

Copyright © 2002 by DKD

Leitfaden für die Volumenbestimmung bei Referenzmessprozeduren in medizinischen Referenzlaboratorien

Teil 1: Kalibrierflüssigkeit Wasser

Vorwort

Dieser Leitfaden wurde im Fachausschuss „Medizinische Messgrößen“ des Deutschen Kalibrierdienstes (DKD) und des Beirats für medizinische Messtechnik bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) durch die Arbeitsgruppe „Messeinrichtungen“ erarbeitet. Nach einer Erprobungszeit wird er ggf. überarbeitet und voraussichtlich als DKD-Richtlinie herausgebracht werden.

1 Aufgabenstellung

1.1 Anwendungsgebiete

Dieser Leitfaden richtet sich an Betreiber von akkreditierten Kalibrierlaboratorien für medizinisch relevante Messgrößen. Er legt messtechnische Anforderungen zur Kalibrierung von Messeinrichtungen zur Flüssigkeitsvolumenbestimmung bei Referenzprozeduren in medizinischen Referenzlaboratorien – diese werden auch als medizinische Zielwertlaboratorien bezeichnet – fest.

Teil 1 des Leitfadens beschreibt die gravimetrische Kalibrierung von Flüssigkeitsvolumenmessgeräten mit Wasser als Flüssigkeit. In Teil 2 wird die gravimetrische Kalibrierung mit anderen Flüssigkeiten als Wasser (z. B. eiweißhaltigen Lösungen, Seren, organischen Lösungen) beschrieben.

Der Leitfaden soll dazu dienen, durch geeignete Prozeduren auch die erweiterte Messunsicherheit einer Volumendosierung zu ermitteln und darzustellen. Er ist anwendbar auf die folgenden Flüssigkeitsvolumenmessgeräte (in Klammern sind Normen genannt, die z. T. die jeweiligen Kalibrierprozeduren festlegen):

- Messkolben (DIN EN ISO 1042, DIN 12664-1, DIN 12664-2)
- Vollpipetten (DIN 12687, DIN 12688, DIN 12691, DIN 12690)
- Messpipetten (DIN 12689, DIN 12695, DIN 12696, DIN 12 697, DIN 12 699)
- Kolbenhubpipetten (DIN EN ISO 8655-2, DIN EN ISO 8655-6)
- Kolbenbüretten (DIN EN ISO 8655-3, DIN EN ISO 8655-6)
- Dilutoren (DIN EN ISO 8655-4, DIN EN ISO 8655-6)
- Dispenser (DIN EN ISO 8655-5, DIN EN ISO 8655-6)
- Mikroliterspritzen

2 Messgeräte und ihre Rückführung auf nationale Normale

2.1 Wägung

Das wichtigste Messgerät zur gravimetrischen Kalibrierung von Flüssigkeitsvolumenmessgeräten ist eine Waage. Zum Betrieb dieses Gerätes sind die Ausführungen des „Leitfaden für die Massebestimmung bei Referenzmessprozeduren in medizinischen Referenzlaboratorien“ [1] zu beachten. Insbesondere ist die Rückführung auf das nationale Massenormal entsprechend des „Leitfaden für die Massebestimmung bei Referenzmessprozeduren in medizinischen Referenzlaboratorien“ durchzuführen.

2.1.1 Auswahl einer geeigneten Waage

Die der Messung eines Flüssigkeitsvolumens beigeordnete Messunsicherheit lässt sich in zwei Unsicherheitsbeiträge aufspalten:

- in einen Beitrag u_D , der der Messung des Volumens mit einem Volumenmessgerät (d. h. der Dosierung des Volumens mit einem Dosiergerät) beizuordnen ist

sowie

- in einen Beitrag u_G , der der gravimetrischen Bestimmung des bereits dosierten Flüssigkeitsvolumens mit der Waage beizuordnen ist.

Die Messunsicherheit berechnet sich aus diesen Beiträgen zu

$$u_v = \sqrt{u_D^2 + u_G^2} \quad (1)$$

Ein wesentliches Ziel der Kalibrierung ist die Bestimmung des Beitrags u_D , der Messunsicherheit der Dosierung des zu kalibrierenden Volumenmessgerätes. Die Ermittlung von u_D aus der durch die Kalibrierung bestimmten empirischen Standardabweichung gestaltet sich einfach, wenn der Beitrag u_G deutlich kleiner ist (Richtwert: kleiner ein Drittel) als u_D . In diesem Fall kann $u_V = u_D$ gesetzt werden.

Den größten Messunsicherheitsbeitrag zu u_G wiederum liefert im allgemeinen die der Messung mit der Waage beigeordnete Standardunsicherheit u_w . Um die genannte Forderung $u_G < u_D/3$ zu erfüllen, ist deshalb sorgfältig durch die geeignete Wahl der Waage darauf zu achten, dass u_w so klein wie möglich ist.

Tabelle 1 gibt Mindestanforderungen an Teilungswerte d und Messunsicherheiten u_w elektronischer Waagen an, damit die oben genannte Anforderung $u_G \ll u_D$ eingehalten werden kann.

Tabelle 1: Beispiele für geforderte Teilungswerte elektronischer Waagen.

Volumen V der Einwaage	Geforderter Teilungswert d der Waage	Maximale Messunsicherheit u_w
1 μ l bis 10 μ l	0,001 mg	0,002 mg
über 10 μ l bis 100 μ l	0,01 mg	0,02 mg
Über 100 μ l bis 1000 μ l	0,1 mg	0,2 mg
über 1 ml bis 10 ml	0,1 mg	0,2 mg
über 10 ml bis 200 ml	1 mg	2 mg
Über 200 ml bis 1000 ml	10 mg	20 mg

2.2 Weitere Messgeräte

Als weitere Messgeräte sollen die in Tabelle 2 aufgeführten Messgeräte vorhanden sein:

Tabelle 2: Weitere Messgeräte

Gerät	Messbereich	Teilungswert	empfohlene Rekalibrierungsfrist
Thermometer ¹	10 °C bis 30 °C	0,1 K	Quecksilber-Glasthermometer: 10 Jahre elektr. Widerstandsthermometer: 5 Jahre Thermistoren/Thermoelemente: 1 Jahr
Barometer ²	950 hPa bis 1050 hPa	1 hPa	2 Jahre
Zeitmessgerät ³	15 min	1 s	
Hygrometer ⁴	20 % bis 80 %	5%	

