

## Penentuan ketidakpastian untuk pengukuran volume peralatan volumetrik yang dioperasikan dengan piston menggunakan metode gravimetri

### *Determination of uncertainty for volume measurements of a piston-operated volumetric apparatus using a gravimetric method*

(ISO/TR 20461:2023, IDT)

Pengguna dari RSNI ini diminta untuk menginformasikan adanya hak paten dalam dokumen ini, bila diketahui, serta memberikan informasi pendukung lainnya (pemilik paten, bagian yang terkena paten, alamat pemberi paten dan lain-lain).



## Daftar isi

Daftar isi .....	i
Prakata .....	ii
Pendahuluan .....	iii
1 Ruang lingkup .....	1
2 Acuan normatif .....	1
3 Istilah dan definisi .....	1
4 Pemodelan pengukuran .....	1
5 Prosedur umum untuk perhitungan ketidakpastian .....	5
6 Komponen ketidakpastian standar yang terkait dengan sistem pengukuran (prosedur pengukuran gravimetri) .....	7
7 Komponen ketidakpastian standar terkait dengan POVA .....	13
8 Komponen ketidakpastian standar terkait dengan proses cairan yang dikeluarkan .....	15
9 Ketidakpastian standar gabungan dari pengukuran terkait dengan volume $V_{ref}$ .....	15
10 Koefisien sensitivitas .....	17
11 Pilihan faktor cakupan ( $k$ ) yang sesuai .....	17
10 Sensitivity coefficients .....	18
12 Ketidakpastian yang diperluas dari pengukuran terkait dengan volume $V_{ref}$ .....	19
13 Contoh penentuan ketidakpastian pengukuran volume POVA .....	19
Lampiran A (Informatif) Pendekatan untuk estimasi ketidakpastian dalam penggunaan dari volume pengeluaran tunggal .....	25
Lampiran B (Informatif) Koreksi volume karena perubahan tekanan .....	31
Bibliografi .....	33
Tabel 1 — Penentuan ketidakpastian POVA .....	19

## Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) ISO/TR 20461:2023, *Penentuan ketidakpastian untuk pengukuran volume peralatan volumetrik yang dioperasikan dengan piston menggunakan metode gravimetri*, merupakan standar yang disusun dengan jalur adopsi identik dari ISO/TR 20461:2023, *Determination of uncertainty for volume measurements of a piston-operated volumetric apparatus using a gravimetric method* dengan metode terjemahan dua bahasa yang ditetapkan oleh BSN pada tahun 2024.

Dalam Standar ini istilah "*this document*" pada standar ISO/TR 20461:2023 yang diadopsi diganti dengan "*this Standard*" dan diterjemahkan menjadi "Standar ini".

Pada saat SNI ini dipublikasikan, terdapat standar ISO dalam acuan normatif yang telah diadopsi menjadi Standar Nasional Indonesia (SNI) yaitu ISO/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*, telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO Guide 99:2016, *Kosakata internasional metrologi — Konsep dasar dan umum serta istilah terkait*.

Standar ini disusun oleh Komite Teknis 11-08, Prasarana Laboratorium Biologi dan Kimia. Standar ini telah dibahas dalam rapat teknis dan disepakati dalam rapat konsensus di Jakarta melalui telekonferensi pada tanggal 11 Juni 2024. Hadir dalam rapat tersebut wakil dari pemerintah, pelaku usaha, konsumen, dan pakar. Standar ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal .....2024 sampai dengan .....2024 dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

Apabila pengguna menemukan keraguan dalam standar ini maka disarankan untuk melihat standar aslinya yaitu ISO/TR 20461:2023 dan/atau dokumen terkait lain yang menyertainya.

Perlu diperhatikan bahwa kemungkinan beberapa unsur dari Standar ini dapat berupa hak kekayaan intelektual (HAKI). Namun selama proses perumusan SNI, Badan Standardisasi Nasional telah memperhatikan penyelesaian terhadap kemungkinan adanya HAKI terkait substansi SNI. Apabila setelah penetapan SNI masih terdapat permasalahan terkait HAKI, Badan Standardisasi Nasional tidak bertanggung jawab mengenai bukti, validitas, dan ruang lingkup dari HAKI tersebut.

## **Pendahuluan**

Contoh yang diberikan dalam standar ini adalah informatif dan mendukung persyaratan yang ditemukan dalam ISO 8655-6:2022, 9.6 dan ISO 8655-7:2022 4.2, untuk mengestimasi ketidakpastian pengukuran ketika mengalibrasi POVA sesuai dengan prosedur pengukuran yang dijelaskan dalam dokumen-dokumen ini dan prinsip-prinsip dari ISO/IEC Guide 98-3.

Revisi standar ini bertepatan dengan revisi mayor dari seri ISO 8655 pada tahun 2022, yang mencerminkan prosedur pengukuran mutakhir dan pendekatan untuk mengestimasi ketidakpastian pengukuran.

## **Introduction**

The example given in this standard is informative and supports the requirements found in ISO 8655-6:2022, 9.6 and ISO 8655-7:2022, 4.2, to perform an estimation of measurement uncertainty when calibrating POVA according to the measurement procedures described in these documents and the principles of ISO/IEC Guide 98-3.

The revision of this standard coincides with a major revision of the ISO 8655 series in 2022, reflecting the state-of-the-art measurement procedures and approaches for the estimation of measurement uncertainty.

# Penentuan ketidakpastian untuk pengukuran volume peralatan volumetrik yang dioperasikan dengan piston menggunakan metode gravimetri

## 1 Ruang lingkup

Standar ini memberikan informasi terperinci mengenai evaluasi ketidakpastian untuk prosedur acuan pengukuran gravimetri yang ditetapkan dalam ISO 8655-6<sup>[1]</sup> dan prosedur gravimetri yang ditentukan dalam ISO 8655-7:2022<sup>[1]</sup>, Lampiran A, sesuai dengan ISO/IEC Guide 98-3<sup>[16]</sup>.

Standar ini juga mencakup penentuan komponen ketidakpastian lainnya yang terkait dengan proses pengeluaran cairan dari peralatan volumetrik yang dioperasikan oleh piston (*piston-operated volumetric apparatus/POVA*), misalnya *repeatability* dan penanganan. Selain itu, hal tersebut memberikan contoh untuk perhitungan dan penerapan ketidakpastian volume rata-rata yang dikeluarkan dan ketidakpastian dalam penggunaan volume tunggal yang dikeluarkan.

## 2 Acuan normatif

Dokumen acuan berikut sangat diperlukan untuk penerapan Standar ini. Untuk acuan bertanggal, hanya edisi yang disebutkan yang berlaku. Untuk acuan tidak bertanggal, berlaku edisi terakhir dari dokumen acuan tersebut (termasuk seluruh perubahan/amendemennya).

ISO 8655-1, *Piston-operated volumetric apparatus — Part 1: Terminology, general requirements and user recommendations*

ISO/IEC Guide 2, *Standardization and related activities — General vocabulary*

ISO/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*

## 3 Istilah dan definisi

Untuk tujuan dari Standar ini, istilah dan definisi yang diberikan dalam ISO 8655-1, ISO/IEC Guide 2 dan ISO/IEC Guide 99 berlaku.

ISO dan IEC memelihara pangkalan data terminologi untuk digunakan dalam standardisasi di alamat berikut:

- Platform penjelajahan daring ISO: tersedia di <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: tersedia di <https://www.electropedia.org/>

## 4 Pemodelan pengukuran

Dalam prosedur acuan pengukuran gravimetri, sejumlah air dikeluarkan oleh instrumen yang sedang dikalibrasi (POVA) ke dalam wadah timbang pada timbangan. Kondisi lingkungan dicatat sehingga densitas cairan dan densitas udara dapat ditentukan dan, akibatnya, volume yang dikeluarkan dapat dihitung dari data ini.

## Determination of uncertainty for volume measurements of a piston-operated volumetric apparatus using a gravimetric method

### 1 Scope

This standard gives detailed information regarding the evaluation of uncertainty for the gravimetric reference measurement procedure specified in ISO 8655-6<sup>[1]</sup> and the gravimetric procedure specified in ISO 8655-7:2022<sup>[1]</sup>, Annex A, according to the ISO/IEC Guide 98-3<sup>[16]</sup>.

This standard also includes the determination of other uncertainty components related to the liquid delivery process of a piston-operated volumetric apparatus (POVA), e.g. repeatability and handling. Furthermore, it provides examples for the calculation and application of the uncertainty of the mean delivered volume and the uncertainty in use of a single delivered volume.

### 2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this standard. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 8655-1, *Piston-operated volumetric apparatus — Part 1: Terminology, general requirements and user recommendations*

ISO/IEC Guide 2, *Standardization and related activities — General vocabulary*

ISO/IEC Guide 99, *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)*

### 3 Terms and definitions

For the purposes of this standard, the terms and definitions given in ISO 8655-1, ISO/IEC Guide 2 and ISO/IEC Guide 99 apply.

ISO and IEC maintain terminology databases for use in standardization at the following addresses:

- ISO Online browsing platform: available at <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: available at <https://www.electropedia.org/>

### 4 Modelling the measurement

In the gravimetric reference measurement procedure, a quantity of water is delivered by the instrument under calibration (POVA) into a vessel that is weighed on a balance. Ambient conditions are recorded so that the liquid density and air density can be determined and, consequently, the delivered volume can be calculated from this data.



Selain itu, pengaruh kemungkinan penguapan dan kemungkinan perbedaan suhu POVA dari suhu kalibrasi acuan dipertimbangkan sebagai koreksi dalam model matematika kalibrasi.

Persamaan umum untuk menghitung volume pada suhu acuan 20 °C,  $V_{20}$  (pada suhu acuan 27 °C,  $V_{27}$ ), dari indikasi timbangan air yang dikeluarkan seperti yang dijelaskan dalam ISO 4787<sup>[2]</sup> dan seri ISO 8655<sup>[1]</sup>, diberikan oleh Persamaan (1). Ketika digunakan cairan selain air, Persamaan (1) disesuaikan.

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

di mana

$V_{\text{ref}}$  adalah volume yang dihitung pada suhu acuan, dalam ml;

$m_L$  adalah indikasi timbangan dari wadah timbang setelah pengeluaran air, dalam g

$m_E$  adalah indikasi timbangan dari wadah timbang sebelum pengeluaran air, dalam g ( $m_E = 0$  jika timbangan ditara dengan wadah timbang);

$m_{\text{evap}}$  adalah perkiraan massa yang diuapkan dalam satu siklus uji, dalam g;

$\rho_A$  adalah densitas udara, dalam g/ml, pada suhu, kelembaban dan tekanan atmosfer pengujian, lihat Persamaan (3) ;

$\rho_B$  adalah densitas berat acuan (biasanya 8 g/ml);

$\rho_W$  adalah densitas air pada suhu uji (dalam satuan °C), dalam g/ml, yang dihitung dengan menggunakan persamaan "Tanaka" (4);

$\gamma$  adalah koefisien ekspansi termal kubik gabungan dari POVA yang diuji, dalam °C<sup>-1</sup>;

$t_W$  adalah suhu POVA, diasumsikan sebanding dengan suhu air yang digunakan dalam uji, dalam °C;

**CATATAN** Suhu POVA dapat berbeda dari suhu air, namun suhu POVA tidak dapat diukur secara langsung. Efek perbedaan suhu potensial dapat diperhitungkan dalam model ketidakpastian.

$t_{\text{ref}}$  adalah suhu acuan dari POVA (20 °C atau 27 °C).

