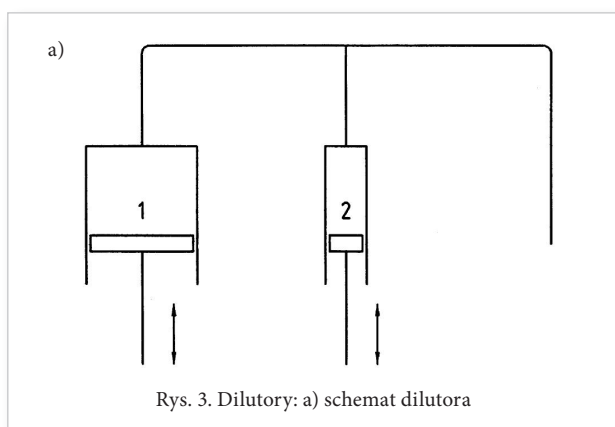


Rys. 2. Biurety tłokowe i dozowniki: a) biureta tłokowa, b) schemat biurety tłokowej, c) dozownik butelkowy, d) schemat dozownika butelkowego

Dozowniki stosowane są do stale powtarzającego się dozowania odmierzonej objętości cieczy. Ze względu na sposób pobierania cieczy, dozowniki mogą być bez zaworu (strzykawkowe) lub z zaworem (butelkowe), a ze względu na sposób dozowania – jednokrotnego dla każdego napełnienia dozownika lub wielokrotnego podczas każdego jego napełnienia. Napełnianie dozownika może być ręczne lub mechaniczne.

### Dilutory

Dilutory są stosowane do sporządzania roztworów o ściśle określonym stężeniu. Dokładnie odmierzona objętość rozcieńczalnika zostaje zassana do cylindra nr 1, a dokładnie odmierzona objętość próbki rozcieńczanej cieczy do cylindra nr 2. Następnie objętość próbki rozcieńczanej cieczy wspólnie z objętością rozcieńczalnika zostaje wydalona do naczynia, w którym ma znajdować się przygotowywany roztwór.



### Wzorcowanie przyrządów tłokowych do pomiaru objętości

Zakres pojemności nominalnych przyrządów tłokowych, wzorcowanych w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi, jest następujący:

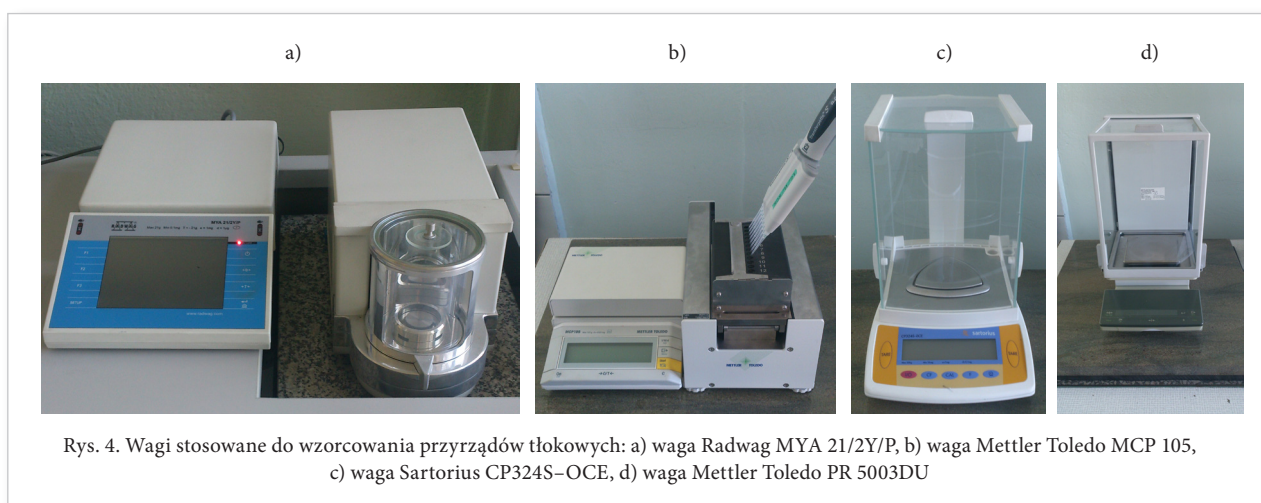
- pipety tłokowe jednokanałowe o stałej i regulowanej pojemności – w zakresie pojemności nominalnych od 1  $\mu\text{l}$  do 10 000  $\mu\text{l}$ ,
- pipety tłokowe wielokanałowe – w zakresie pojemności nominalnych od 10  $\mu\text{l}$  do 1200  $\mu\text{l}$ ,
- biurety tłokowe – w zakresie pojemności nominalnych od 1000  $\mu\text{l}$  do 50 000  $\mu\text{l}$ ,
- dozowniki – w zakresie pojemności nominalnych od 1000  $\mu\text{l}$  do 50000  $\mu\text{l}$ .