¹ zur Messung der Raum- und Wassertemperatur, erforderlich zur Dichtebestimmung des Wassers und der Luft

² zur Messung des Luftdrucks, erforderlich zur Dichtebestimmung der Luft

³ zur Messung von Ablauf- und Wartezeiten

⁴ zur Kontrolle der relativen Luftfeuchte im Laborraum

Thermometer und Barometer müssen mit Normalen, die auf die nationalen Normale rückführbar sind, kalibriert oder geeicht sein. Übersteigt bei einem Messgerät die Differenz der Kalibrierergebnisse bei zwei aufeinanderfolgenden Kalibrierungen (die Langzeitdrift) die Messunsicherheit, so sollte geprüft werden, ob das Gerät durch ein anderes mit besserer Stabilität ersetzt oder ob die Anwendungsbedingungen verbessert werden können.

2.3 Kalibrierflüssigkeit

Als Kalibrierflüssigkeit dient Wasser der Qualität 2 nach DIN ISO 3696 [2].

3 Umgebungsbedingungen

Bei den Umgebungsbedingungen sollen die in Tabelle 3 angegebenen Werte eingehalten werden.

Tabelle 3: Einzuhaltende Umgebungsbedingungen.

Umgebungsbedingung	Toleranz
Lufttemperatur	15 °C bis 25 °C
Maximale Änderung der Lufttemperatur pro Stunde ohne Neujustierung der Waage	± 1 K
Relative Feuchte der Luft	35 % bis 65 %

Bei Änderungen der Raumtemperatur kann der daraus resultierende Einfluss auf die Wägung durch erneute Justierung der Waage nach jeder Temperaturänderung vermieden werden.

In den Messräumen sollen Luftströmungen, Erschütterungen und einseitige Wärmestrahlungen sowie Stäube, die Einfluss auf die Wägungen haben können, vermieden werden. Es sollten bauphysikalische Maßnahmen zur Wärmedämmung, zur Vermeidung von Wärmeübertragung durch Sonneneinstrahlung in die Fenster und erforderlichenfalls eine Klimatisierung vorgesehen werden.

4 Vorbereitung der gravimetrischen Kalibrierung von Volumenmessgeräten

4.1 Festlegung der zu kalibrierenden Volumen

Es sollen die Volumen kalibriert werden, bei denen das Volumenmessgerät angewendet wird.

4.2 Fehlerquellen während der Kalibrierung

Häufige Fehlerquellen sind:

- mangelhafte Sauberkeit der Messgeräte (z. B. verursacht durch ungeeignete Laborreinigungsmittel)
- Benetzung der nicht zum Maßraum gehörenden Teile der Messgeräte
- Luftblasen an der Innenwand des Maßraumes
- Luftblasen in der Ablaufeinrichtung
- Verlängerung der Ablaufzeit
- Nichtbeachten der Wartezeit
- ungenaue Einstellung des Meniskus

Weitere mögliche Fehlerquellen, die in allgemeinen Regeln der Technik genannt sind, sind zu beachten. Vgl. hierzu besonders PTB-Prüfregeln, Band 21, Volumenmessgeräte für Laboratoriumszwecke [3].

Damit mangelhafte Sauberkeit der Messgeräte nicht zu einer ungleichmäßigen Benetzung und zu einem ungleichmäßigen Ablauf bei Messgeräten auf „Ex“ führen, sollten die Messgeräte kurz vor der gravimetrischen Kalibrierung noch einmal gereinigt werden. Dies gilt nicht für Einmal-Pipettenspitzen aus Kunststoff, die üblicherweise ohne zusätzliche Reinigung verwendet werden. In der Regel genügt zum Reinigen ein handelsübliches Laborreinigungsmittel oder ein mit Reinigungsmittel befülltes Ultraschallbad. Nach dem Reinigen sind die Messgeräte mehrfach gründlich mit Wasser der Qualität 2 oder 3 nach DIN ISO 3696 [2] zu spülen und zu trocknen.

4.3 Meniskuseinstellung

Bei Flüssigkeitsvolumenmessgeräten, die zur Kalibrierung bis zu einer Marke gefüllt werden, ist der Flüssigkeitsmeniskus so einzustellen, dass sein tiefster Punkt und der obere Rand der Marke (Ringmarke, Teilstrich) bei parallaxenfreier Beobachtung in einer Ebene liegen.

Die Einstellung ist bei lotrechter Lage des Messgerätes vorzunehmen. Es ist darauf zu achten, dass die Volumenmessgeräte außer der notwendigen Benetzung über der Marke, die zur exakten Ausbildung und Einstellung des Meniskus notwendig ist, nicht noch zusätzlich benetzt werden.

4.4 Temperierung der Messgeräte und der Kalibrierflüssigkeit

Messgeräte, Volumenmessgeräte und Kalibrierflüssigkeit sollen mindestens 1 Stunde vor Beginn der Messungen im Messraum gelagert werden, damit ihre Temperatur an die Temperatur des Messraumes angeglichen wird. Das Vorratsgefäß für die Kalibrierflüssigkeit muss dabei geschlossen sein, um Verdunstungskühlung zu vermeiden.

4.5 Einfluss der Verdunstung

Ein wesentlicher Unsicherheitsbeitrag bei der gravimetrischen Volumenbestimmung von Wasser resultiert aus der Verdunstung der Flüssigkeit. Durch Verdunstung nimmt die Masse des Wassers während der Wägung ab. Darüber hinaus können die Temperatur der Flüssigkeit und des Messgerätes sowie die relative Feuchte der Luft durch Verdunstung beeinflusst werden. Durch geeignete Maßnahmen (Verdunstungsfalle in der Waage, geschlossenes Vorratsgefäß, geschlossenes Wägegefäß, kurze Messdauer) muss der Einfluss der Verdunstung minimiert werden. Bei sehr kleinen Volumen unter 10 µl muss zusätzlich eine rechnerische Kompensation der Verdunstung erfolgen.