Model ini menunjukkan bahwa volume yang terukur  $V_{\text{ref}}$  adalah fungsi dari  $m, t_W, \rho_A, \rho_B, \rho_W, \gamma$ .

Persamaan (1) dapat disederhanakan dengan menggunakan faktor koreksi Z seperti berikut:

$$V_{\text{ref}} = m_i \times Z \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \quad (2)$$

di mana

$m_i$  ( $i=1$  ke  $n$ ) adalah setiap indikasi timbangan;

$Z$  adalah faktor koreksi sebagai fungsi tekanan dan suhu yang diberikan dalam ISO 8655-6:2022, Tabel A.1.

Persamaan yang disederhanakan untuk densitas udara, Persamaan (3), dapat digunakan pada suhu antara 15 °C dan 27 °C, tekanan barometrik antara 600 hPa dan 1.100 hPa, dan kelembaban relatif antara 20% dan 80%:

$$\rho_A = \frac{1}{1\,000} \times \frac{0,348\,48 \times p - 0,009 \times h_r \times e^{(0,061 \times t_A)}}{t_A + 273,15} \quad (3)$$

di mana

$\rho_A$  adalah densitas udara, dalam g/ml;

$t_A$  adalah suhu ruang, dalam °C;

$p$  adalah tekanan barometrik, dalam hPa;

$h_r$  adalah kelembaban relatif udara, dalam %.

Furthermore, the influence of possible evaporation and possible temperature difference of the POVA from the reference calibration temperature are taken into consideration as corrections in the mathematical model of the calibration.

The general formula for calculation of the volume at the reference temperature of 20 °C,  $V_{20}$  (at a reference temperature of 27 °C,  $V_{27}$ ), from the balance indication of the delivered water as described in ISO 4787<sup>[2]</sup> and the ISO 8655 series<sup>[1]</sup>, is given by Formula (1). When a liquid other than water is used, Formula (1) is modified accordingly.

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

where

- $V_{\text{ref}}$  is the calculated volume at the reference temperature, in ml;
- $m_L$  is the balance indication of the weighing vessel after water delivery, in g;
- $m_E$  is the balance indication of the weighing vessel before water delivery, in g ( $m_E = 0$  in case the balance was tared with the weighing vessel);
- $m_{\text{evap}}$  is the estimated evaporated mass within a test cycle, in g;
- $\rho_A$  is the density of air, in g/ml, at the temperature, humidity and atmospheric pressure of the test, see Formula (3);
- $\rho_B$  is the density of the reference weights (typically 8 g/ml);
- $\rho_W$  is the density of water at the test temperature (in units of °C), in g/ml, calculated with the “Tanaka” Formula (4);
- $\gamma$  is the combined cubic thermal expansion coefficient of the POVA under test, in °C<sup>-1</sup>;
- $t_W$  is the temperature of the POVA, assumed to be equal to the temperature of the water used in the test, in °C;

**NOTE** The temperature of the POVA can be different from the temperature of the water, however the POVA temperature cannot be measured directly. The effect of a potential temperature difference can be taken into account in the uncertainty model.

$t_{\text{ref}}$  is the reference temperature of the POVA (20 °C or 27 °C).

This model shows that the measured volume  $V_{\text{ref}}$  is a function of  $m, t_W, \rho_A, \rho_B, \rho_W, \gamma$ .

Formula (1) can be simplified by using the Z correction factor according to the following:

$$V_{\text{ref}} = m_i \times Z \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \quad (2)$$

where

- $m_i$  ( $i=1$  to  $n$ ) is each balance indication;
- $Z$  is a correction factor as a function of pressure and temperature that is given in ISO 8655-6:2022, Table A.1.

The simplified formula for the air density, Formula (3), can be used at temperatures between 15 °C and 27 °C, barometric pressure between 600 hPa and 1.100 hPa, and relative humidity between 20% and 80%:

$$\rho_A = \frac{1}{1000} \times \frac{0,34848 \times p - 0,009 \times h_r \times e^{(0,061 \times t_A)}}{t_A + 273,15} \quad (3)$$

where

- $\rho_A$  is the air density, in g/ml;
- $t_A$  is the ambient temperature, in °C;
- $p$  is the barometric pressure, in hPa;
- $h_r$  is the relative air humidity, in %.

Dalam kondisi lingkungan lainnya, Persamaan (3) diganti dengan perhitungan yang dijelaskan dalam CIPM-2007<sup>[3]</sup>.

Persamaan lain yang sering digunakan untuk densitas udara dijelaskan dalam karya Spieweck<sup>[4]</sup>.

Densitas air murni  $\rho_W$  biasanya diperoleh dari persamaan yang diberikan dalam literatur. Persamaan (4) yang diberikan oleh Tanaka<sup>[5]</sup> dapat digunakan:

$$\rho_W = a_5 \left[ 1 - \frac{(t_W + a_1)^2 (t_W + a_2)}{a_3 (t_W + a_4)} \right] \quad (4)$$

di mana

$\rho_W$  adalah densitas air, dalam g/ml;

$t_W$  adalah suhu air, dalam °C;

$a_1$  -3,983035 °C;

$a_2$  301,797 °C;

$a_3$  522.528,9 (°C)<sup>2</sup>;

$a_4$  69,34881 °C;

$a_5$  0,999974950 g/ml.

Koreksi tekanan atmosferik juga dapat diterapkan pada volume yang dikeluarkan sesuai dengan Lampiran B dan Persamaan (B.1).

## 5 Prosedur umum untuk perhitungan ketidakpastian

Evaluasi ketidakpastian pengukuran dalam standar ini mengikuti ISO/IEC Guide 98-3. Metode yang dijelaskan memiliki langkah-langkah berikut:

- a) Mengekspresikan, dalam istilah matematika, hubungan antara yang diukur (*measurand*) dan kuantitas inputnya.
- b) Menentukan nilai yang diharapkan dari setiap kuantitas input.
- c) Menentukan ketidakpastian standar dari setiap kuantitas input.
- d) Menentukan derajat kebebasan untuk setiap kuantitas input.
- e) Menentukan semua kovarians antara kuantitas input.
- f) Menghitung nilai yang diharapkan untuk *measurand*.
- g) Menghitung koefisien sensitivitas dari setiap kuantitas input.
- h) Menghitung ketidakpastian standar gabungan dari *measurand*.
- i) Menghitung derajat kebebasan yang efektif dari ketidakpastian standar gabungan.
- j) Memilih faktor cakupan yang tepat, *k*, untuk mendapatkan tingkat kepercayaan yang diperlukan.
- k) Menghitung ketidakpastian diperluas.

Dalam standar ini, ketidakpastian pengukuran yang terkait dengan volume dipisahkan menjadi tiga pasal yang berbeda: komponen ketidakpastian yang berhubungan dengan sistem pengukuran gravimetri, komponen ketidakpastian yang terkait dengan perangkat yang sedang diuji (POVA) dan komponen ketidakpastian yang berhubungan dengan proses pengeluaran cairan.

At other environmental conditions, Formula (3) is replaced with the calculations described in CIPM-2007<sup>[3]</sup>.

Another commonly used formula for air density is described in Spieweck's work<sup>[4]</sup>.

The density of pure water  $\rho_W$  is normally provided from formulae given in the literature. Formula (4) given by Tanaka<sup>[5]</sup> can be used:

$$\rho_W = a_5 \left[ 1 - \frac{(t_W + a_1)^2 (t_W + a_2)}{a_3 (t_W + a_4)} \right] \quad (4)$$

where

$\rho_W$	is the density of water, in g/ml;
$t_W$	is the water temperature, in °C;
$a_1$	-3,983035 °C;
$a_2$	301,797 °C;
$a_3$	522.528,9 (°C) <sup>2</sup> ;
$a_4$	69,34881 °C;
$a_5$	0,999974950 g/ml.

Atmospheric pressure corrections can also be applied to the volume delivered according to Annex B and Formula (B.1).

## **5 General procedure for the uncertainty calculation**

The evaluation of measurement uncertainty in this standard follows the ISO/IEC Guide 98-3. The method described has the following steps:

- a) Expressing, in mathematical terms, the relationship between the measurand and its input quantities.
- b) Determining the expected value of each input quantity.
- c) Determining the standard uncertainty of each input quantity.
- d) Determining the degree of freedom for each input quantity.
- e) Determining all covariance between the input quantities.
- f) Calculating the expected value for the measurand.
- g) Calculating the sensitivity coefficient of each input quantity.
- h) Calculating the combined standard uncertainty of the measurand.
- i) Calculating the effective degrees of freedom of the combined standard uncertainty.
- j) Choosing an appropriate coverage factor,  $k$ , to achieve the required confidence level.
- k) Calculating the expanded uncertainty.

In this standard, the uncertainty of the measurement associated with the volume is separated in three different clauses: the uncertainty components associated with the gravimetric measuring system, the uncertainty components associated with the device under test (POVA) and the uncertainty components associated with the liquid delivery process.

## 6 Komponen ketidakpastian standar yang terkait dengan sistem pengukuran (prosedur pengukuran gravimetri)

### 6.1 Informasi umum tentang estimasi komponen ketidakpastian standar

Dimungkinkan secara eksperimental untuk mengestimasi ketidakpastian standar pengukuran,  $u(x)$ , untuk kuantitas  $x$ , dengan melakukan pengukuran berulang  $x$  di bawah kondisi eksperimen yang identik. Ini disebut evaluasi tipe A menurut referensi ISO/IEC Guide 98-3. Standar deviasi dari nilai-nilai yang diperoleh adalah ukuran *repeatability* pengukuran. Ketidakpastian standar yang terkait dengan  $x$  dapat menjadi standar deviasi (dalam hal di mana pengukuran tunggal dari  $x$  dilakukan), atau standar deviasi dari rata-rata sama dengan  $stdev(x)/\sqrt{n}$  (dalam hal ini  $x$  adalah rata-rata  $n$  pembacaan).

Lihat ISO/IEC Guide 98-3:2008, 4.2 untuk informasi lebih lanjut tentang evaluasi ketidakpastian standar tipe A.

Sebagai alternatif untuk pengukuran berulang, ketidakpastian pengukuran,  $u(x)$ , untuk kuantitas  $x$ , dapat diestimasi dengan cara lain. Ini disebut evaluasi tipe B sesuai dengan ISO/IEC Guide 98-3. Misalnya, informasi dapat diperoleh untuk perkiraan tersebut dengan mengestimasi spesifikasi pabrikan POVA (misalnya resolusi, linieritas, *drift*, ketergantungan suhu, dan lain-lain).

Seringkali spesifikasi pabrikan diberikan dalam bentuk interval yang mencakup nilai pengukuran, tanpa informasi tambahan tentang distribusi atau cakupan. Dalam hal ini, pengukuran diasumsikan mengikuti distribusi seragam atau persegi panjang. Distribusi ini ditandai dengan probabilitas konstan di dalam interval sementara probabilitas di luar interval adalah nol.

Interval dapat digunakan untuk memberikan varian  $x$  dalam bentuk (evaluasi tipe B menurut ISO/IEC Guide 98-3) dari:

$$u^2(x_i) = \frac{\left[\frac{1}{2}(a_{i+} - a_{i-})\right]^2}{3} = \frac{a_i^2}{3} \quad (5)$$

di mana  $a_{i-}$  dan  $a_{i+}$  memberikan batas bawah dan batas atas dari variabel interval  $i$ .

$a_i$  adalah setengah dari interval ini, biasanya dalam hal ini interval tersebut dinyatakan sebagai  $\pm a_i$ . Ketidakpastian standar diberikan sebagai akar persegi varian.

