ค่าความไม่แน่นอนของการวัดในการสอบเทียบเครื่องแก้ววัดปริมาตรเนื่องจากปัจจัยของความแปรปรวนของแรงตึงผิวระหว่างของเหลวและแก้ว
Evaluation of measurement uncertainty for volumetric glassware calibration from the variation of surface tension between liquid and glass

พจมาน ท่าจีน[1*]
Pochaman Tagheen[1*]

บทคัดย่อ

ค่าความไม่แน่นอนของการวัดในการสอบเทียบเครื่องแก้ววัดปริมาตรมีปัจจัยจากหลาย ๆ แหล่ง เช่น ค่าความไม่แน่นอนของเครื่องชั่ง ค่าความไม่แน่นอนจากสภาวะแวดล้อม ค่าความไม่แน่นอนของอุณหภูมิน้ำ ค่าความไม่แน่นอนของตำแหน่งท้องน้ำหรือตำแหน่งเมนิสคัส

ในเอกสารฉบับนี้จะแสดงให้เห็นความสำคัญของปัจจัยของค่าความไม่แน่นอนหลักอีกปัจจัยหนึ่งที่ห้องปฏิบัติการอาจจะยังไม่ให้ความสำคัญในการนำเข้าไปรวมในการคำนวณค่าความไม่แน่นอนรวมนั่นคือค่าความไม่แน่นอนอันเนื่องมา จากความสะอาดของเครื่องแก้ววัดปริมาตร ซึ่งความสะอาดของเครื่องแก้วมีผลต่อแรงตึงผิวระหว่างของเหลวและแก้ว โดยมีความสัมพันธ์คือ แรงตึงผิวน้อยเมื่อความสะอาดน้อย มีผลให้มุมระหว่างของเหลวและแก้ว (contact angle) มีค่ามากและปริมาตรน้อยลง ในทางตรงกันข้ามแรงตึงผิวมากเกิดจากความสะอาดมากมีผลให้มุมระหว่างของเหลวและแก้ว มีค่าน้อยและปริมาตรมากขึ้น ซึ่งมุมระหว่างของเหลวและแก้ว ที่มีผลต่อความไม่แน่นอนของปริมาตรของเหลวจึงมีผลโดยตรงต่อการวัดและการสอบเทียบเครื่องแก้ววัดปริมาตรคิดเป็นสัดส่วนมากกว่าร้อยละ 50 ของค่าความไม่แน่นอนรวม ดังนั้นห้องปฏิบัติการจึงควรพิจารณาถึงแหล่งของค่าความไม่แน่นอนนี้เพื่อให้เกิดความสมเหตุสมผลของการสอบเทียบเครื่องแก้ววัดปริมาตร

Abstract

Measurement uncertainties in calibration of volumetric glassware are from many sources for instance the weighting machine, environment, liquid temperature, position of meniscus. This paper described the uncertainty due to the cleanliness of volumetric glassware. With the less cleanliness, it will reduce the surface tension between the glass and the liquid. The less surface tension is the more contact angle and the less volume of meniscus. In the controversy the more contact angle is the more cleanliness, it will increase the surface tension between the glass and the liquid and the more volume of meniscus. In this case we found that the effect of deviation of contact angle will affect the uncertainty of the measurement of volume more that 50% of the overall measurement uncertainty. So the laboratory should pay more attention to the measurement uncertainty due to the variation of contact angle or surface tension between liquid and glass.