Wzorcowania wyżej wymienionych przyrządów tłokowych dokonuje się metodą grawimetryczną (wagową), przedstawioną w normie [6, 9].

### Metoda grawimetryczna (wagowa)

Przed przystąpieniem do wzorcowania przyrządu tłokowego w określonym punkcie wzorcowania, w zależności od pojemności nominalnej tego punktu, należy dobrać odpowiedni wzorzec odniesienia, zgodnie z kryteriami określonymi w normie [6] oraz odpowiednie naczynko wagowe. Wzorcami odniesienia stosowanymi w Pracowni Pomiarów Objętości Wydziału Termodynamiki Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi są następujące elektroniczne wagi nieautomatyczne (rys. 4):

- Radwag MYA 21/2Y/P o numerze fabrycznym 353782/12, o zakresie pomiarowym od 0,1 mg do 21 g, z działką elementarną 0,001 mg, z wewnętrzną kalibracją, wyposażona w kurtynę



- parową – stosowana do pipet jednokanałowych w zakresie pojemności wzorcowanej od 1 µl do 1000 µl,
- Mettler Toledo MCP 105 o numerze fabrycznym 1128273669, o zakresie pomiarowym do 101 g, z działką elementarną 0,01 mg, z wewnętrzną kalibracją, wyposażona w kurtynę parową i karetkę do automatycznego dziesięciokrotnego pomiaru masy każdego z kanałów pipety – stosowana do pipet jednokanałowych w zakresie pojemności wzorcowanej od 10 µl do 10 000 µl i do pipet wielokanałowych w zakresie pojemności wzorcowanej od 10 µl do 1200 µl,
  - Sartorius CP324S–OCE o numerze fabrycznym 21802485, o zakresie pomiarowym od 10 mg do 320 g, z działką elementarną 0,1 mg i działką legalizacyjną 1 mg, z wewnętrzną kalibracją – stosowana w zakresie pojemności wzorcowanej powyżej 1000 µl do 15 000 µl,
  - Mettler Toledo PR 5003DU o numerze fabrycznym 1119203324, o pierwszym zakresie pomia-

rowym od 100 mg do 1010 g z działką elementarną 1 mg i działką legalizacyjną 10 mg, oraz drugim zakresie pomiarowym od 1010 g do 5100 g, z działką elementarną 10 mg i działką legalizacyjną 100 mg z wewnętrzną kalibracją – stosowana w zakresie pojemności wzorcowanej powyżej 15 000 µl do 50 000 µl. Do wzorcowania przyrządów tłokowych waga wykorzystywana jest w zakresie pomiarowym od 21 g do 1010 g.

Jako medium, podczas wzorcowania przyrządów tłokowych do pomiaru objętości stosuje się wodę destylowaną klasy czystości co najmniej 3, zgodnie z normą [6 i 8]. Wzorcowanie przyrządów tłokowych metodą wagową w określonym punkcie wzorcowania polega na zważeniu wody destylowanej, uprzednio zassanej do cylindra naczynia tłokowego i następnie wydawanej do naczynka wagowego. Dla każdego z punktów wzorcowania należy wykonać dziesięć pomiarów masy wody, monitorując w sposób ciągły warunki środowiskowe i temperaturę wody destylowanej. Następnie dla każdego z punktów wzorcowania