Selain persegi panjang yang seragam, distribusi lain juga dimungkinkan saat melakukan evaluasi tipe B. Lihat ISO/IEC Guide 98-3:2008, 4.3 untuk informasi lebih lanjut tentang evaluasi ketidakpastian standar tipe B.

Ekspresi yang berbeda untuk ketidakpastian standar dari setiap kuantitas input yang terkait dengan prosedur acuan pengukuran gravimetri disajikan dalam persamaan berikut.

### 6.2 Ketidakpastian standar penimbangan (indikasi timbangan)

Ketidakpastian standar  $u(m)$  yang terkait dengan indikasi timbangan ( $m$ ) dihitung sebagai berikut:

$$u(m) = \left[ u^2(m_L) + u^2(m_E) + u^2(\delta m) + u^2(m_{\text{evap}}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

## 6 Standard uncertainty components associated with the measuring system (gravimetric measurement procedure)

### 6.1 General information on standard uncertainty components estimation

It is possible to experimentally estimate the standard uncertainty of measurement,  $u(x)$ , for a quantity  $x$ , by performing repeated measurements of  $x$  under identical experimental conditions. This is called a type A evaluation according to reference ISO/IEC Guide 98-3. The standard deviation of the obtained values is a measure of the repeatability of the measurement. The standard uncertainty associated with  $x$  can be the standard deviation (in the case where a single measurement of  $x$  is made), or the standard deviation of the mean equal to  $stdev(x)/\sqrt{n}$  (in the case where  $x$  is the average of  $n$  readings).

See ISO/IEC Guide 98-3:2008, 4.2 for more information on type A evaluation of standard uncertainty.

As an alternative to repeated measurements, the uncertainty of measurement,  $u(x)$ , for a quantity  $x$ , can be estimated by other means. This is called a type B evaluation according to ISO/IEC Guide 98-3. For example, information can be obtained for that estimation by considering the manufacturer's specifications of the POVA (e.g. resolution, linearity, drift, temperature dependence, etc.).

Often the manufacturer's specifications are given in the form of an interval covering the measurement value, with no additional information regarding distribution or coverage. In those cases, the measurement is assumed to follow a uniform or rectangular distribution. This distribution is characterized by a constant probability inside the interval while the probability outside the interval is zero.

The interval can be used to give the variance of  $x$  in the form (type B evaluation according to ISO/IEC Guide 98-3) of:

$$u^2(x_i) = \frac{\left[\frac{1}{2}(a_{i+} - a_{i-})\right]^2}{3} = \frac{a_i^2}{3} \quad (5)$$

where  $a_{i-}$  and  $a_{i+}$  give the lower and the upper limits of the interval of the variable  $i$ .

$a_i$  is half of this interval, typically the interval is denoted as  $\pm a_i$  in this case. The standard uncertainty is given as the square root of the variance.

In addition to uniform rectangular, other distributions are also possible when performing type B evaluations. See ISO/IEC Guide 98-3:2008, 4.3 for more information on type B evaluations of standard uncertainty.

The different expressions for the standard uncertainty of each input quantity related to the gravimetric reference measurement procedure are presented in the following formulas.

### 6.2 Standard uncertainty of weighing (balance indication)

The standard uncertainty  $u(m)$  related to the balance indication ( $m$ ) is calculated as follows:

$$u(m) = \left[ u^2(m_L) + u^2(m_E) + u^2(\delta m) + u^2(m_{\text{evap}}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

di mana

$u(m_L)$  adalah ketidakpastian standar yang terkait dengan indikasi timbangan dari wadah timbang setelah pengeluaran air, dalam g;

$u(m_E)$  adalah ketidakpastian standar yang terkait dengan indikasi timbangan dari wadah timbang sebelum pengeluaran air, dalam g;

$u(\delta m)$  adalah *drift* dari timbangan, dalam g;

$u(m_{\text{evap}})$  adalah ketidakpastian standar dari massa yang diestimasi dari kuantitas air yang menguap dalam siklus pengeluaran, dalam g. Hal ini ditentukan secara eksperimental di setiap laboratorium.

**CATATAN 1** Ketidakpastian dari indikasi timbangan dapat diestimasi sesuai dengan Referensi [10] dan [11] pada nilai yang sesuai dengan volume yang dipilih.

Ketidakpastian dari indikasi timbangan dapat diambil dari sertifikat kalibrasi timbangan jika ketidakpastian diperluas dalam penggunaan dinyatakan. Jika tidak, itu dapat dihitung dengan menggunakan ketidakpastian saat kalibrasi dan termasuk kesalahan yang tidak terkoreksi, serta kemungkinan *drift* dan efek lingkungan untuk sensitivitas timbangan.

Perhitungan ketidakpastian untuk penimbangan ditentukan dengan mempertimbangkan bahwa wadah timbang tidak dipindahkan selama pengujian. Ketidakpastian tambahan dapat timbul jika wadah dipindahkan dari timbangan.

**CATATAN 2** Korelasi yang ditemukan dalam pengukuran massa adalah, dalam hal prosedur pengukuran gravimetri ini, diabaikan.

### 6.3 Ketidakpastian standar suhu

Ketidakpastian standar  $u(t)$  terkait dengan suhu (air dan POVA),  $t$ , dihitung sebagai berikut:

$$u(t) = [u^2(t_W) + u^2(\delta t_s)]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

di mana

$u(t_W)$  adalah ketidakpastian suhu air;

$u(\delta t_s)$  adalah estimasi ketidakpastian yang disebabkan oleh ragam antara suhu air dan suhu POVA;

dan

$$u(t_W) = \left[ \left( \frac{U_{\text{ther}}}{k} \right)^2 + u^2(\text{res}) + u^2(\delta t) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

di mana

$U_{\text{ther}}$  adalah ketidakpastian kalibrasi diperluas dari termometer yang digunakan untuk mengukur suhu cairan, dalam °C;

$k$  adalah faktor cakupan (lihat Pasal 11);

$u(\text{res})$  adalah resolusi termometer yang digunakan;

$u(\delta t)$  adalah estimasi ketidakpastian yang disebabkan oleh kemungkinan *drift* dan perubahan sistem pengukuran suhu setelah kalibrasi

### 6.4 Ketidakpastian standar densitas air

Ketidakpastian standar  $u(\rho_W)$  yang terkait dengan densitas air ( $\rho_W$ ), dihitung sebagai berikut:

$$u(\rho_W) = [u^2(\rho_{W,\text{form}}) + u^2(\delta \rho_W) + u^2(\rho_{W,t})]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

where

$u(m_L)$  is the standard uncertainty associated with the balance indication of the weighing vessel after water delivery, in g;

$u(m_E)$  is the standard uncertainty associated with the balance indication of the weighing vessel before water delivery, in g;

$u(\delta m)$  is the drift of the balance, in g;

$u(m_{\text{evap}})$  is the standard uncertainty of the estimated mass of the evaporated quantity of water within a delivery cycle, in g. This is determined experimentally in each laboratory.

**NOTE 1** The uncertainty of the balance indications can be estimated according to References [10] and [11] at the value corresponding to the selected volume.

The uncertainty of the balance indications can be taken from the balance calibration certificate if the expanded uncertainty in use is expressed. Otherwise, it can be calculated by using the uncertainty at calibration and including non-corrected errors, as well as possible drift and environmental effects to balance sensitivity.

The uncertainty calculation for the weighing is determined considering that the weighing vessel is not removed during the test. Additional uncertainties can arise if the vessel is removed from the balance.

**NOTE 2** The correlations found in mass measurements are, in the case of this gravimetric measurement procedure, negligible.

### 6.3 Standard uncertainty of temperature

The standard uncertainty  $u(t)$  related to the temperature (water and POVA),  $t$ , is calculated as follows:

$$u(t) = [u^2(t_W) + u^2(\delta t_s)]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

where

$u(t_W)$  is the uncertainty of the temperature of the water;

$u(\delta t_s)$  is the estimation of the uncertainty caused by the variation between the water temperature and the temperature of the POVA;

and

$$u(t_W) = \left[ \left( \frac{U_{\text{ther}}}{k} \right)^2 + u^2(\text{res}) + u^2(\delta t) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

where

$U_{\text{ther}}$  is the calibration expanded uncertainty of the thermometer used to measure the liquid temperature, in °C;

$k$  is the coverage factor (see Clause 11);

$u(\text{res})$  is the resolution of the used thermometer;

$u(\delta t)$  is the estimation of the uncertainty caused by possible drift and ageing of the temperature measuring system after its calibration.

### 6.4 Standard uncertainty of water density

The standard uncertainty  $u(\rho_W)$  related to the water density ( $\rho_W$ ) is calculated as follows:

$$u(\rho_W) = [u^2(\rho_{W,\text{form}}) + u^2(\delta \rho_W) + u^2(\rho_{W,t})]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$



di mana

$u(\rho_{W,form})$  sama dengan  $4,5 \times 10^{-7}$ , dalam g/ml<sup>[5]</sup>

$u(\delta\rho_W)$  adalah ketidakpastian yang terkait dengan kemurnian air, dalam g/ml;

**CATATAN** Jika kualitas air adalah kelas 3 menurut ISO 3696, kontribusi ketidakpastian ini dapat dianggap tidak signifikan. Informasi lebih lanjut tentang cara mengestimasi kontribusi ketidakpastian ini dapat ditemukan di Referensi [5] dan [8].

$u(\rho_{W,t})$  adalah kontribusi karena ketidakpastian suhu air (yang tergantung pada koefisien ekspansi air  $\beta$ ), dalam g/ml.

$$u(\rho_{W,t}) = u(t_W) \times \beta \times \rho_W \quad (10)$$

Koefisien ekspansi air dapat diestimasi seperti yang dijelaskan dalam Referensi [6].

$$\beta = (-0,1176 \times t^2 + 15,846 \times t - 62,677) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (11)$$

## 6.5 Ketidakpastian standar densitas udara

Ketidakpastian standar  $u(\rho_A)$  yang terkait dengan densitas udara ( $\rho_A$ ) dihitung sesuai dengan OIML R 111-1:2004,<sup>[7]</sup> bagian C.6.3.6 sebagai berikut:

$$u(\rho_A) = \rho_A \times \left[ \left( \frac{u_{p_A}(\rho_A)}{\rho_A} \times u(p_A) \right)^2 + \left( \frac{u_{t_A}(\rho_A)}{\rho_A} \times u(t_A) \right)^2 + \left( \frac{u_{h_r}(\rho_A)}{\rho_A} \times u(h_r) \right)^2 + \left( \frac{u_{form}(\rho_A)}{\rho_A} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Untuk persamaan densitas udara CIPM yang disederhanakan Persamaan (2), ketidakpastian standar relatif yang disebabkan oleh persamaan adalah  $u_{form} = 2,4 \times 10^{-4}$ .

## 6.6 Ketidakpastian standar densitas anak timbangan

Ketidakpastian standar  $u(\rho_B)$  yang terkait dengan densitas anak timbangan ( $\rho_B$ ), diperoleh dengan nilai yang disajikan dalam sertifikat kalibrasi dari set anak timbangan acuan yang digunakan dalam kalibrasi timbangan. Sebagai alternatif, ketidakpastian yang sesuai dengan kelas anak timbangan yang digunakan menurut OIML R 111-1 dapat digunakan.

**CATATAN** Jika EURAMET cg 18<sup>[11]</sup> digunakan untuk kalibrasi timbangan, ketidakpastian standar  $u(\rho_B)$  yang terkait dengan densitas anak timbangan ( $\rho_B$ ), sudah diperhitungkan dan tidak perlu pertimbangan lebih lanjut.