5 Durchführung der Kalibrierung

5.1 Verfahrensprozedur

Die Kalibrierung erfolgt durch Wägung des Wasservolumens, das entweder in das Messgerät eingefüllt (Justierung auf „In“) oder vom Messgerät durch Auslauf oder durch Verdrängen mit einem Kolben abgegeben wird (Justierung auf „Ex“).

Die Temperaturen der Kalibrierflüssigkeit und der Messgeräte sollen während der Kalibrierung von der Temperatur des Kalibrierraumes um nicht mehr als 1 K abweichen.

Ist das Volumenmessgerät auf „In“ justiert, so wird zunächst das leere Messgerät auf einer geeigneten Waage tariert. Die Anzeige der Waage ergibt den Wägewert W_1 . Danach wird das Messgerät bis zur Marke des zu kalibrierenden Volumens mit Kalibrierflüssigkeit gefüllt. Anschließend wird das gefüllte Messgerät gewogen. Die Anzeige der Waage ergibt den Wägewert W_2 .

Ist das Volumenmessgerät auf „Ex“ justiert, wird zunächst ein Wägegefäß auf einer geeigneten Waage tariert. Die Anzeige der Waage ergibt den Wägewert W_1 . Danach wird die Kalibrierflüssigkeit aus dem Messgerät in das Wägegefäß entleert. Anschließend wird das Wägegefäß erneut gewogen. Die Anzeige der Waage ergibt den Wägewert W_2 .

Die Differenz $W_2 - W_1$ ergibt den Wägewert W der Kalibrierflüssigkeit, die in dem Gerät enthalten war bzw. von ihm abgegeben wurde. Der Wägewert W ist die nicht korrigierte Anzeigendifferenz der Waage.

Beide Wägungen sollen in einem möglichst kurzen Zeitintervall durchgeführt werden, damit jeweils gleiche Bedingungen herrschen und Verdunstungsverluste so gering wie möglich gehalten werden. Das Wägegefäß soll nur am Rand angefasst werden, um Erwärmung oder Rückstände von Handschweiß zu vermeiden. Gegebenenfalls sind Handschuhe zu benutzen. Bei Wägungen kleiner Volumina ist es zweckmäßig, das Wägegefäß nur mit Greifwerkzeugen (z. B. Pinzette) zu bedienen und abzudecken. Man verwende ein Wägegefäß, das in Bezug auf Waage, dosiertes Volumen und eine eventuell vorhandene Vorlage angepasst ist.

Anmerkung:

Eine Vorlage im Wägegefäß führt zu gleichmäßigeren Verdunstungseffekten und verringert deshalb durch Verdunstung hervorgerufene Messabweichungen bei der Kalibrierung.

Die Messwerte sind im Kalibrierprotokoll wie folgt anzugeben:

- Wägewerte W_1 und W_2 bis auf den Teilungswert d der Waage genau
- Temperatur t_{FL} der Kalibrierflüssigkeit auf 0,1 K
- Raumtemperatur t_L auf 0,1 K
- Luftdruck p auf 1 hPa
- Relative Luftfeuchte φ auf 10 %

Die Volumenbestimmung ist unter gleichen Bedingungen mindestens zehnmal durchzuführen.

5.2 Auswertung der Kalibrierung

Die Berechnung des Volumens V erfolgt nach der Gleichung

$$V = W \cdot Z \cdot Y \quad (2)$$

W ist der Nettowägewert ($W_2 - W_1$), Z beinhaltet die Luftauftriebskorrektur des Wägewertes und die Umrechnung der Masse des abgemessenen Wassers in Volumen bei der Messtemperatur, Y ist eine thermische Ausdehnungskorrektur für das Volumen des Messgerätes, anzuwenden, wenn Messtemperatur und Bezugstemperatur verschieden sind.

$$Z = \frac{1}{\rho_w} \cdot \frac{1 - \frac{\rho_L}{\rho_G}}{1 - \frac{\rho_L}{\rho_w}} = \frac{1}{\rho_G} \cdot \frac{\rho_G - \rho_L}{\rho_w - \rho_L} \quad (3)$$

$$Y = 1 - \alpha_c \cdot (t_d - t_b) \quad (4)$$

Damit gilt:

$$V = (W_2 - W_1) \left(\frac{1}{\rho_w - \rho_L} \right) \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G} \right) (1 - \alpha_c (t_d - t_b)) \quad (5)$$

Es bedeuten:

- V Volumen in ml
- W_2 Wägewert des Gefäßes mit Kalibrierflüssigkeit in g
- W_1 Wägewert des leeren Gefäßes in g
- ρ_L Dichte der Luft in g/cm³
- ρ_G Dichte der Gewichtstücke in g/cm³
(standardisierter Wert für Stahlgewichtstücke: 8000 kg/m³ = 8 g/cm³)
- ρ_w Dichte der Kalibrierflüssigkeit in g/cm³
- α_c kubischer Ausdehnungskoeffizient in 1/K
- t_d Temperatur des Volumenmessgerätes in °C (vereinfachend gleichgesetzt der Temperatur der Kalibrierflüssigkeit)
- t_b Bezugstemperatur in °C

Aus der Tabelle A (Anlage 1) ist die Wasserdichte ρ_w und aus der Tabelle B (Anlage 2) die Luftdichte ρ_L zu entnehmen oder mit den angegebenen Formeln zu berechnen.

Zur Berechnung des Volumens bei einer anderen Temperatur als der Messtemperatur kann eine thermische Ausdehnungskorrektur durchgeführt werden. Bei Glasgeräten kann hierfür in der Regel der kubische Ausdehnungskoeffizient α_c für Borosilikatglas eingesetzt werden. Werte für Ausdehnungskoeffizienten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Diese Ausdehnungskorrektur ist jedoch bei Mehrkomponentensystemen (besonders Kolbenhubpipetten) wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Materialien nicht realisierbar. Auch bei Einkomponentensystemen ist wegen Spannungen im Material der Ausdehnungskoeffizient häufig nicht homogen für das gesamte Volumenmessgerät. Es ist deshalb zu empfehlen, die Kalibrierungen bei der gewünschten Anwendungstemperatur durchzuführen und die thermische Ausdehnungskorrektur zu vermeiden.