Tabela 1. Przykładowy budżet niepewności sporządzony dla wzorcowanej jednokanałowej pipety tłokowej

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
$\rho_b$	8 g/cm <sup>3</sup>	0,3 g/cm <sup>3</sup>	prostokątny	0,0181 cm <sup>3</sup> µl/g	0,0054 µl
$m$	1,00228 g	0,0000024 g	prostokątny	1002,786 µl/g	0,0024 µl
$t_w$	20,107 °C	0,021 °C	prostokątny	-1,943 µl/°C	-0,041 µl
$t_a$	20,4 °C	0,073 °C	prostokątny	-0,00391 µl/°C	-0,00029 µl
$p_a$	974,9 hPa	0,39 hPa	prostokątny	0,00105 µl/hPa	0,00041 µl
$h_a$	59,65 %	0,53 %	prostokątny	-9,27·10 <sup>-5</sup> µl/%	-0,000049 µl
$\beta$	0,00045 °C <sup>-1</sup>	0,0000058 °C <sup>-1</sup>	prostokątny	-107,548 µl/°C	-0,00062 µl
$\delta V_{20\text{-ml}}$	0 g	0,00012 g	prostokątny	1002,79 µl/g	0,12 µl
$\delta V_{20\text{-mpw1}}$	0 g	0,00012 g	prostokątny	1002,79 µl/g	0,12 µl
$\delta V_{20\text{-mpw2}}$	0 g	0,00012 g	prostokątny	1002,79 µl/g	0,12 µl
$\delta V_{20\text{-evap}}$	0 g	0,000012 g	prostokątny	1002,786 µl/g	0,012 µl
$\delta V_{20\text{-td}}$	0 °C	1,15 °C	prostokątny	-0,45 µl/°C	-0,52 µl
$\delta V_{20}$	0 µl	0,23 µl	normalny	1	0,23 µl
$V_{20}$	1005,07 µl				0,61 µl

$\rho_b$  – umowna gęstość odważników,

$m$  – masa wody w naczynku wagowym,

$t_w$  – temperatura wody,

$t_a$  – temperatura powietrza,

$h_a$  – wilgotność względna powietrza,

$p_a$  – ciśnienie atmosferyczne,

$\beta$  – współczynnik rozszerzalności objętościowej zespołu tłok – cylinder wzorcowanego naczynia tłokowego,

$\delta V_{20}$  – poprawka wynikająca z rozrzutu wskazań oraz pozostałych, nieznanymi niepewności generowanych przez wzorcowane naczynie tłokowe,

$\delta V_{20\text{-td}}$  – poprawka uwzględniająca wpływ temperatury ręki operatora,

$\delta V_{20\text{-ml}}$  – poprawka uwzględniająca wpływ liniowości zastosowanej wagi,

$\delta V_{20\text{-mpw1}}$  – poprawka uwzględniająca wpływ powtarzalności zastosowanej wagi podczas pomiaru masy pustego naczynka wagowego,

$\delta V_{20\text{-mpw2}}$  – poprawka uwzględniająca wpływ powtarzalności zastosowanej wagi podczas pomiaru masy napełnionego naczynka wagowego,

$\delta V_{20\text{-evap}}$  – poprawka uwzględniająca wpływ odparowania wody destylowanej z naczynka wagowego podczas pomiaru masy.

dokonuje się obliczenia wartości pojemności wzorcowanego przyrządu tłokowego.

### Źródła niepewności występujące przy wzorcowaniu tłokowych przyrządów do pomiaru objętości

W analizie niepewności przy wzorcowaniu tłokowych przyrządów do pomiaru objętości uwzględniane są następujące składowe:

- niepewność pomiaru masy wody w naczynku wagowym wynikająca z rozdzielczości wagi,
- niepewność wynikająca z liniowości wagi,
- niepewność wynikająca z powtarzalności wagi,
- niepewność pomiaru masy wynikająca z odparowania wody z naczynka wagowego,
- niepewność pomiaru temperatury powietrza,
- niepewność pomiaru ciśnienia atmosferycznego,
- niepewność pomiaru wilgotności względnej powietrza,
- niepewność pomiaru temperatury wody,
- niepewność wyznaczenia współczynnika rozszerzalności objętościowej zespołu tłok – cylinder,
- niepewność wyznaczenia umownej gęstości odważników,
- niepewność wynikająca z wpływu temperatury ręki operatora,
- niepewność wynikająca z rozrzutu wskazań oraz pozostałych, nieznanymi niepewności generowanych przez wzorcowane naczynie tłokowe.