## 6.7 Ketidakpastian standar efek bantalan (*cushion*) udara

Jika berlaku, ketidakpastian standar yang berkaitan dengan efek bantalan udara  $u(\Delta V_{cush})$  tergantung pada ukuran bantalan udara yang terkait dengan ketinggian mengangkat pada *tip* pipet dan dapat dihitung sesuai dengan Persamaan (13) yang didasarkan pada informasi yang diberikan dalam DKD R8-1 Guide, Pasal 8.7<sup>[9]</sup>:

$$u(\Delta V_{cush}) = \left[ (u(V\Delta p) \times c_{V\Delta p})^2 + (u(V\Delta h_r) \times c_{V\Delta h_r})^2 + (u(V\Delta t_s) \times c_{V\Delta t_s})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

di mana

$u(V\Delta p)$  adalah estimasi ketidakpastian yang dikaitkan dengan ragam tekanan udara selama pengujian;

where

$u(\rho_{W,form})$  equals  $4,5 \times 10^{-7}$ , in g/ml<sup>[5]</sup>;

$u(\delta\rho_W)$  is the uncertainty associated with the water purity, in g/ml;

**NOTE** If the quality of the water is of grade 3 according to ISO 3696, this uncertainty contribution can be considered negligible. More information on how to estimate this uncertainty contribution can be found in References [5] and [8].

$u(\rho_{W,t})$  is the contribution due to the uncertainty of the water temperature (which depends on the expansion coefficient of the water  $\beta$ ), in g/ml.

$$u(\rho_{W,t}) = u(t_W) \times \beta \times \rho_W \quad (10)$$

The expansion coefficient of the water can be estimated as it is described in Reference [6].

$$\beta = (-0,1176 \times t^2 + 15,846 \times t - 62,677) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (11)$$

### 6.5 Standard uncertainty of air density

The standard uncertainty  $u(\rho_A)$  related to the air density ( $\rho_A$ ) is calculated according to OIML R 111-1:2004,[7] section C.6.3.6. as follows:

$$u(\rho_A) = \rho_A \times \left[ \left( \frac{u_{p_A}(\rho_A)}{\rho_A} \times u(p_A) \right)^2 + \left( \frac{u_{t_A}(\rho_A)}{\rho_A} \times u(t_A) \right)^2 + \left( \frac{u_{h_r}(\rho_A)}{\rho_A} \times u(h_r) \right)^2 + \left( \frac{u_{form}(\rho_A)}{\rho_A} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

For the CIPM simplified air density Formula (2), the relative standard uncertainty due to the formula is  $u_{form} = 2,4 \times 10^{-4}$ .

### 6.6 Standard uncertainty of weights density

The standard uncertainty  $u(\rho_B)$  related to the weights density ( $\rho_B$ ) is obtained by the value presented in the calibration certificate of the set of reference weights used in the balance calibration. Alternatively, the uncertainties corresponding to the used weight class according to OIML R 111-1 can be used.

**NOTE** If EURAMET cg 18<sup>[11]</sup> is used for the calibration of the balance, the standard uncertainty  $u(\rho_B)$  related to the weights density ( $\rho_B$ ) is already taken into account and any further consideration is not needed.

### 6.7 Standard uncertainty related to air cushion effects

If applicable, the standard uncertainty related to the air cushion effect  $u(\Delta V_{cush})$  depends on the size of the air cushion that is related to the lifting height in the pipette tip and can be calculated according to Formula (13) that is based on the information given in DKD R8-1 Guide, Clause 8.7<sup>[9]</sup>:

$$u(\Delta V_{cush}) = \left[ (u(V\Delta p) \times c_{V\Delta p})^2 + (u(V\Delta h_r) \times c_{V\Delta h_r})^2 + (u(V\Delta t_s) \times c_{V\Delta t_s})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

where

$u(V\Delta p)$  is the estimation of uncertainty attributed to air pressure variation during the tests;

$u(V\Delta h_r)$  adalah estimasi ketidakpastian yang dikaitkan dengan ragam kelembaban selama pengujian;

$u(V\Delta t_s)$  adalah estimasi ketidakpastian yang disebabkan oleh ragam antara suhu air, suhu udara dan suhu POVA yang dikalibrasi;

$c_i$  adalah koefisien sensitivitas yang terkait dengan setiap komponen ketidakpastian.

**CATATAN** Ragam dari setiap parameter ditentukan secara eksperimental selama pengujian.

Koefisien sensitivitas ( $c_i$ ) yang terkait dengan efek bantalan udara dari tekanan, kelembaban dan tekanan dapat diturunkan dari DKD R8-1 Guide<sup>[9]</sup>.

## 7 Komponen ketidakpastian standar terkait dengan POVA

### 7.1 Ketidakpastian standar koefisien ekspansi kubik

Ketidakpastian standar yang terkait dengan koefisien ekspansi kubik  $\gamma$  tergantung pada pengetahuan tentang material yang sebenarnya dari perangkat yang diuji dan pada sumber data yang memberikan pengguna nilai yang sesuai. Data dari literatur atau pabrikan dapat digunakan untuk koefisien ekspansi dan nilai ini diharapkan memiliki ketidakpastian standar relatif dari 5% hingga 10% dari nilai koefisien ekspansi<sup>[8]</sup>.

Untuk perangkat dengan bantalan udara, efek termal pada koefisien ekspansi kubik dan bantalan udara dilibatkan (*entangled*) dan dipertimbangkan secara tandem atau ditentukan secara eksperimental. Secara rinci keterlibatan (*entanglement*) ini diluar lingkup Standar ini.

### 7.2 Ketidakpastian standar resolusi

Ketidakpastian standar yang terkait dengan resolusi dapat ditentukan sesuai dengan Persamaan (14):

$$u(res) = \frac{\Delta res}{\sqrt{12}} \quad (14)$$

di mana  $\Delta res$  adalah resolusi aktual atau estimasi dari perangkat pemilihan volume dari peralatan.

**CATATAN** Ketidakpastian yang terkait dengan resolusi POVA dimasukkan ke dalam *budget* ketidakpastian ketika pengukuran tergantung pada pembacaan langsung volume keluaran, misalnya buret.

### 7.3 Ketidakpastian pengukuran pengaturan

Pengaturan volume dalam POVA dievaluasi dan dimasukkan ke dalam *budget* ketidakpastian, jika berlaku.

**CATATAN** Misalnya, ketidakpastian pengaturan dapat diestimasi menggunakan Persamaan (14).

$u(V\Delta h_r)$  is the estimation of uncertainty attributed to the humidity variation during the test;  
 $u(V\Delta t_s)$  is the estimation of uncertainty caused by variation between the water temperature, air temperature and temperature of the POVA under calibration;  
 $c_i$  are the sensitivity coefficients related to each uncertainty component.

**NOTE** The variations of each parameter are determined experimentally during the test.

The sensitivity coefficients ( $c_i$ ) related to the air cushion effect from pressure, humidity and pressure can be derived from DKD R8-1 Guide<sup>[9]</sup>.

## 7 Standard uncertainty components associated with the POVA

### 7.1 Standard uncertainty of cubic expansion coefficient

The standard uncertainty related to the cubic expansion coefficient  $\gamma$  is dependent on knowledge of the actual material of the device under test and on the source of data which provides the user with an appropriate value. Data from the literature or manufacturer can be used for the expansion coefficient and this value would be expected to have a relative standard uncertainty of 5% to 10% of the expansion coefficient value<sup>[8]</sup>.

For devices with an air cushion, the thermal effects on the cubic expansion coefficient and the air cushion are entangled and are considered in tandem or determined experimentally. The details of this entanglement are beyond the scope of this standard.

### 7.2 Standard uncertainty of resolution

The standard uncertainty related to the resolution can be determined according to Formula (14):

$$u(res) = \frac{\Delta res}{\sqrt{12}} \quad (14)$$

Where  $\Delta res$  is the actual or estimated resolution of the volume selection device of the apparatus.

**NOTE** The uncertainty related to the resolution of the POVA is included in the uncertainty budget when the measurements are dependent on the direct reading of the output volume, e.g. burette.

### 7.3 Standard uncertainty of setting

The setting of the volume in the POVA is evaluated and included in the uncertainty budget, if applicable.

**NOTE** For example, the setting uncertainty can be estimated using Formula (14).

## 8 Komponen ketidakpastian standar terkait dengan proses cairan yang dikeluarkan

### 8.1 *Repeatability* (standar deviasi eksperimental)

Persamaan (6) sampai (13) memungkinkan untuk menentukan ketidakpastian standar yang terkait dengan prosedur pengukuran acuan gravimetri. Untuk menghasilkan ketidakpastian standar yang terkait dengan proses pengeluaran cairan, standar deviasi eksperimental dimasukkan. Ketika volume rata-rata yang dikeluarkan dipertimbangkan, standar deviasi,  $s_r$ , dibagi dengan akar persegi dari jumlah pengukuran berulang  $n$ .

$$s_r(V_{ref}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

**CATATAN** Untuk menghindari pengabaian ketidakpastian, kontribusi *repeatability*  $s_r(V_{ref}) = s_r$  dapat digunakan menggantikan Persamaan (15).

### 8.2 *Reproducibility*

Penting untuk melibatkan ketidakpastian yang terkait dengan *reproducibility*  $V_{ref}$ . Terdapat beberapa metode untuk menentukan kontribusi ketidakpastian ini:

- Laboratorium dapat melakukan studi eksperimental secara berkala;
- Laboratorium dapat merujuk pada studi yang dilakukan dan diterbitkan oleh pihak ketiga, misalnya EURAMET, DKD;
- Jika informasi tersebut tidak tersedia,
  - Nilai untuk *reproducibility* 0,1% dari volume yang dipilih dapat digunakan untuk pipet, lihat Referensi [12] dan [13]. Untuk instrumen POVA lainnya, nilai yang berbeda digunakan. Jika tidak ada informasi lebih lanjut tentang ragam pengukuran individu yang dipertimbangkan, maka distribusi persegi panjang disarankan.
  - Alternatifnya, nilai ketidakpastian standar untuk *reproducibility* sebagai fraksi dari kesalahan acak maksimum yang diperbolehkan (*maximum permissible random error*/MPRE) dari POVA dapat digunakan. Dalam hal ini, distribusi normal disarankan karena sifat acak yang mendasari dari nilai batas ini.

## 9 Ketidakpastian standar gabungan dari pengukuran terkait dengan volume $V_{ref}$

Menurut ISO/IEC Guide 98-3, ketidakpastian standar pengukuran yang terkait dengan volume  $V_{ref}$  ditulis sebagai:

$$u^2(V_{ref}) = \sum_i c_i^2 \times u^2(x_i) \quad (16)$$

di mana

- $u^2(x_i)$  adalah ketidakpastian standar yang dimaksudkan untuk pengukuran setiap kuantitas input yang berkontribusi pada hasil akhir (dideskripsikan dengan model);
- $c_i^2$  adalah koefisien sensitivitas yang memberikan berat masing-masing ketidakpastian standar secara individu.

Koefisien sensitivitas ditentukan dengan menghitung derivatif parsial dari Persamaan (1), dengan perhitungan numerik, atau dengan eksperimen.

## 8 Standard uncertainty components associated with the liquid delivery process

### 8.1 Repeatability (experimental standard deviation)

Formulae (6) to (13) allow the determination of the standard uncertainties associated with the gravimetric reference measurement procedure. To derive the standard uncertainty associated with the liquid delivery process, the experimental standard deviation is included. As the mean delivered volume is considered, the standard deviation,  $s_r$ , is divided by the square root of the number of repeated measurements  $n$ .

$$s_r(V_{ref}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

**NOTE** To avoid uncertainty underestimation, the repeatability contribution  $s_r(V_{ref}) = s_r$  can be used instead of Formula (15).