Tabelle 4: Kubischer thermischer Ausdehnungskoeffizient α_c für gebräuchliche Gerätematerialien

Material	kubischer Ausdehnungskoeffizient α_c
Borosilikatglas (Duran, Pyrex, Rasotherm)	$9,9 \cdot 10^{-6}$ 1/K
Semi-Borosilikatglas (z.B. Durobax, Fiolax, Geräteglas 20):	$14,7 \cdot 10^{-6}$ 1/K
allgemeines Geräteglas (Natron-Kalk-Glas, z. B. AR-Glas):	$27,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K
Kunststoffe	$300 \cdot 10^{-6}$ 1/K bis $600 \cdot 10^{-6}$ 1/K

5.3 Berechnung der Standardmessunsicherheit und des Mittelwertes

Aus der n -fach durchgeführten gravimetrischen Volumenmessung lassen sich direkt der Mittelwert, die empirische Standardabweichung der Einzelwerte und die empirische Standardabweichung des Mittelwertes bestimmen.

Der Mittelwert \bar{V} ergibt sich aus:

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i \quad (6)$$

Die empirische Standardabweichung der Einzelwerte ergibt sich aus:

$$s(V_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2} \quad (7)$$

Die empirische Standardabweichung des Mittelwertes ergibt sich aus:

$$s(\bar{V}) = \frac{s(V_i)}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Ist n groß genug ($n \geq 10$ wird empfohlen), so beschreibt $s(\bar{V})$ die Standardmessunsicherheit u_V der Messung des Volumens V .

Diese empirische Standardabweichung enthält Unsicherheitsanteile sowohl des Dosiervorganges als auch der gravimetrischen Volumenbestimmung. Bei der Benutzung von Messgeräten, die den in Abschnitt 2 gemachten Anforderungen entsprechen, ist in der Regel der Messunsicherheitsanteil, der der gravimetrischen Bestimmung des Volumens beigeordnet werden kann, deutlich kleiner als der Anteil, der der Volumenmessung durch das Volumenmessgerät (Dosiergerät) beigeordnet werden kann. Es ist deshalb möglich, die gemessene empirische Standardabweichung als nur vom Dosiergerät bewirkt zu betrachten. Die Messunsicherheit kann dann ohne weitere Aufspaltung der Unsicherheiten der Volumenmessung durch das Dosiergerät beigeordnet werden (vgl. Abschnitt 2.1). Bestehen hieran Zweifel, z. B. bei sehr kleinen Volumen $V < 10 \mu\text{l}$, muss ein Messunsicherheitsbudget für die gravimetrische Volumenbestimmung erstellt werden, um entscheiden zu können, ob die Forderung u_G deutlich kleiner als u_D (Richtwert: kleiner ein Drittel) erfüllt ist. Die Berechnung dieser Messunsicherheit erfolgt entsprechend DIN „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ (Deutsche Übersetzung des „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“) [4] (vgl. auch [5] und [6]). Sie setzt sich aus Anteilen aller beteiligten Messgeräte (Waage, Thermometer, Barometer) zusammen. Ihre Berechnung erfordert die Kenntnis der Messunsicherheiten aller dieser am Messprozess beteiligten Messgeräte sowie ihrer Sensitivitätskoeffizienten, die die Wichtung der jeweiligen Messunsicherheiten für die Messunsicherheit, die dem gemessenen Volumen beigeordnet ist, beschreiben. Ein Beispiel ist in Anhang 3 gegeben.

5.4 Angabe des Kalibrierergebnisses

Im Ergebnis anzugeben ist die erweiterte Messunsicherheit, die sich aus der Standardmessunsicherheit durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ ergibt.

$$U = k \cdot u_V \quad (9)$$

In der abschließenden Angabe ist der **Zahlenwert der Messunsicherheit** mit höchstens zwei signifikanten Stellen anzugeben. Der **Zahlenwert des Messergebnisses** ist auf die letzte gültige Ziffer der erweiterten Messunsicherheit zu runden. Beim Runden des Messergebnisses gelten die üblichen Regeln für das Runden von Zahlen (s. ISO 31-0, Anhang B [7]). Es kann jedoch sinnvoll sein, für einzelne Beiträge zur Messunsicherheit mehr als zwei signifikante Stellen beizubehalten, um bei nachfolgenden Berechnungen größere Rundungsabweichungen zu vermeiden.

Das Kalibrierergebnis soll auf eine der folgenden Arten angegeben werden:

Beispiel: Volumen $V = 100,35 \mu\text{l}$, gemittelt über 10 Einzelmessungen
 empirische Standardabweichung der Einzelwerte: $0,40 \mu\text{l}$
 empirische Standardabweichung des Mittelwertes: $0,40 \mu\text{l} / \sqrt{10} = 0,126 \mu\text{l}$
 erweiterte Messunsicherheit des Mittelwertes $U = 0,25 \mu\text{l}$, $k = 2$
 relative erweiterte Messunsicherheit des Mittelwertes $U/V = 0,25 \%$, $k = 2$

- $V = 100,35 (1 \pm 0,0025) \mu\text{l}$
- Vollständiges Messergebnis für das Volumen: $100,35 (1 \pm 0,0025) \mu\text{l}$

- c) $V = 100,35 \mu\text{l} \pm 0,25 \mu\text{l}$
- d) Vollständiges Messergebnis für das Volumen: $100,35 \mu\text{l} \pm 0,25 \mu\text{l}$
- e) $V = 100,35 \mu\text{l}; U/V = 0,0025$
- f) $V = 100,35 \mu\text{l}; U/V = 0,25 \%$

Der Angabe des Messergebnisses soll der Zusatz folgen:

„Die angegebene erweiterte Messunsicherheit ist das Produkt aus der Standardmessunsicherheit und dem Erweiterungsfaktor $k = 2$. Sie entspricht bei einer Normalverteilung einer Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95%.“

Zu beachten: Wenn die beigeordnete Unsicherheit für eine Einzeldosierung mit dem betreffenden Volumenmessgerät angegeben wird, ist anstelle der empirischen Standardabweichung des Mittelwertes die **empirische Standardabweichung der Einzelwerte** heranzuziehen!