Przykładowy budżet niepewności sporządzony dla wzorcowanej jednokanałowej pipety tłokowej zaprezentowano w tabeli 1. Z przedstawionego budżetu wynika, że największy udział niepewności ma sam przyrząd tłokowy oraz temperatura ręki operatora. Niepewność standardowa poprawki  $\delta V_{20}$  obliczana jest jako odchylenie standardowe eksperymentalne średniej z 10 pomiarów  $V_{20}$ , natomiast przedział zmienności wartości poprawki  $\delta V_{20\text{-td}}$  oszacowany został na  $\pm 2$  °C.

### Międzynarodowe porównania międzylaboratoryjne

We wrześniu 2013 r. VSL Dutch Metrology Institute zorganizował i rozpoczął międzynarodowe porównania międzylaboratoryjne w zakresie wzorcowania jednokanałowych pipet tłokowych, do udziału w których zaproszony został Okręgowy Urząd Miar w Łodzi. Uczestnikami tych porównań były laboratoria krajów uczestniczących wymienionych w tabeli 2.

Tabela 2. Laboratoria wzorcuje uczestniczące w międzynarodowych porównaniach międzylaboratoryjnych w zakresie wzorcowania jednokanałowych pipet tłokowych

Kraj	Liczba laboratoriów
Belgia	1
Dania	2
Francja	2
Niemcy	2
Izrael	1
Polska	1
Holandia	2
Wielka Brytania	1

Przedmiotem porównań były następujące jednokanałowe pipety tłokowe:

- firmy Gilson o numerze fabrycznym U72716M i zakresie pomiarowym  $(0,2 \div 2)$   $\mu\text{l}$ , wzorcowana w punktach: 0,5  $\mu\text{l}$ , 1  $\mu\text{l}$ , 2  $\mu\text{l}$ ,
- firmy Gilson o numerze fabrycznym S628001 i zakresie pomiarowym  $(1 \div 10)$   $\mu\text{l}$ , wzorcowana w punktach: 1  $\mu\text{l}$ , 5  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$ ,
- firmy Gilson o numerze fabrycznym W55813B i zakresie pomiarowym  $(1000 \div 10\ 000)$   $\mu\text{l}$ , wzorcowana w punktach: 1000  $\mu\text{l}$ , 5000  $\mu\text{l}$ , 10 000  $\mu\text{l}$ ,
- firmy Gilson o numerze fabrycznym W53771B i zakresie pomiarowym  $(1000 \div 5000)$   $\mu\text{l}$ , wzorcowana w punktach: 500  $\mu\text{l}$ , 2500  $\mu\text{l}$ , 5000  $\mu\text{l}$ .

Organizator określił kryteria porównań, odpowiadające normie [10], zgodnie z którą, jako statystyczny parametr oceny danych ilościowych uzyskanych w trakcie porównań, zastosowano wskaźnik obliczany według następującego wzoru:

$$z = \frac{x - X_{\text{ICCV}}}{s_{\text{R}}} \quad (1)$$

gdzie:

- $x$  – wynik uzyskany przez uczestnika porównań,
- $X_{\text{ICCV}}$  – wartość przypisana,
- $s_{\text{R}}$  – estymata odchylenia standardowego.