### 8.2 Reproducibility

It is important to include the uncertainty related to the reproducibility of  $V_{ref}$ . There are several methods to determine this uncertainty contribution:

- A laboratory can perform regular experimental studies;
- A laboratory can refer to studies conducted and published by third parties, e.g. EURAMET, DKD;
- If no such information is available,
  - A value for reproducibility of 0,1% of the selected volume can be used for pipettes, see References [12] and [13]. For other POVA instruments different values are used. As no further information on the variation of individual measurements is taken into account, a rectangular distribution is suggested.
  - Alternatively, a standard uncertainty value for reproducibility as a fraction of the maximum permissible random error (MPRE) of the POVA can be used. In this case, a normal distribution is suggested due to the underlying random nature of this limit value.

## 9 Combined standard uncertainty of measurement associated with the volume $V_{ref}$

According to ISO/IEC Guide 98-3, the standard uncertainty of measurement associated with the volume  $V_{ref}$  is written as:

$$u^2(V_{ref}) = \sum_i c_i^2 \times u^2(x_i) \quad (16)$$

where

- $u^2(x_i)$  are the standard uncertainties referred to the measurement of each input quantity which contributes to the final result (described by the model);
- $c_i^2$  are the sensitivity coefficients giving the weight of each individual standard uncertainty.

The sensitivity coefficients are determined by calculating the partial derivatives of Formula (1), by numerical calculations, or by experiment.

## 10 Koefisien sensitivitas

Koefisien sensitivitas  $c_i$  dalam Persamaan (1) dihitung sebagai derivatif parsial menggunakan Persamaan (17) hingga (22), di mana  $Z = \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right)$

Koefisien sensitivitas  $c_m$  terkait dengan indikasi timbangan  $m$  dihitung sebagai berikut:

$$c_m = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial m}\right) = Z \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \text{ dalam ml/g} \quad (17)$$

Koefisien sensitivitas  $c_{t_W}$  yang terkait dengan suhu air  $t_W$  dihitung sebagai berikut:

$$c_{t_W} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial t_W}\right) = m \times Z \times (-\gamma) \text{ dalam ml/}^\circ\text{C} \quad (18)$$

Koefisien sensitivitas  $c_{\rho_W}$  yang terkait dengan densitas air  $\rho_W$  dihitung sebagai berikut:

$$c_{\rho_W} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_W}\right) = -m \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \times \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2} \text{ dalam ml}^2/\text{g} \quad (19)$$

Koefisien sensitivitas  $c_{\rho_A}$  yang terkait dengan densitas udara  $\rho_A$  dihitung sebagai berikut:

$$c_{\rho_A} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_A}\right) = m \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \times \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left[Z - \frac{1}{\rho_B}\right] \text{ dalam ml}^2/\text{g} \quad (20)$$

Koefisien sensitivitas  $c_\gamma$  yang terkait dengan koefisien ekspansi kubik  $\gamma$  dari peralatan volumetrik yang dioperasikan dengan piston dihitung sebagai berikut:

$$c_\gamma = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \gamma}\right) = m \times Z \times [-(t_W - t_{\text{ref}})] \text{ dalam } ^\circ\text{C ml} \quad (21)$$

Hal ini ditekankan bahwa  $\gamma$  bukan nilai yang ditentukan dengan baik untuk sistem majemuk.

Koefisien sensitivitas  $c_{\rho_B}$  yang terkait dengan densitas anak timbangan standar  $\rho_B$  dihitung sebagai berikut:

$$c_{\rho_B} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_B}\right) = m \times \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \text{ dalam ml}^2/\text{g} \quad (22)$$

Koefisien sensitivitas untuk standar deviasi *repeatability*, *reproductibility* dan resolusi memiliki nilai 1 karena berada di unit yang sama dengan pengukuran. Dalam hal ini,  $\left(c_{V_{\text{ref}}} = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial V_{\text{ref}}}\right)$ .

## 11 Pilihan faktor cakupan ( $k$ ) yang sesuai

Untuk menghitung faktor cakupan ( $k$ ) yang sesuai dengan tingkat kepercayaan 95% (lihat ISO/IEC Guide 98-3:2008, Lampiran G), derajat kebebasan efektif  $\nu_{\text{eff}}$ , diestimasi dengan menggunakan persamaan Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_V^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}} \quad (23)$$

## 10 Sensitivity coefficients

The sensitivity coefficients  $c_i$  in Formula (1) are calculated as partial derivatives using Formulae (17) to (22), where  $Z = \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right)$

The sensitivity coefficient  $c_m$  related to the balance indication  $m$  is calculated as follows:

$$c_m = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial m}\right) = Z \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \text{ in ml/g} \quad (17)$$

The sensitivity coefficient  $c_{t_w}$  related to the temperature  $t_w$  of the water is calculated as follows:

$$c_{t_w} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial t_w}\right) = m \times Z \times (-\gamma) \text{ in ml/}^\circ\text{C} \quad (18)$$

The sensitivity coefficient  $c_{\rho_w}$  related to the water density  $\rho_w$  is calculated as follows:

$$c_{\rho_w} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_w}\right) = -m \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \times \frac{1}{(\rho_W - \rho_A)^2} \text{ in ml}^2/\text{g} \quad (19)$$

The sensitivity coefficient  $c_{\rho_A}$  related to the density of air  $\rho_A$  is calculated as follows:

$$c_{\rho_A} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_A}\right) = m \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \times \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times \left[Z - \frac{1}{\rho_B}\right] \text{ in ml}^2/\text{g} \quad (20)$$

The sensitivity coefficient  $c_\gamma$  related to the cubic expansion coefficient  $\gamma$  of the piston-operated volumetric apparatus is calculated as follows:

$$c_\gamma = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \gamma}\right) = m \times Z \times [-(t_W - t_{\text{ref}})] \text{ in } ^\circ\text{C ml} \quad (21)$$

It is emphasized that  $\gamma$  is not a well-defined value for a compound system.

The sensitivity coefficient  $c_{\rho_B}$  related to the density of the standard weights  $c_{\rho_B}$  is calculated as follows:

$$c_{\rho_B} = \left(\frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_B}\right) = m \times \frac{1}{\rho_W - \rho_A} \times [1 - \gamma(t_W - t_{\text{ref}})] \times \frac{\rho_A}{\rho_B^2} \text{ in ml}^2/\text{g} \quad (22)$$

The sensitivity coefficient for the standard deviation of the repeatability, the reproducibility and the resolution have the value of 1 because it is in the same unit as the measurements. In this case,  $\left(c_{V_{\text{ref}}} = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial V_{\text{ref}}}\right)$ .

## 11 Choice of an appropriate coverage factor ( $k$ )

In order to calculate an appropriate coverage factor ( $k$ ) for a 95 % confidence level (see ISO/IEC Guide 98-3:2008, Annex G) the effective degrees of freedom  $\nu_{\text{eff}}$ , are estimated by means of the Welch-Satterthwaite formula:

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_V^4}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}} \quad (23)$$



di mana

- $u_V$  adalah ketidakpastian gabungan dari volume yang ditentukan;
- $u_i$  adalah ketidakpastian standar setiap komponen;
- $v_i$  adalah derajat kebebasan setiap komponen.

Untuk 10 pengukuran atau lebih,  $k$  dapat dihitung atau  $k = 2$  dapat digunakan jika nilai ketidakpastian standar individual memiliki bobot yang sama dalam ketidakpastian gabungan. Untuk kurang dari 10 pengukuran,  $k$  dihitung.

## 12 Ketidakpastian yang diperluas dari pengukuran terkait dengan volume $V_{ref}$

Ketidakpastian yang diperluas volume  $U(V_{ref})$  dinyatakan sebagai:

$$U(V_{ref}) = k \times u(V_{ref}) \quad (24)$$

di mana ketidakpastian standar dikalikan dengan faktor cakupan  $k$ .

Misalnya, hasil pengukuran diberikan sebagai:

$$V_{ref} \pm U(V_{ref}) \quad (25)$$

## 13 Contoh penentuan ketidakpastian pengukuran volume POVA

### 13.1 Kondisi pengukuran

Kondisi pengukurannya adalah sebagai berikut:

- pengukuran sepuluh kali lipat dari volume yang dipilih,  $V_s$ , dari 100  $\mu\text{l}$  air, yang dihasilkan oleh pipet yang dioperasikan piston;
- timbangan: timbangan 220 g dengan resolusi 10  $\mu\text{g}$ ;
- suhu acuan  $V_{ref}$  adalah 20  $^{\circ}\text{C}$ ;
- volume rata-rata:  $V_{ref} = 99,56 \mu\text{l}$ ;
- kesalahan acak dari pengukuran (standar deviasi eksperimental):  $s_r = 0,19 \mu\text{l}$ ;
- standar deviasi eksperimental dari rata-rata:  $s_r(V_{ref}) = s_r/\sqrt{n} = 0,19 \mu\text{l}/\sqrt{10} = 0,06 \mu\text{l}$ ;
- kesalahan sistematik dari pengukuran:  $V_{ref} - V_s = 99,56 \mu\text{l} - 100 \mu\text{l} = -0,44 \mu\text{l}$ .

Penentuan ketidakpastian kondisi tersebut disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1 — Penentuan ketidakpastian POVA**

Komponen ketidakpastian	Nilai rata-rata estimasi	Satuan	Simbol	Distribusi	Ketidakpastian standar $u(x_i)$	Koefisien sensitivitas <sup>a</sup> $c_i$	Ketidakpastian ( $\mu\text{l}$ )	$v_{eff}$
	Persamaan (1)						$c_i \times u(x_i)$	
<b>Sistem pengukuran</b>								
Penimbangan	99,29	mg	$m$	normal	$1,898 \times 10^{-2}$	1	$1,898 \times 10^{-2}$	234
Suhu air	22,67	$^{\circ}\text{C}$	$t_w$	persegi panjang	$1,601 \times 10^{-2}$	$-2,391 \times 10^{-2}$	$-3,828 \times 10^{-4}$	$\infty$
Densitas air	0,9976	mg/ $\mu\text{l}$	$\rho_w$	persegi panjang	$5,000 \times 10^{-5}$	-99,92	$-4,996 \times 10^{-3}$	$\infty$
Densitas udara	0,0012	mg/ $\mu\text{l}$	$\rho_A$	persegi panjang	$1,095 \times 10^{-6}$	87,41	$9,570 \times 10^{-5}$	$\infty$

where

- $u_V$  is the combined uncertainty of the determined volume;
- $u_i$  is the standard uncertainty of each component;
- $v_i$  are the degrees of freedom for each component.

For 10 or more measurements,  $k$  can be calculated or  $k = 2$  can be used if the individual standard uncertainty values have a similar weight in the combined uncertainty. For less than 10 measurements,  $k$  is calculated.

### 12 Expanded uncertainty of measurement associated with the volume $V_{ref}$

The expanded uncertainty of the volume  $U(V_{ref})$  is expressed as:

$$U(V_{ref}) = k \times u(V_{ref}) \tag{24}$$

where the standard uncertainty is multiplied by the coverage factor  $k$ .