6 Literatur

- [1] Leitfaden für die Massebestimmung bei Referenzmessprozeduren in medizinischen Referenzlaboratorien, PTB-Mitt. **109** (1999) Nr. 5, S. 379-383
- [2] DIN ISO 3696 Wasser für analytische Laborzwecke - Spezifikationen und Prüfverfahren
- [3] PTB-Prüfregeln Band 21: Volumenmeßgeräte für Laboratoriumszwecke, 1992, ISSN 0341-7964
- [4] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, first edition 1993, corrected and reprinted 1995, International Organisation for Standardisation (Geneva, Switzerland); deutsche Fassung: DIN V ENV 13005: 1999-06: *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*
- [5] DKD-3: 1998: *Angabe der Meßunsicherheit bei Kalibrierungen* (deutsche Übersetzung von EA-4/02 (EAL-R2): 1997: *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration*)
- [6] DKD-3-E1: 1998: *Angabe der Meßunsicherheit bei Kalibrierungen - Ergänzung 1 - Beispiele* (deutsche Übersetzung von EA-4/02-S1 (EAL-R2-S1): 1997: *Supplement 1 to Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration - Examples*)
- [7] ISO 31-0: 1992-08: *Quantities and Units: Part 0: General Principles*
- [8] F.E. Jones, G.L. Harris: ITS-90 Density of Water Formulation for Volumetric Standards Calibration Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 97 (1992) pp 335-340
- [9] G. S. Kell: Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0 °C to 150 °C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale J. Chem. & Eng. Data **20** (1975) 97-105
- [10] H. Bettin und F. Spieweck: Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur nach Einführung der Internationalen Temperaturskala von 1990, PTB-Mitteilungen 100, 3/90, Seite 195
- [11] F. Spieweck, H. Bettin: Review: Solid and liquid density determination, tm - Technisches Messen 59 (1992) S. 237-244 und S. 285-292
- [12] ISO Technical Report 20461: Determination of uncertainty for volume measurements made using the gravimetric method, First Edition, 2000

Anlage 1

Tabelle A:

Wasserdichte als Funktion der Temperatur nach der ITS-90-Kell-Formel für gasfreies Wasser
Wasserdichte in kg/m³, Temperatur t in °C

t	+0,0	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4
15	999,099	999,084	999,069	999,053	999,038
16	998,942	998,926	998,910	998,893	998,876
17	998,774	998,757	998,739	998,722	998,704
18	998,595	998,576	998,558	998,539	998,520
19	998,404	998,385	998,365	998,345	998,325
20	998,203	998,182	998,162	998,141	998,120
21	997,991	997,970	997,948	997,926	997,904
22	997,769	997,747	997,724	997,701	997,678
23	997,537	997,513	997,490	997,446	997,442
24	997,295	997,270	997,246	997,221	997,196
25	997,043	997,018	996,992	996,966	996,940
26	996,782	996,755	996,729	996,702	996,675
27	996,511	996,484	996,456	996,428	996,401
28	996,232	996,203	996,174	996,146	996,117
29	995,943	995,913	995,884	995,854	995,825
30	995,645				

t	+0,5	+0,6	+0,7	+0,8	+0,9
15	999,022	999,006	998,991	998,975	998,959
16	998,860	998,843	998,826	998,809	998,792
17	998,686	998,668	998,650	998,632	998,613
18	998,501	998,482	998,463	998,443	998,424
19	998,305	998,285	998,265	998,244	998,244
20	998,099	998,077	998,056	998,035	998,013
21	997,882	997,859	997,837	997,815	997,792
22	997,654	997,631	997,608	997,584	997,561
23	997,417	997,393	997,369	997,344	997,320
24	997,170	997,145	997,120	997,094	997,069
25	996,914	996,888	996,861	996,835	996,809
26	996,648	996,621	996,594	996,566	996,539
27	996,373	996,345	996,316	996,288	996,260
28	996,088	996,059	996,030	996,001	995,972
29	995,795	995,765	995,735	995,705	995,675

Die Dichte von Wasser ρ_w (in kg/m³) ist in einfacher Form durch eine Formel (A1-1) von Jones und Harris [8] gegeben, die im Temperaturbereich 5 °C bis 40 °C eine sehr gute Approximation der (komplexeren) Formel von Kell [9] darstellt. Die relative Abweichung zwischen dieser Formel und der Originalformel von Kell (gültig für Temperaturen zwischen 0 °C und 150 °C, von Spieweck und Bettin in [10, 11] für die Temperaturskala ITS-90 umgerechnet) ist im Temperaturbereich 5 °C bis 40 °C kleiner als 10⁻⁶.

$$\rho_w = \sum_{i=0}^4 a_i t_w^i \quad (\text{A1-1})$$

mit den Konstanten (ITS-90-Temperaturskala)

$$a_0 = 999,85308 \text{ kg/m}^3$$

$$a_1 = 6,32693 \cdot 10^{-2} \text{ °C}^{-1} \text{ kg/m}^3$$

$$a_2 = -8,523829 \cdot 10^{-3} \text{ °C}^{-2} \text{ kg/m}^3$$

$$a_3 = 6,943248 \cdot 10^{-5} \text{ °C}^{-3} \text{ kg/m}^3$$

$$a_4 = -3,821216 \cdot 10^{-7} \text{ °C}^{-4} \text{ kg/m}^3$$

t_w Wassertemperatur in °C.

Anlage 2

Tabelle B:

Luftdichte für eine Luftfeuchte von 50 % (CO₂-Gehalt 0,04 %) als Funktion von Lufttemperatur und Luftdruck
Temperaturskala: ITS-90, Luftdichte in kg/m³