Dla powyższego wskaźnika, uzyskanego przez laboratorium uczestniczące w porównaniach, przyjęto następujące kryteria:

- $|z| \leq 2$  – wskazuje rezultat działania „zadawalający” i nie wywołuje żadnego sygnału,

Tabela 3. Wyniki końcowe porównań obliczone dla Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi [13]

Wzorcowany przyrząd	Punkty wzorcowania ( $\mu\text{l}$ )	Wartość przypisana $X_{\text{ICCV}}$ ( $\mu\text{l}$ )	Wartość pojemności uzyskana przez OUM Łódź $x$ ( $\mu\text{l}$ )	Wartość $s_x$ ( $\mu\text{l}$ )	Wskaźnik $z$
pipeta nr fabr. U72716M zakres $(0,2 \div 2)$ $\mu\text{l}$	0,5	0,5008	0,4960	0,0185	-0,26
	1	1,0076	1,0130	0,0145	0,37
	2	2,0052	2,0130	0,0180	0,43
pipeta nr fabr. S62800L zakres $(1 \div 10)$ $\mu\text{l}$	1	1,0532	1,0300	0,0295	-0,79
	5	5,0687	5,0550	0,0190	-0,72
	10	10,0689	10,0410	0,0195	-1,43
pipeta nr fabr. W55813B zakres $(1000 \div 10\ 000)$ $\mu\text{l}$	1000	989,85	985,90	6,85	-0,53
	5000	4973,81	4948,40	13,78	-1,84
	10000	9990,72	9936,00	18,37	-2,98
pipeta nr fabr. W53771B zakres $(1000 \div 5000)$ $\mu\text{l}$	500	-	508,21	-	-
	2500	2497,29	2496,20	6,15	-0,18
	5000	4983,75	4975,10	13,30	-0,65

- $2 < |z| \leq 3$  – wskazuje rezultat działania „wątpliwy” i wywołuje sygnał ostrzegawczy,
- $|z| > 3$  – wskazuje rezultat działania „niezadowolający” i wywołuje sygnał działania.

W porównaniach nie brało udziału laboratorium odniesienia. Wyniki końcowe porównań zostały obliczone przez organizatora porównań metodami statystycznymi, na podstawie przekazanych przez laboratoria uczestniczące w porównaniach uzyskanych wyników wzorcowań i świadectw wzorcowań.

Przed rozpoczęciem wzorcowania pipet w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi, podczas ich oględzin zewnętrznych sprawdzono między innymi działanie tłoka. Stwierdzono, iż pipety mają bardzo mocno skręcone sprężyny, przez co są bardzo sztywne i należy wkładać dużą siłę nacisku na tłok, aby pobrać i wypuścić wodę (szczególnie pipeta o pojemności nominalnej 10 000  $\mu\text{l}$ ).

Wyniki końcowe porównań obliczone dla Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi przedstawiono w tabeli 3.

## Podsumowanie

Do porównań organizator wybrał wskaźnik  $z$ , opisany zależnością (1) dlatego, że jeżeli inne wskaźniki przekazane przez uczestników porównań uwzględniają oszacowanie niepewności pomiaru (np. liczba  $E_n$  lub wskaźnik zeta [10]), to będą one

miały znaczenie tylko wówczas, gdy wszyscy uczestnicy oszacują niepewność w taki sam sposób, zgodny z zasadami podanymi w Przewodniku wyrażania niepewności pomiaru [11].

Liczba  $E_n$  jest parametrem oceny, w tym przypadku zdecydowanie mniej precyzyjnym w porównaniu do wskaźnika  $z$ , z powodu uwzględnienia wartości niepewności. Z tego względu do wyników akceptowalnych zakwalifikowane mogłyby zostać wartości odbiegające dość znacznie, a mieszczące się w akceptowanym przedziale wyłącznie za sprawą dużej wartości przyjętej niepewności. Podobnie w sytuacji odwrotnej, kiedy wynik bardziej zbliżony do określonego przedziału, lecz z mniejszą oszacowaną niepewnością, zostaje odrzucony na rzecz wyniku bardziej oddalonego, choć z większą oszacowaną niepewnością.