For example, the result of the measurement is given as:

$$V_{ref} \pm U(V_{ref}) \tag{25}$$

### 13 Example for determining the uncertainty of the volume measurement of POVA

#### 13.1 Measurement conditions

The measurement conditions are as follows:

- tenfold measurement of a selected volume,  $V_s$ , of 100  $\mu\text{l}$  of water, delivered by a piston-operated pipette;
- balance: 220 g balance with a resolution of 10  $\mu\text{g}$ ;
- reference temperature of  $V_{ref}$  is 20  $^\circ\text{C}$
- mean volume:  $V_{ref} = 99,56 \mu\text{l}$ ;
- random error of measurement (experimental standard deviation):  $s_r = 0,19 \mu\text{l}$ ;
- experimental standard deviation of the mean:  $s_r(V_{ref}) = s_r/\sqrt{n} = 0,19 \mu\text{l}/\sqrt{10} = 0,06 \mu\text{l}$ ;
- systematic error of measurement:  $V_{ref} - V_s = 99,56 \mu\text{l} - 100 \mu\text{l} = -0,44 \mu\text{l}$ .

The determination of the uncertainty for these conditions is given in Table 1.

**Table 1 — Determination of uncertainty of POVA**

Uncertainty component	Estimation average value	Unit	Symbol	Distribution	Standard uncertainty $u(x_i)$	Sensitivity coefficient <sup>a</sup> $c_i$	Uncertainty ( $\mu\text{l}$ )	$v_{eff}$
	Formula (1)						$c_i \times u(x_i)$	
<b>Measuring system</b>								
<b>Weighing</b>	99,29	mg	$m$	normal	$1,898 \times 10^{-2}$	1	$1,898 \times 10^{-2}$	234
<b>Water temperature</b>	22,67	$^\circ\text{C}$	$t_w$	rectangular	$1,601 \times 10^{-2}$	$-2,391 \times 10^{-2}$	$-3,828 \times 10^{-4}$	$\infty$
<b>Water density</b>	0,9976	mg/ $\mu\text{l}$	$\rho_w$	rectangular	$5,000 \times 10^{-5}$	-99,92	$-4,996 \times 10^{-3}$	$\infty$
<b>Air density</b>	0,0012	mg/ $\mu\text{l}$	$\rho_A$	rectangular	$1,095 \times 10^{-6}$	87,41	$9,570 \times 10^{-5}$	$\infty$

Table 1 — Penentuan ketidakpastian POVA (lanjutan)

Komponen ketidakpastian	Nilai rata-rata estimasi	Satuan	Simbol	Distribusi	Ketidakpastian standar $u(x_i)$	Koefisien sensitivitas <sup>a</sup> $c_i$	Ketidakpastian ( $\mu\text{l}$ )	$v_{eff}$	
	Persamaan (1)						$c_i \times u(x_i)$		
Densitas anak timbangan <sup>b</sup>	8	mg/ $\mu\text{l}$	$\rho_B$	N/A					
Efek bantalan udara		$\mu\text{l}$	$\Delta V_{cush}$	persegi panjang	$6,209 \times 10^{-3}$	1	$6,209 \times 10^{-3}$	$\infty$	
<b>Perangkat yang diuji (POVA)</b>									
Koefisien ekspansi termal kubik	$2,4 \times 10^{-4}$	$1/^\circ\text{C}$	$\gamma$	persegi panjang	$6,928 \times 10^{-6}$	$-2,663 \times 10^2$	$-1,845 \times 10^{-3}$	$\infty$	
Resolusi	N/A		$\Delta res$						
<b>Proses pengeluaran cairan</b>									
<i>Reproducibility</i>		$\mu\text{l}$	$\delta V_{rep}$	persegi panjang	$5,732 \times 10^{-2}$	1	$5,732 \times 10^{-2}$	$\infty$	
<i>Repeatability</i> (standar deviasi eksperimental dari rata-rata)		$\mu\text{l}$	$s_r(V_{ref})$	normal	$6,039 \times 10^{-2}$	1	$6,039 \times 10^{-2}$	9	
Ketidakpastian standar dari rata-rata volume yang dikeluarkan (ketidakpastian gabungan)		$\mu\text{l}$	$u(V_{ref})$				0,086		
$v_{eff}$							37		
$k^c$							2,07		
Ketidakpastian yang diperluas dari rata-rata volume yang dikeluarkan		$\mu\text{l}$	$U(V_{ref})$				0,18		

<sup>a</sup> Untuk perhitungan dan satuan lihat Persamaan (17) sampai (22). Untuk hal ini, satuannya menggantikan g per mg dan ml dengan  $\mu\text{l}$  dalam persamaan yang berlaku.

<sup>b</sup> Jika timbangan dikalibrasi mengikuti EURAMET cg 18 <sup>[11]</sup> komponen ketidakpastian sudah termasuk kontribusi penimbangan

<sup>c</sup> Nilai ini diperoleh berdasarkan derajat kebebasan, Persamaan (23).

## 13.2 Hasil

### 13.2.1 Perhitungan

Ketidakpastian standar dari rata-rata volume yang dikeluarkan adalah

$$u(V_{ref}) = 0,086 \mu\text{l}.$$

Ketidakpastian yang diperluas dari rata-rata volume yang dikeluarkan ditentukan oleh

$$U(V_{ref}) = 0,086 \mu\text{l} \times 2,07 = 0,18 \mu\text{l}.$$

Hasil pengukuran diberikan oleh

$$V_{ref} = 99,56 \mu\text{l} \pm 0,18 \mu\text{l} (k = 2,07).$$

Table 1 — Determination of uncertainty of POVA (continued)

Uncertainty component	Estimation average value	Unit	Symbol	Distribution	Standard uncertainty $u(x_i)$	Sensitivity coefficient <sup>a</sup> $c_i$	Uncertainty ( $\mu\text{l}$ )	$v_{eff}$
	Formula (1)						$c_i \times u(x_i)$	
Weights density <sup>b</sup>	8	mg/ $\mu\text{l}$	$\rho_B$	N/A				
Air cushion effects		$\mu\text{l}$	$\Delta V_{cush}$	rectangular	$6,209 \times 10^{-3}$	1	$6,209 \times 10^{-3}$	$\infty$
<b>Device under test (POVA)</b>								
Cubic thermal expansion coefficient	$2,4 \times 10^{-4}$	$1/^\circ\text{C}$	$\gamma$	rectangular	$6,928 \times 10^{-6}$	$-2,663 \times 10^2$	$-1,845 \times 10^{-3}$	$\infty$
Resolution	N/A		$\Delta res$					
<b>Liquid delivery process</b>								
Reproducibility		$\mu\text{l}$	$\delta V_{rep}$	rectangular	$5,732 \times 10^{-2}$	1	$5,732 \times 10^{-2}$	$\infty$
Repeatability (experimental standard deviation of the mean)		$\mu\text{l}$	$s_r(V_{ref})$	normal	$6,039 \times 10^{-2}$	1	$6,039 \times 10^{-2}$	9
Standard uncertainty of the mean delivered volume (combined uncertainty)		$\mu\text{l}$	$u(V_{ref})$				0,086	
$v_{eff}$							37	
$k^c$							2,07	
Expanded uncertainty of the mean delivered volume		$\mu\text{l}$	$U(V_{ref})$				0,18	

<sup>a</sup> For calculations and units see Formulae (17) to (22). For this case, the units replace g per mg and ml for  $\mu\text{l}$  in the applicable formulae.

<sup>b</sup> If the balance is calibrated following EURAMET cg 18 [11] this uncertainty component is already included in the weighing contribution.

<sup>c</sup> This value is obtained based on the degrees of freedom, Formula (23).

## 13.2 Results

### 13.2.1 Calculations

The standard uncertainty of the mean delivered volume is  $u(V_{ref}) = 0,086 \mu\text{l}$ .

The expanded uncertainty of the mean delivered volume is determined by  $U(V_{ref}) = 0,086 \mu\text{l} \times 2,07 = 0,18 \mu\text{l}$ .

The result of measurement is given by  $V_{ref} = 99,56 \mu\text{l} \pm 0,18 \mu\text{l} (k = 2,07)$ .

### 13.2.2 Ketidakpastian dalam penggunaan dan koreksi perubahan tekanan

Ketidakpastian dalam penggunaan volume yang dikeluarkan tunggal dibahas dalam Lampiran A. Koreksi volume harus dilakukan terhadap perubahan tekanan atmosfer dibahas dalam Lampiran B.

### 13.2.3 Catatan umum

Beberapa nilai numerik dari koefisien sensitivitas bergantung pada volume. Hal ini tidak mungkin untuk menggunakan nilai yang diberikan dalam contoh untuk volume lainnya.

### 13.2.4 Catatan tentang kesesuaian seri ISO 8655 dengan ISO/IEC Guide 98-3

Kesalahan acak pengukuran setara dengan istilah “standar deviasi eksperimental” yang digunakan dalam ISO/IEC Guide 98-3. Tidak ada persamaan langsung dengan kesalahan sistematis dalam pengukuran pada ISO/IEC Guide 98-3. Namun cara sederhana untuk mematuhi ISO/IEC Guide 98-3 adalah dengan memperluas model mendefinisikan kuantitas baru  $V_d = V_s - V_{ref}$  di mana  $V_s$  adalah volume yang dipilih dari peralatan volumetrik yang dioperasikan piston. Dalam hal ini, hasil pengukuran  $V_d$  berlawanan tanda dengan kesalahan sistematis pengukuran yang ditentukan dalam ISO 8655-6. Ketidakpastian pengukuran tidak berubah karena  $V_s$  mempunyai ketidakpastian nol.

Kesalahan sistematis pengukuran tidak mempengaruhi ketidakpastian pengukuran volume  $V_{ref}$  yang diukur dengan sistem pengukuran gravimetri. Ini adalah hasil pengukuran yang dilakukan dengan menggunakan sistem pengukuran gravimetri dan dapat dirujuk ke peralatan volumetrik yang dioperasikan piston. Ini adalah sebuah ukuran yang mengkarakterisasi volume yang dihasilkan oleh peralatan volumetrik yang dioperasikan piston.

Informasi lebih lanjut mengenai perhitungan ketidakpastian mengenai metode gravimetri dapat diperoleh di EURAMET cg 19<sup>[8]</sup>.

### 13.2.2 Uncertainty in use and corrections for pressure changes

The uncertainty in use of a single delivered volume is discussed in Annex A. The volume correction due to changes in atmospheric pressure is discussed in Annex B.

### 13.2.3 General remarks

Some of the numerical values of the sensitivity coefficients are volume dependent. It is not possible to use the values given in the example for other volumes.

### 13.2.4 Note on the conformity of the ISO 8655 series with ISO/IEC Guide 98-3

The random error of measurement is equivalent to the term “experimental standard deviation” used in ISO/IEC Guide 98-3. There is no direct equivalent to systematic error of measurement in ISO/IEC Guide 98-3. But a simple way to be in conformity with ISO/IEC Guide 98-3 is to expand the model defining a new quantity  $V_d = V_s - V_{ref}$  where  $V_s$  is the selected volume of the piston-operated volumetric apparatus. In this case, the result of the measurement  $V_d$  is opposite in sign to the systematic error of measurement defined in ISO 8655-6. The measurement uncertainty is unchanged as  $V_s$  has a zero uncertainty.

The systematic error of measurement does not influence the measurement uncertainty of the volume  $V_{ref}$  measured with the gravimetric measuring system. It is the result of a measurement made using the gravimetric measuring system and can be referred to the piston-operated volumetric apparatus. It is a measure characterizing the volume delivered by the piston-operated volumetric apparatus.

More information on uncertainty calculation regarding the gravimetric method can be found in EURAMET cg 19<sup>[8]</sup>.