T in °C	p _L in hPa											
	950	960	970	980	990	1000	1010	1020	1030	1040	1050	1060
15	1,145	1,157	1,169	1,181	1,193	1,206	1,218	1,230	1,242	1,254	1,266	1,278
16	1,141	1,153	1,165	1,177	1,189	1,201	1,213	1,225	1,237	1,249	1,261	1,273
17	1,137	1,149	1,161	1,173	1,185	1,197	1,209	1,221	1,233	1,245	1,257	1,269
18	1,132	1,144	1,156	1,168	1,180	1,192	1,204	1,216	1,228	1,240	1,252	1,264
19	1,128	1,140	1,152	1,164	1,176	1,188	1,200	1,212	1,224	1,236	1,248	1,259
20	1,124	1,136	1,148	1,160	1,172	1,183	1,195	1,207	1,219	1,231	1,243	1,255
21	1,120	1,132	1,144	1,155	1,167	1,179	1,191	1,203	1,215	1,227	1,238	1,250
22	1,116	1,128	1,139	1,151	1,163	1,175	1,187	1,198	1,210	1,222	1,234	1,246
23	1,112	1,123	1,135	1,147	1,159	1,170	1,182	1,194	1,206	1,217	1,229	1,241
24	1,107	1,119	1,131	1,143	1,154	1,166	1,178	1,190	1,201	1,213	1,225	1,236
25	1,103	1,115	1,127	1,138	1,150	1,162	1,173	1,185	1,197	1,209	1,220	1,232
26	1,099	1,111	1,122	1,134	1,146	1,157	1,169	1,181	1,192	1,204	1,216	1,227
27	1,095	1,107	1,118	1,130	1,142	1,153	1,165	1,176	1,188	1,200	1,211	1,223
28	1,091	1,103	1,114	1,126	1,137	1,149	1,160	1,172	1,184	1,195	1,207	1,218
29	1,087	1,098	1,110	1,121	1,133	1,145	1,156	1,168	1,179	1,191	1,202	1,214
30	1,083	1,094	1,106	1,117	1,129	1,140	1,152	1,163	1,175	1,186	1,198	1,209

Die Luftdichte ρ_L (in kg/m³) ist durch

$$\rho_L = \frac{k_1 p_L + \varphi (k_2 t_L + k_3)}{t_L + t_{L0}} \quad (\text{A2-1})$$

gegeben. p_L ist der Luftdruck in hPa, φ die relative Luftfeuchte in %, t_L die Lufttemperatur in °C.

Dabei sind die Koeffizienten

$$k_1 = 0,34844 \text{ (kg/m}^3\text{)} \cdot \text{°C/hPa}$$

$$k_2 = -0,00252 \text{ kg/m}^3$$

$$k_3 = 0,020582 \text{ (kg/m}^3\text{)} \cdot \text{°C}$$

$$t_{L0} = 273,15 \text{ °C}$$

zu verwenden. Siehe hierzu [10, 11].

Anlage 3

Beispiel für ein Messunsicherheitsbudget nach dem "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen" [4]

Zehnfache gravimetrische Messung eines Wasservolumens von nominell 100 µl, abgemessen mit einer Kolbenhubpipette. Die Messungen erfolgen mit einer Waage, die eine maximale Nutzlast von 100 g und eine Auflösung (Teilungswert) von 0,01 mg hat. Der Mittelwert aus 10 Einzelmessungen beträgt 100,35 µl, die empirische Standardabweichung $u_V = 0,40$ µl.

Modellgleichung zur Bestimmung der Unsicherheit u_G der gravimetrischen Bestimmung von Flüssigkeitsvolumen:

Vorbemerkung:

Die Modellgleichung ist bereits in Abschnitt 5.2 (Grundgleichung), Anlage 1 (Wasserdichte) und Anlage 2 (Luftdichte) beschrieben. Sie ist hier etwas modifiziert dargestellt:

- Eine Korrektur der thermischen Ausdehnung des Dosiergerätes ist nicht berücksichtigt (Y in Abschnitt 5.2 Gleichung 4).
- Alle Größen sind in SI-Basiseinheiten angegeben. Um das Ergebnis in der hier praktischeren Einheit Nanoliter angeben zu können, wurde ein Skalierungsfaktor S eingeführt.
- Die Wägewerte (W_{01} , W_{02}) zeigen hier keine Streuung und werden als Konstanten angenommen. Zusätzliche Terme (w_{Lin} , $w_{Verdunst}$, w_{1Abl} , w_{1Rep} , w_{2Abl} , w_{2Rep} , w_{Kal} und w_{Drift}), denen eine Messunsicherheit beigeordnet ist, beschreiben die Korrekturen, die auf Grund der Einflüsse der Waage und der Wägung erforderlich sind. Die Werte dieser Terme werden auf 0 (Null) geschätzt, wenn sie additiv sind, und auf 1 (Eins), wenn sie multiplikativ sind.

$$V = m / \rho_W \cdot S$$

$$m = W \cdot (1 - \rho_L / \rho_G) / (1 - \rho_L / \rho_W)$$

$$W = W_2 - W_1 + w_{Lin} + w_{Verdunst}$$

$$W_1 = (W_{01} + w_{1Abl} + w_{1Rep}) \cdot w_{Kal} \cdot w_{Drift}$$

$$W_2 = (W_{02} + w_{2Abl} + w_{2Rep}) \cdot w_{Kal} \cdot w_{Drift}$$

$$w_{Drift} = 1 + t_{WD} \cdot t_{Drift}$$

$$\rho_W = (a_0 + a_1 \cdot t_{Fl} + a_2 \cdot t_{Fl}^2 + a_3 \cdot t_{Fl}^3 + a_4 \cdot t_{Fl}^4) + \delta\rho_{Approx}$$

$$\rho_L = (k_1 \cdot p_L - \varphi \cdot (k_2 \cdot t_L - k_3)) / (t_L + t_{L0})$$

Liste der Größen:

Größe	Einheit	Definition
W_{01}	kg	Wägewert der Leermessung (Tara)
W_{02}	kg	Wägewert der Vollmessung (Brutto)
w_{1Abl}, w_{2Abl}	kg	Korrektion auf Grund der endlichen Auflösung (digitale Teilung) der Waage
w_{1Rep}, w_{2Rep}	kg	Reproduzierbarkeit der Waage
w_{Lin}	kg	Korrektion auf Grund von Abweichungen von der Linearität
w_{Kal}		Korrektion auf Grund der Waagenkalibrierung
t_{WD}	K	Temperaturschwankung der Waage
t_{Drift}	K^{-1}	Driftkonstante der Waage
$w_{Verdunst}$	kg	Korrektion auf Grund der Verdunstung
t_{Fl}	$^{\circ}C$	Flüssigkeitstemperatur (hat hier den gleichen Wert wie t_w in Anlage 1)
$\delta\rho_{Approx}$	kg/m^3	Abweichung der mit der Approximationsformel berechneten Flüssigkeitsdichte (s. Anlage 1)
t_L	$^{\circ}C$	Lufttemperatur
p_L	hPa	Luftdruck
φ	%	rel. Luftfeuchte
ρ_G	kg/m^3	Dichte von Stahlgewichten (Konstante: $8000 kg/m^3$)
k_1	$kg^{\circ}C/hPa m^3$	Konstante k_1 für die Luftdichteformel
k_2	kg/m^3	Konstante k_2 für die Luftdichteformel
k_3	$kg^{\circ}C/m^3$	Konstante k_3 für die Luftdichteformel
t_{L0}	$^{\circ}C$	Konstante t_{L0} für die Luftdichteformel
a_0	kg/m^3	Konstante a_0 für die Wasserdichteformel
a_1	$kg/m^3/^{\circ}C$	Konstante a_1 für die Wasserdichteformel
a_2	$kg/m^3/^{\circ}C^2$	Konstante a_2 für die Wasserdichteformel
a_3	$kg/m^3/^{\circ}C^3$	Konstante a_3 für die Wasserdichteformel
a_4	$kg/m^3/^{\circ}C^4$	Konstante a_4 für die Wasserdichteformel
S	nl/m^3	Skalierungsfaktor zur Umrechnung von m^3 in nl
Zwischenergebnisse		
m	kg	Masse der Flüssigkeit
ρ_w	kg/m^3	Dichte der Flüssigkeit
ρ_L	kg/m^3	Luftdichte
w_{Drift}		Abweichung des Wägewertes durch Temperaturdrift
W_1	kg	Wägewert der Leermessung (Tara) einschließlich Korrekturen (ohne w_{Lin} und $w_{Verdunst}$)
W_2	kg	Wägewert der Vollmessung (Brutto) einschließlich Korrekturen (ohne w_{Lin} und $w_{Verdunst}$)
W	kg	Wägewert der Flüssigkeit einschließlich Korrekturen außer Luftauftriebskorrektur
Endergebnis		
V	nl	gemessenes Volumen der Flüssigkeit

W_{01} :	Konstante	Wert: 0 kg	
W_{02} :	Konstante	Wert: $100,065 \cdot 10^{-6}$ kg	
w_{1Abl} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg	Halbbreite der Grenzen: $5 \cdot 10^{-9}$ kg
w_{2Abl} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg	Halbbreite der Grenzen: $5 \cdot 10^{-9}$ kg
w_{1Rep} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg	Halbbreite der Grenzen: $20 \cdot 10^{-9}$ kg
w_{2Rep} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg	Halbbreite der Grenzen: $20 \cdot 10^{-9}$ kg
w_{Lin} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg	Halbbreite der Grenzen: $20 \cdot 10^{-9}$ kg
w_{Kal} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 1	Halbbreite der Grenzen: $1 \cdot 10^{-6}$
t_{WD} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 K	Halbbreite der Grenzen: 0,5 K
$w_{Verdunst}$:	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg	Halbbreite der Grenzen: $0,5 \cdot 10^{-8}$ kg
t_{Fi} :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 20 °C	Halbbreite der Grenzen: 0,1 K
$\delta\rho_{Approx}$:	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 0 kg/m ³	Halbbreite der Grenzen: 0,01 kg/m ³
t_L :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 20 °C	Halbbreite der Grenzen: 0,1 K
p_L :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 1013 hPa	Halbbreite der Grenzen: 2 hPa
φ :	Typ B Rechteckverteilung	Wert: 70 %	Halbbreite der Grenzen: 20 %
ρ_G :	Konstante	Wert: 8000 kg/m ³	
k_1 :	Konstante	Wert: 0,34844 kg °C/hPa m ³	
k_2 :	Konstante	Wert: 0,00252 kg/m ³	
k_3 :	Konstante	Wert: 0,020582 kg °C/m ³	
T_{L0} :	Konstante	Wert: 273,15 °C	
a_0 :	Konstante	Wert: 999,85308 kg/m ³	
a_1 :	Konstante	Wert: $6,32693 \cdot 10^{-2}$ kg/m ³ /°C	
a_2 :	Konstante	Wert: $-8,523829 \cdot 10^{-3}$ kg/m ³ /°C ²	
a_3 :	Konstante	Wert: $6,943248 \cdot 10^{-5}$ kg/m ³ /°C ³	
a_4 :	Konstante	Wert: $-3,821216 \cdot 10^{-7}$ kg/m ³ /°C ⁴	
t_{Drift} :	Konstante	Wert: $1 \cdot 10^{-6}$ °C ⁻¹	
S :	Konstante	Wert: $1 \cdot 10^{12}$ nl/m ⁵	
m :	Zwischenergebnis		
ρ_W :	Zwischenergebnis		
ρ_L :	Zwischenergebnis		
w_{Drift} :	Zwischenergebnis		
W_1 :	Zwischenergebnis		
W_2 :	Zwischenergebnis		
W :	Zwischenergebnis		
V :	Ergebnis		

Korrelation: Die Eingangsgrößen werden als unkorreliert angesehen.

Messunsicherheitsbudget:

Größe	Schätzwert	Standardmessunsicherheit	eff. Freiheitsgrad	Sensitivitätskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag
W_{01}	0,0 kg	-	-	-	-
W_{02}	$100,065 \cdot 10^{-6}$ kg	-	-	-	-
w_{1Abl}	0,0 kg	$2,89 \cdot 10^{-9}$ kg	∞	$-1,0 \cdot 10^9$	-2,9 nl
w_{2Abl}	0,0 kg	$2,89 \cdot 10^{-9}$ kg	∞	$1,0 \cdot 10^9$	2,9 nl
w_{1Rep}	0,0 kg	$11,5 \cdot 10^{-9}$ kg	∞	$-1,0 \cdot 10^9$	-12 nl
w_{2Rep}	0,0 kg	$11,5 \cdot 10^{-9}$ kg	∞	$1,0 \cdot 10^9$	12 nl
w_{Lin}	0,0 kg	$11,5 \cdot 10^{-9}$ kg	∞	$1,0 \cdot 10^9$	12 nl
w_{Kal}	1	$577 \cdot 10^{-9}$	∞	$100 \cdot 10^{-3}$	$58 \cdot 10^{-3}$ nl
t_{WD}	0,0 °C	$289 \cdot 10^{-3}$ °C	∞	$100 \cdot 10^{-3}$	$29 \cdot 10^{-3}$ nl
$w_{Verdunst}$	0,0 kg	$2,89 \cdot 10^{-9}$ kg	∞	$1,0 \cdot 10^9$	2,9 nl
t_{Fl}	20,0 °C	$57,7 \cdot 10^{-3}$ °C	∞	18	1,1 nl
$\delta\rho_{Approx}$	0,0 kg/m ³	$2,89 \cdot 10^{-3}$ kg/m ³	∞	-100	$-290 \cdot 10^{-3}$ nl
t_L	20,0 °C	$57,7 \cdot 10^{-3}$ °C	∞	$-410 \cdot 10^{-3}$	$-24 \cdot 10^{-3}$ nl
p_L	1013 hPa	1,15 hPa	∞	$100 \cdot 10^{-3}$	$120 \cdot 10^{-3}$ nl
φ	70 %	11,5 %	∞	$-9,0 \cdot 10^{-3}$	$-100 \cdot 10^{-3}$ nl
S	$1,0 \cdot 10^{-12}$ nl/m ³	-	-	-	-
ρ_G	8000 kg/m ³	-	-	-	-
t_{Drift}	$1,0 \cdot 10^{-6}$ °C ⁻¹	-	-	-	-
a_0	999,85308 kg/m ³	-	-	-	-
a_1	0,0632693 kg/m ³ /°C	-	-	-	-
a_2	$-8,523829 \cdot 10^{-3}$ kg/m ³ /°C ²	-	-	-	-
a_3	$6,943248 \cdot 10^{-5}$ kg/m ³ /°C ³	-	-	-	-
k_1	0,34844 kg °C/hPa m ³	-	-	-	-
k_2	0,00252 kg/m ³	-	-	-	-
k_3	0,020582 kg °C/m ³	-	-	-	-
t_{10}	273,15 °C	-	-	-	-
V	$100,350 \cdot 10^3$ nl	20,7 nl	∞		

Erweiterte Messunsicherheit:

$$U = k \cdot u(V) = 2 \cdot 20,7 \text{ nl} \cong 41 \text{ nl}$$

Vollständiges Messergebnis für das Volumen:

$$100,350 \cdot 10^3 \text{ nl} \pm 41 \text{ nl}$$

Die angegebene erweiterte Messunsicherheit ist das Produkt aus der Standardmessunsicherheit und dem Erweiterungsfaktor $k = 2$. Sie entspricht bei einer Normalverteilung einer Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95%.

Bemerkungen:

- Die Unsicherheitsbeiträge der Waagenreproduzierbarkeit und der Waagenauflösung sind zweimal aufgelistet, weil die Waage zweimal, vor und nach dem Dosierprozess, abgelesen wird. (Auch eine Tarierung auf Null ist gleichbedeutend einer Ablesung.)
Das Messunsicherheitsbudget enthält zur Demonstration eine ausführliche Auflistung von Unsicherheitsbeiträgen, die der Ermittlung des Wägewertes beigeordnet sind. Die Messunsicherheit der Kalibrierung der Waage liegt häufig als Herstellerangabe oder aus einer vorhergehenden Messreihe vor. Eine Aufspaltung wie in obiger Tabelle kann dann unterbleiben, die Messunsicherheit muss aber zweimal berücksichtigt werden, weil **zwei** Waagenablesungen erfolgen.
- Für Thermometer, Barometer und Hygrometer ist dieser zweite Weg beschritten worden. Hier erfolgt aber nur **eine** Ablesung, die Messunsicherheit muss nur einmal berücksichtigt werden.
- Einige der numerischen Werte für die Sensitivitätskoeffizienten sind volumenabhängig. Es ist deshalb **nicht möglich**, die Werte dieses Beispiels für andere Volumen zu verwenden. Eine ausführliche Darstellung der Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten ist in [12] zu finden.
- Die Auflösungen des Thermometers und des Barometers sind wesentlich kleiner als die gegebenen Unsicherheiten. Ihr Beitrag zur Unsicherheit wird deshalb vernachlässigt.
- Es wurde keine Verdunstungskorrektur durchgeführt. Die Hälfte der maximalen während einer Messung auftretenden Verdunstungsmenge wird deshalb als Halbbreite einer Rechteckverteilung angenommen, aus der eine Unsicherheit bestimmt wird. Durch entsprechende Korrekturen kann dieser Wert verringert werden.
- Die durch ungenaue Kenntnis von Luftdruck, Lufttemperatur und relativer Luftfeuchte bedingten Beiträge zur Messunsicherheit sind so gering, dass es teilweise gerechtfertigt ist, mit Standardwerten anstelle der Messwerte zu arbeiten. Dies gilt besonders für die relative Luftfeuchte. (Ein Intervall von $\pm 20\%$ bei der Bestimmung der relativen Luftfeuchte hat die gleiche Unsicherheit zur Folge wie ein Intervall von ± 4 mK bei der Bestimmung der Wassertemperatur, jeweils bei Rechteckverteilung.)
- Ein Unsicherheitsbeitrag, der aus der Umrechnung der Wassertemperatur in die Wasserdichte mit Tabelle A oder der entsprechenden Formel resultiert, ist gering verglichen mit der Unsicherheit, die aus der Unsicherheit der Bestimmung der Flüssigkeitstemperatur herrührt.
- Bei Dosiergeräten, die aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind (z. B. Kolbenhubpipetten) ist ein Volumenausdehnungskoeffizient nicht angebar. Eine Messung möglichst nahe bei der gewünschten Temperatur umgeht dieses Problem.

Die mit der gravimetrischen Volumenbestimmung verbundene Messunsicherheit (entspricht u_G in Gleichung (1), im obigen Beispiel 21 nl) muss mit der empirischen Standardabweichung der Messung (im Beispiel 0,40 μ l) verglichen werden (entspricht u_V in Gleichung (1)). Aus Gleichung (1) ergibt sich für u_D der Wert 399 nl. Die Bedingung $u_G < 1/3 u_D$ ist damit erfüllt, die empirische Standardabweichung kann mit genügender Genauigkeit als Maß für die Messunsicherheit des Volumenmessgerätes verwendet werden.