คำสำคัญ : ค่าความไม่แน่นอนของการวัด, การสอบเทียบเครื่องแก้ววัดปริมาตร
Keywords : Measurement Uncertainty, Calibration Of Volumetric Apparatus

[1]กรมวิทยาศาสตร์บริการ
*Corresponding author E-mail address : pochaman@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

เครื่องแก้ววัดปริมาตรเป็นเครื่องมือวัดที่สำคัญสำหรับห้องปฏิบัติการทดสอบทางเคมีและชีวภาพ รวมทั้งในอุตสาหกรรมหลากหลายที่เกี่ยวข้องกับการตวงและวัดปริมาตรของของเหลว ชนิดของเครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการปกติที่ใช้ ได้แก่ กระบอกตวง (cylinder) บิวเรต(burette) ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) และปิเปต (pipette) เครื่องแก้วประเภทกระบอกตวง และขวดวัดปริมาตรเป็นเครื่องมือวัดปริมาตรที่มีขีดระบุปริมาตรแบบบรรจุ (to contain) ส่วนบิวเรตและปิเปต เป็นเครื่องมือวัดปริมาตรแบบส่งผ่าน (to deliver) โดยปกติปริมาตรที่ระบุของเครื่องแก้วไม่ว่าจะเป็นแบบบรรจุหรือส่งผ่านจะกำหนดที่อุณหภูมิอ้างอิงซึ่งกำหนดไว้ที่ 20 °C หากสภาวะแวดล้อมด้านอุณหภูมิของห้องปฏิบัติการต่างออกไปจากอุณหภูมิอ้างอิงที่ 20 °C ห้องปฏิบัติควรคำนึงถึงค่าแก้ของปริมาตรอันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ต่างออกไปจากอุณหภูมิอ้างอิง รวมทั้งการปรับตั้งระดับ เมนิสคัสให้แตะกับเส้นบอกขีดปริมาตรอย่างเหมาะสม(1)

2. วิธีการวิจัย(Experimental)

สมบัติประการหนึ่งของน้ำที่กระทำต่อผิวแก้วคือความตึงผิว (surface tension) ที่ทำให้ขอบน้ำที่ติดข้างหลอดแก้วมีระดับสูงกว่าน้ำตรงส่วนกลางหลอดแก้ว ยิ่งใช้ภาชนะที่เส้นผ่าศูนย์กลางเล็กจะยิ่งเห็นรอยโค้งเว้าของระดับน้ำได้ชัดเจน ที่เป็นเช่นนี้เพราะน้ำเปียกผิวแก้วและโมเลกุลของน้ำถูกแก้วดึงไว้ ดังนั้นขอบน้ำในบริเวณที่สัมผัสกับผิวแก้วจึงสูงกว่าระดับน้ำตรงส่วนกลาง ซึ่งส่วนโค้งของผิวน้ำในหลอดแก้วนี้เรียกว่า เมนิสคัส (meniscus) ดังแสดงในรูปที่ 1

การวัดปริมาตรที่ถูกต้องจะต้องให้ท้องน้ำหรือด้านล่างของเมนิสคัสอยู่ที่ขีดระบุบนเครื่องแก้ว หากเมนนิสคัสไม่สมบูรณ์จะมีผลทำให้ปริมาตรที่ได้จากการตวงไม่เหมาะสม ซึ่งความเว้าของเมนิสคัสที่ไม่สมบูรณ์เกิดจากความไม่สะอาดภายในของหลอดแก้ว

รูปที่ 1 แสดงเมนิสคัสและมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว (contact angle) ซึ่งเกิดจากแรงตึงผิวระหว่างของเหลวและแก้ว

สมการที่ (1)(2) แสดงสมการสมดุลของแรงที่เกิดขึ้นเนื่องจากความตึงผิว และสมการที่ (2) แสดงสมการการหาค่าปริมาตรเนื่องจากเมนิสคัสที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากแรงตึงผิว

$$\rho g V_{meniscus} = 2\pi r \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{.....(1)}$$

$$V_{meniscus} = \frac{2\pi r \gamma_{LV} \cos\theta}{\rho g} \quad \text{.....(2)}$$