## Lampiran A (Informatif)

### Pendekatan untuk estimasi ketidakpastian dalam penggunaan dari volume pengeluaran tunggal

#### A.1 Umum

Untuk volume pengeluaran POVA di laboratorium dalam penggunaan sehari-hari, ketidakpastian dalam penggunaan dari volume pengeluaran tunggal dapat diperkirakan. Ketidakpastian ini lebih besar dibandingkan ketidakpastian rata-rata volume yang dikeluarkan  $u(V_{ref})$  yang dijelaskan dalam 13.2 dan berbeda dalam dua hal utama:

- a) Hanya volume pengeluaran tunggal yang dipertimbangkan, sehingga standar deviasi eksperimental ( $s_r$ ) yang digunakan dan bukan  $s_r / \sqrt{n}$ .
- b) Kesalahan sistematis ditambahkan ke ketidakpastian, mengingat banyak pengguna POVA yang tidak mengoreksi pengukuran atas kesalahan sistematisnya dalam penggunaan sehari-hari.

Pendekatan-pendekatan dalam lampiran ini merupakan penyederhanaan praktis dan tidak tercakup dalam konsep ketidakpastian ISO/IEC Guide 98-3. Merupakan praktik yang baik untuk menentukan apakah pendekatan ini mencakup aplikasi spesifik laboratorium.

Nilai numerik yang digunakan dalam perhitungan pada A.2 dan A.3 diambil dari 13.1 untuk tujuan ilustrasi. Saat menerapkan konsep ini, penghitungan didasarkan pada nilai numerik dari data yang diperoleh di laboratorium tempat POVA digunakan.

#### A.2 Ketidakpastian untuk volume pengeluaran tunggal dari kumpulan data pengujian

$$u_{sd}(V_{ref}) = (0,061^2 + 0,19^2)^{1/2} \mu\text{l} = 0,20 \mu\text{l}$$

Ketidakpastian yang sama dari prosedur pengukuran gravimetri digunakan seperti pada 13.2.1. Namun,  $s_r$  digunakan sebagai pengganti  $s_r / \sqrt{10}$ , karena hanya volume pengeluaran tunggal yang dipertimbangkan.

Ketidakpastian yang diperluas untuk volume pengeluaran tunggal dihitung menggunakan Persamaan berikut:

$$U_{sd}(V_{ref}) = k \times u_{sd}(V_{ref}) \tag{A.1}$$

Dalam contoh ini  $U_{sd}(V_{ref}) = 2,07 \times 0,20 \mu\text{l} = 0,41 \mu\text{l}$

**CATATAN** Faktor  $k$  dianggap sama dengan Tabel 1.

#### A.3 Ketidakpastian dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal

##### A.3.1 Perhitungan

Menurut ISO/IEC Guide 98-3, suatu pengukuran dapat dikoreksi untuk kesalahan sistematis yang diketahui. Ini tidak selalu praktis bagi pengguna POVA dalam penggunaan sehari-hari. Dengan demikian, ketidakpastian dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal mencakup kesalahan sistematis dan acak dalam pengeluaran.

## Annex A (informative)

### Approaches for the estimation of uncertainty in use of a single delivered volume

#### A.1 General

For POVA delivering volumes in the laboratory in daily use the uncertainty in use of a single delivered volume can be estimated. This uncertainty is larger than the uncertainty of the mean delivered volume  $u(V_{ref})$  described in 13.2 and differs in two major ways:

- a) Only a single delivered volume is considered, so that the experimental standard deviation ( $s_r$ ) is used and not  $s_r / \sqrt{n}$ .
- b) The systematic error is added to the uncertainty, taking into account that many POVA users do not correct the measurement for its systematic error in daily use.

The approaches in this annex are practical simplifications and are not covered in the uncertainty concept of ISO/IEC Guide 98-3. It is good practice to determine whether these approaches cover the laboratory's specific application.

Numerical values used in the calculations in A.2 and A.3 are taken from 13.1 for purposes of illustration. When applying this concept, calculations are based on numerical values from data acquired in the laboratory where the POVA is used.

#### A.2 Uncertainty for a single delivered volume from a test data set

$$u_{sd}(V_{ref}) = (0,061^2 + 0,19^2)^{1/2} \mu\text{l} = 0,20 \mu\text{l}$$

The same uncertainty of the gravimetric measurement procedure is used as in 13.2.1. However,  $s_r$  is used instead of  $s_r / \sqrt{10}$ , because only a single delivered volume is considered.

The expanded uncertainty for a single delivered volume is calculated using the following Formula (A.1):

$$U_{sd}(V_{ref}) = k \times u_{sd}(V_{ref}) \tag{A.1}$$

In this example  $U_{sd}(V_{ref}) = 2,07 \times 0,20 \mu\text{l} = 0,41 \mu\text{l}$

**NOTE** Factor  $k$  is taken to be the same as for Table 1.

#### A.3 Uncertainty in use of a single delivered volume

##### A.3.1 Calculations

According to ISO/IEC Guide 98-3, a measurement can be corrected for known systematic errors. This is not always practical for the user of the POVA in daily use. Thus, the uncertainty in use of a single delivered volume includes both the systematic and the random errors of the deliveries.



Selain itu, ketidakpastian dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal berguna ketika menilai keakuratan volume yang dikeluarkan untuk aplikasi tertentu dan saat mengevaluasi POVA dengan pengujian rutin. Untuk pengujian rutin, yang dilakukan oleh pengguna dan di lingkungan pengguna, ketidakpastian dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal dapat dinilai terhadap toleransi proses penanganan cairan. Lihat ISO 8655-10 untuk informasi lebih lanjut.

Ketidakpastian yang diperluas dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal  $U_{\text{use}}$  dinyatakan sebagai:

$$U_{\text{use}} = |e_s| + U_{\text{sd}}(V_{\text{ref}}) \quad (\text{A.2})$$

di mana  $e_s$  adalah kesalahan sistematis:  $e_s = V_{\text{ref}} - V_s$

**CATATAN 1** Dalam hal ini di mana ketidakpastian dijumlahkan dengan nilai numerik, hukum propagasi kuadrat tidak berlaku sehingga penentuan ketidakpastian ini tidak mengikuti ISO/IEC Guide 98-3.

Ketidakpastian yang diperluas dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal adalah:

$$U_{\text{use}} = |-0,44 \mu\text{l}| + 0,41 \mu\text{l} = 0,85 \mu\text{l}$$

Hasil volume pengeluaran tunggal adalah:

$$V_{\text{sd}} = 100 \mu\text{l} \pm 0,85 \mu\text{l} (k = 2,07)$$

di mana  $V_{\text{sd}}$  adalah volume pengeluaran tunggal.

**CATATAN 2** Volume yang dipilih,  $V_s$ , 100  $\mu\text{l}$  digunakan untuk menyatakan hasil.

### A.3.2 Perkiraan ketidakpastian dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal

Jika ketidakpastian prosedur pengukuran gravimetri kecil dibandingkan dengan eksperimental standar deviasi  $s_r$ , Persamaan (A.2) disederhanakan menjadi:

$$U_{\text{use,APPROX}} = |e_s| + k \times s_r \quad (\text{A.3})$$

Dalam contoh ini  $U_{\text{use,APPROX}} = |-0,44 \mu\text{l}| + 2 \times 0,19 \mu\text{l} = 0,82 \mu\text{l}$

### A.3.3 Contoh evaluasi pengujian rutin

Contoh berikut mengilustrasikan bagaimana estimasi ketidakpastian yang diperluas dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal dapat digunakan selama pengujian rutin pipet. Toleransi proses penanganan cairan pipet dalam contoh ini didasarkan pada persyaratan spesifik laboratorium.

Volume pipet yang dipilih:  $V_s = 100 \mu\text{l}$

Ketidakpastian yang diperluas dalam penggunaan volume pengeluaran tunggal:  $U_{\text{use}} = 0,82 \mu\text{l} = 0,82\%$  dari  $V_s$

Toleransi proses penanganan cairan, misalnya = 2%

Hasil: Lulus ( $0,82\% \leq 2\%$ )

Furthermore, the uncertainty in use of a single delivered volume is useful when assessing the accuracy of a delivered volume for a particular application and when evaluating POVA by routine testing. For routine testing, performed by the user and in the user's environment, the uncertainty in use of a single delivered volume can be assessed against the liquid handling process tolerance. See ISO 8655-10 for more information.

The expanded uncertainty in use of a single delivered volume  $U_{\text{use}}$  is expressed as:

$$U_{\text{use}} = |e_s| + U_{\text{sd}}(V_{\text{ref}}) \quad (\text{A.2})$$

Where  $e_s$  is the systematic error:  $e_s = V_{\text{ref}} - V_s$

**NOTE 1** In this case where an uncertainty is summed with a numerical value, the law of quadratic propagation is not applied therefore this uncertainty determination does not follow ISO/IEC Guide 98-3.

The expanded uncertainty in use of a single delivered volume is:

$$U_{\text{use}} = |-0,44 \mu\text{l}| + 0,41 \mu\text{l} = 0,85 \mu\text{l}$$

The result of a single delivered volume is:

$$V_{\text{sd}} = 100 \mu\text{l} \pm 0,85 \mu\text{l} (k = 2,07)$$

where  $V_{\text{sd}}$  is the volume of a single delivery.

**NOTE 2** The selected volume,  $V_s$ , of 100  $\mu\text{l}$  is used to express the result.

### **A.3.2 Approximation of the uncertainty in use of a single delivered volume**

If the uncertainty of the gravimetric measurement procedure is small compared to the experimental standard deviation  $s_r$ , Formula (A.2) simplifies into:

$$U_{\text{use,APPROX}} = |e_s| + k \times s_r \quad (\text{A.3})$$

In this example  $U_{\text{use,APPROX}} = |-0,44 \mu\text{l}| + 2 \times 0,19 \mu\text{l} = 0,82 \mu\text{l}$

### **A.3.3 Example of a routine testing evaluation**

The following example illustrates how the approximated expanded uncertainty in use of a single delivered volume can be used during the routine test of a pipette. The liquid handling process tolerance of the pipette in this example is based on the laboratory's specific requirements.

Selected volume of the pipette:  $V_s = 100 \mu\text{l}$

Expanded uncertainty in use of a single delivered volume:  $U_{\text{use}} = 0,82 \mu\text{l} = 0,82\%$  of  $V_s$

Liquid handling process tolerance, e.g. = 2%

Result: Pass ( $0,82\% \leq 2\%$ )

**CATATAN** Contoh ini menggunakan aturan keberterimaan sederhana. Aturan keberterimaan lainnya dimungkinkan, seperti yang ditemukan dalam ILAC Guide 8<sup>[14]</sup>.

Estimasi ketidakpastian dalam penggunaan yang dihitung dengan Persamaan (A.3) hanya dapat diterapkan ke pengguna proses toleransi jika kesalahan sistematis dan acak yang digunakan dalam persamaan berasal dari uji yang dilakukan sedekat mungkin dengan kondisi laboratorium. Misalnya, melakukan uji rutin di laboratorium yang berkepentingan, menggunakan operator laboratorium sendiri, menggunakan cairan uji yang representatif, dan memperhitungkan ragam dalam lingkungan laboratorium dari waktu ke waktu.