W przeprowadzonej ocenie wyników porównań, z zastosowaniem wyżej wymienionego kryterium, Okręgowy Urząd Miar w Łodzi uzyskał zadowolający wynik porównań, jedynie dla pipety o numerze fabrycznym W55813B. W punkcie 10 000  $\mu\text{l}$  uzyskano wynik wątpliwy, dający sygnał ostrzegawczy. W przypadku wykorzystywania wskaźnika  $z$  przy uznaniu uzyskanych rezultatów porównań jako zadowolające, dopuszcza się 20 % wyników w grupie „wątpliwych”, co daje 9,1 % z wszystkich uzyskanych wyników (jedenastu) i pozwala uznać porównania za pozytywne [14]. Jednakże w związku z wynikiem „wątpliwym”, Laboratorium zobowiązane jest do podjęcia działań zapobiegawczych, polegających na wykonaniu przez wszystkich pracowników Pracowni Pomiarów Obję-

tości Wydziału Termodynamiki Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi badań biegłości oraz porównań wewnętrzzlaboratoryjnych dla pipety 10 000  $\mu\text{l}$ , zaplanowanych na 2015 r.

W związku z tym, iż pipeta o nominale 10 000  $\mu\text{l}$  miała bardzo mocno skrzyżowaną sprężynę, mogło to spowodować różnice w zaciąganiu wody podczas wykonywania pomiarów, na co wskazuje duża wartość estymaty odchylenia standardowego  $s_R$  dla tej pipety wynosząca 18,37  $\mu\text{l}$  (tabela 3). Pipety tłokowe jednokanałowe o nominale 10 000  $\mu\text{l}$  charakteryzują się dużą zmiennością wskazań ze względu na swoją konstrukcję i dużą pojemność. Mocno skrzyżowana sprężyna, która zmienia swoją sztywność w przedziale czasu oraz różna siła nacisku ręki operatora, mogą powodować duże zmiany w objętości pobieranej wody.

W przeprowadzonych porównaniach nie uzyskano wyniku dla pipety o numerze fabrycznym W53771B wzorcowanej w punkcie 500  $\mu\text{l}$ , ponieważ część laboratoriów wykonała wzorcowanie w punkcie 1000  $\mu\text{l}$ , co było niezgodne z planem porównań, jednakże zgodne z zakresem użytkowym dla niniejszej pipety. W związku z tym organizator porównań nie mógł wykonać obliczeń dla punktu 500  $\mu\text{l}$ .

## Literatura

- [1] Polska Norma PN-EN ISO 8655-1:2003. *Tłokowe naczynia do pomiaru objętości – Część 1: Terminologia, ogólne wymagania i zalecenia użytkowania.*
- [2] Polska Norma PN-EN ISO 8655-2:2003. *Tłokowe naczynia do pomiaru objętości – Część 2: Pipety tłokowe.*
- [3] Polska Norma PN-EN ISO 8655-3:2003. *Tłokowe naczynia do pomiaru objętości – Część 3: Biurety tłokowe.*
- [4] Polska Norma PN-EN ISO 8655-4:2003. *Tłokowe naczynia do pomiaru objętości – Część 4: Dilutory.*
- [5] Polska Norma PN-EN ISO 8655-5:2003. *Tłokowe naczynia do pomiaru objętości – Część 5: Dozowniki.*
- [6] Polska Norma PN-EN ISO 8655-6:2003. *Tłokowe naczynia do pomiaru objętości – Część 6: Grawimetryczne metody określania błędu pomiaru.*
- [7] Technical Report ISO/TR 20461:2000 *Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method.*
- [8] Polska Norma PN-EN ISO 3696:1999/Ap1:2004. *Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań.*
- [9] Polska Norma PN-EN ISO 4787 *Szklany sprzęt laboratoryjny-Przyrządy do pomiaru objętości-Metody badań pojemności i zastosowanie.*
- [10] PN-EN ISO/IEC 17043:2011. *Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości.*
- [11] *Wyrażanie niepewności pomiaru.* Przewodnik. Główny Urząd Miar, 1999.
- [12] Guide for volume determination within the scope of reference measurement procedures in medical reference measurement laboratories. Part 1: Calibration liquid water, PTB-Mitteilungen 112 (2002) No. 2, 139-149.
- [13] Interlaboratory Comparison ILC-Pipettes, ILC-078, VSL B.V. Dutch Metrology Institute, Delft, 20-05-2014.
- [14] *Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych,* Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiska, Gdańsk 2004.