Untuk menghindari pengabaian ketidakpastian dalam hal di mana  $s_r$  dan  $e_s$  sangat rendah karena kemungkinan acak, batas keamanan yang dijelaskan di bawah ini dalam a) dan b) diterapkan pada Persamaan (A.3):

- a) Jika standar deviasi  $s_r$  yang diperoleh lebih rendah dari 1/2 dari kesalahan acak maksimum yang diizinkan (lihat bagian yang berlaku dari seri ISO 8655 atau spesifikasi pabrikan), maka setengah dari batasnya adalah digunakan. Batas ini diusulkan berdasarkan pengalaman praktis.
- b) Jika nilai absolut dari kesalahan sistematis yang diperoleh lebih rendah dari 1/3 dari maksimum kesalahan sistematis yang diizinkan (lihat bagian yang berlaku dari seri ISO 8655, atau spesifikasi pabrikan), maka 1/3 dari batas itu digunakan. Batas ini diusulkan berdasarkan pendekatan dari metrologi legal misalnya OIML R 111-1.

**NOTE** This example uses a simple acceptance rule. Other acceptance rules are possible, such as those found in ILAC Guide 8<sup>[14]</sup>.

The approximated uncertainty in use calculated by Formula (A.3) is only applicable to users' process tolerances if the systematic and random errors used in the formulae are from a test that is performed as close to laboratory conditions as possible. For example, performing a routine test in the laboratory of interest, using the laboratory's own operator, using representative test liquids, and accounting for the variation in the laboratory's environment over time.

In order to avoid underestimating the uncertainty in cases where  $s_r$  and  $e_s$  are very low due to random chance, the safety limits described below in a) and b) are applied to Formula (A.3):

- a) If the obtained standard deviation  $s_r$  is lower than 1/2 of the maximum permissible random error (see applicable part of the ISO 8655 series or manufacturer specification), then half of the limit is used. This limit is proposed based on practical experience.
- b) If the absolute value of the obtained systematic error  $e_s$  is lower than 1/3 of the maximum permissible systematic error (see applicable part of ISO 8655 series, or manufacturer specification), then 1/3 of that limit is used. This limit is proposed based on the approaches from legal metrology e.g. OIML R 111-1.

**Lampiran B**  
(Informatif)  
**Koreksi volume karena perubahan tekanan**

Volume secara umum dikoreksi untuk suhu acuan (20 °C atau 27 °C) namun dalam beberapa kasus volume juga dihitung untuk tekanan atmosfer acuan, misalnya 1.013,25 hPa, terutama dalam perbandingan antar atau jika laboratorium pengujian berada pada ketinggian yang berbeda dari pengguna pipet.

Peralatan volumetrik yang dioperasikan dengan piston perpindahan udara memiliki bantalan udara antara piston dan cairan sampel. Dengan menurunnya tekanan atmosfer, densitas bantalan udara berkurang yang menyebabkan berkurangnya volume yang dikeluarkan mikropipet. Misalnya, di ketinggian, volume yang dikeluarkan diperkirakan akan berkurang.

Jika cairan uji adalah air, dan volume bantalan udara serta tinggi kolom cairan dalam peralatan diketahui, perubahan volume yang dihasilkan dari kalibrasi di lokasi  $X_2$  (dengan tekanan atmosfer  $p_{L,X2}$ ) dibandingkan dengan lokasi  $X_1$  (dengan tekanan atmosfer  $p_{L,X1}$ ) dapat diestimasi dengan menggunakan Persamaan (B.1), seperti ditunjukkan pada Referensi [15]:

$$\Delta V \approx -V_{ac} \times \rho_w \times g \times h_w \times \left( \frac{1}{p_{L,X2} - \rho_w \times g \times h_w} - \frac{1}{p_{L,X1} - \rho_w \times g \times h_w} \right) \quad (B.1)$$

di mana

- $\Delta V$  adalah perubahan volume yang dihasilkan dari kalibrasi di lokasi  $X_1$  atas lokasi  $X_2$ , dalam  $\mu\text{l}$ ;
- $V_{ac}$  adalah volume bantalan udara, dalam  $\mu\text{l}$ ;
- $g$  adalah percepatan gravitasi, dalam  $\text{m/s}^2$ ;
- $h_w$  adalah kenaikan tinggi kolom cairan dalam *tip* pipet, dalam m;
- $p_{L,X1}$  adalah tekanan atmosfer di lokasi  $X_1$ , dalam Pa;
- $p_{L,X2}$  adalah tekanan atmosfer di lokasi  $X_2$ , dalam Pa;
- $\rho_w$  adalah densitas air di  $X_2$ , dalam  $\text{kg/m}^3$ .

**CATATAN** Persamaan (B.1) mengabaikan efek tekanan kapiler, yang disebut tekanan internal dalam Referensi [9]. Untuk volume pipet yang lebih besar, misalnya lebih besar dari 100  $\mu\text{l}$ , tekanan kapiler dapat diabaikan. Pada volume pipet kecil, misalnya 10  $\mu\text{l}$  atau kurang, tekanan kapiler bisa menjadi signifikan. Lihat Referensi [9], Pasal 1.2, untuk informasi lebih lanjut.

Koreksi dapat diterapkan pada volume acuan yang dikeluarkan menggunakan Persamaan (B.2):

$$V_{refp_{L,X2}} = V_{refp_{L,X1}} + \Delta V \quad (B.2)$$

di mana

- $V_{refp_{L,X2}}$  adalah volume terkoreksi yang dihitung pada tekanan  $p_{L,X2}$ , dalam  $\mu\text{l}$ ;
- $V_{refp_{L,X1}}$  adalah volume terkoreksi yang dihitung pada tekanan  $p_{L,X1}$ , dalam  $\mu\text{l}$ ;
- $V_{refp_{L,X1}}$  adalah volume terkoreksi yang dihitung pada tekanan  $p_{L,X1}$ , dalam  $\mu\text{l}$ ;
- $\Delta V$  adalah perubahan volume yang dihasilkan dari kalibrasi di lokasi  $X_1$  atas lokasi  $X_2$ , dalam  $\mu\text{l}$ .

**Annex B**  
(informative)  
**Volume correction due to pressure changes**

The volume is generally corrected for a reference temperature (20 °C or 27 °C) but in some cases the volume is calculated for a reference atmospheric pressure as well, e.g. 1.013,25 hPa, mainly in intercomparisons or if the testing laboratory is at a different altitude than the user of the pipette.

Air displacement piston operated volumetric apparatus have an air-cushion between the piston and the sample liquid. With decreasing atmospheric pressure, the density of the air cushion decreases leading to a reduction in the dispensed volume of the micropipette. For example, at high altitude the delivered volume is expected to decrease.

If the test liquid is water, and the air cushion volume and the height of the liquid column in the apparatus are known, the change in volume that results from calibration at a location  $X_2$  (with  $p_{L,X2}$  atmospheric pressure) compared to a location  $X_1$  (with  $p_{L,X1}$  atmospheric pressure) can be estimated using Formula (B.1), as shown in Reference [15]:

$$\Delta V \approx -V_{ac} \times \rho_W \times g \times h_W \times \left( \frac{1}{p_{L,X2} - \rho_W \times g \times h_W} - \frac{1}{p_{L,X1} - \rho_W \times g \times h_W} \right) \quad (\text{B.1})$$

where

- $\Delta V$  is the volume change that results in the calibration at location  $X_1$  over a location  $X_2$ , in  $\mu\text{l}$ ;
- $V_{ac}$  is the volume of the air cushion, in  $\mu\text{l}$ ;
- $g$  is the acceleration of gravity, in  $\text{m/s}^2$ ;
- $h_W$  is the rising height of the liquid column in the pipette tip, in m;
- $p_{L,X1}$  is the atmospheric pressure at location  $X_1$ , in Pa;
- $p_{L,X2}$  is the atmospheric pressure at location  $X_2$ , in Pa;
- $\rho_W$  is the water density at  $X_2$ , in  $\text{kg/m}^3$ .

**NOTE** Formula (B.1) neglects capillary pressure effects, called internal pressure in Reference [9]. For larger pipette volumes, e.g. greater than 100  $\mu\text{l}$ , capillary pressure can safely be neglected. At small pipette volumes, e.g. 10  $\mu\text{l}$  or less, capillary pressure can be significant. See Reference [9], Clause 1.2, for more information.

The correction can be applied to the reference volume delivered using Formula (B.2):

$$V_{refp_{L,X2}} = V_{refp_{L,X1}} + \Delta V \quad (\text{B.2})$$

where

- $V_{refp_{L,X2}}$  is the calculated corrected volume at pressure  $p_{L,X2}$ , in  $\mu\text{l}$ ;
- $V_{refp_{L,X1}}$  is the calculated corrected volume at pressure  $p_{L,X1}$ , in  $\mu\text{l}$ ;
- $V_{refp_{L,X1}}$  is the calculated corrected volume at pressure  $p_{L,X1}$ , in  $\mu\text{l}$ ;
- $\Delta V$  is the volume change that results in the calibration at location  $X_1$  over a location  $X_2$ , in  $\mu\text{l}$ .

## Bibliografi

- [1] ISO 8655 (all parts), — *Piston-operated volumetric apparatus*
- [2] ISO 4787:2021, *Laboratory glass and plastic ware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use*
- [3] A. Picard, R.S. Davis, M. Glaser and K Fujii, Revised formula for the density of moist air Metrologia, 2008, Vol. 45, p 149-145
- [4] Spieweck F.and Bettin H. Review: Solid and liquid density determination. tm — Technisches Messen, 59, 1992, pp. 237–244 and pp. 285–292
- [5] Tanaka, M. Girard, G. Davis, R., Peuto, A. and Bignell, N.; Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia, 2001, 38, 301-309
- [6] EURAMET Calibration Guide No.21 Version 2.0, Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures Using the Volumetric Method
- [7] OIML R 111-1:2004 - Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3, M3, Part 1: Metrological and technical requirements
- [8] EURAMET Calibration Guide No.19 Version 3.0, Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration
- [9] DKD-R 8-1 (12/2011), Calibration of Piston-operated Pipettes with Air Cushion
- [10] ASTM E898, *Standard Practice for Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments*
- [11] EURAMET Calibration Guide No.18 Version 4.0, Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments
- [12] CCM. FF.K4.2.2011, report January 2013, [www.BIPM.org](http://www.BIPM.org)
- [13] E. Batista, N. Almeida, E. Filipe, A study of factors that influence micropipette calibration, NCSLI Measure, vol 10 n<sup>o</sup>1, 2015
- [14] ILAC Guide 8 (09/2019) - Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity
- [15] DKD-E 8-2 (05/2013), Analysis of influencing parameters on calibration of piston-operated pipettes with air cushion
- [16] ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*





## **Informasi perumus SNI**

### **[1] Komite Teknis Perumusan SNI**

Komite Teknis 11-08 Prasarana Laboratorium Biologi dan Kimia

### **[2] Susunan keanggotaan Komite Teknis Perumusan SNI**

Ketua : Ahmad Wibisana  
Sekretaris : Ahmad Hawari Assufi  
Anggota :  
1. Wihatmoko Waskitoaji  
2. Jojor  
3. Badar Malaewan  
4. Erna Hernayati  
5. Rahmat Hidayat  
6. Hedi Surahman  
7. Prasetyawan Yuniarto  
8. Ida Parwati  
9. Cristina Sandjaja  
10. Joddy Arya Laksmono  
11. Oman Zuas  
12. Tom Abbel S  
13. Agus Nurul Iman

### **[3] Konseptor Rancangan SNI**

Oman Zuas  
Tom Abbel S

### **[4] Sekretariat pengelola Komite Teknis Perumusan SNI**

Direktorat Pengembangan Standar Agro, Kimia, Kesehatan, dan Penilaian Kesesuaian  
Badan Standardisasi Nasional  
Jl. Kuningan Barat Raya No. 01A, Kuningan, Mampang Prapatan, Jakarta Selatan, DKI  
Jakarta 12710