เมื่อ ρ : ความหนาแน่นของน้ำ = 0.9982 g/cm^3

g : อัตราเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก = 9.81 m/s^2

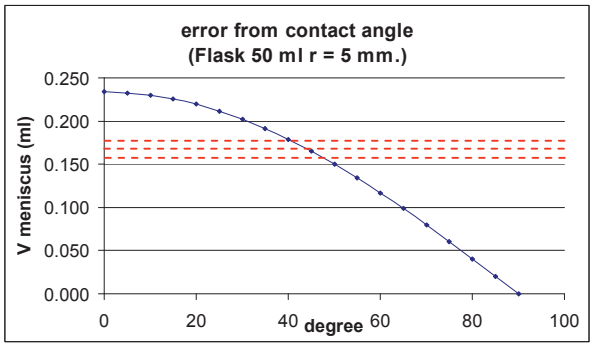
$V_{meniscus}$ ปริมาตรที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากเมนิสคัส

r : รัศมีภายในหลอดแก้ว

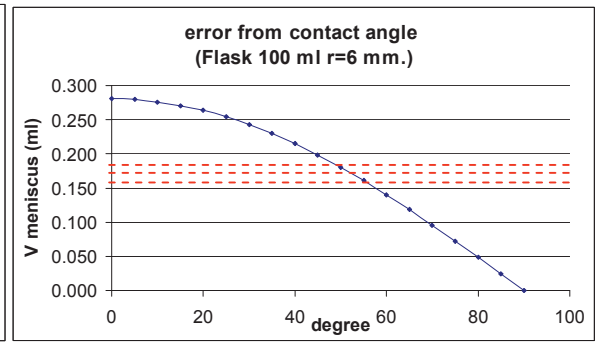
γ_{LV} : ความตึงผิวของน้ำที่ 20 °C = 72.8×10^{-3} N/m

θ : มุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้วเป็น องศา

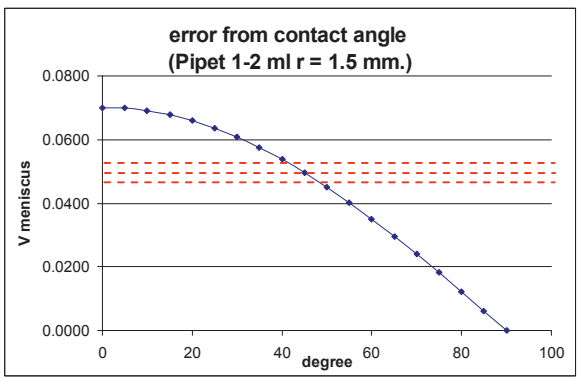
จากความสัมพันธ์ความเปลี่ยนแปลงของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้วกับปริมาตรที่เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากเมนิสคัส แสดงดังกราฟที่ 1 สำหรับขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml กราฟที่ 2 สำหรับขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml กราฟที่ 3 สำหรับปิเปต ขนาด 1-2 ml และกราฟที่ 4 สำหรับปิเปตขนาด 5-10 ml



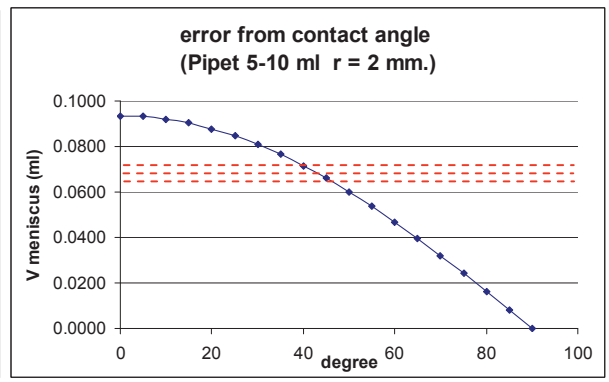
กราฟที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ความเปลี่ยนแปลงของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว กับปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากเมนิสคัส สำหรับขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml



กราฟที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ความเปลี่ยนแปลงของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว กับปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากเมนิสคัส สำหรับขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 ml



กราฟที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ความเปลี่ยนแปลงของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว กับปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากเมนิสคัส สำหรับปิเปตขนาด 1 — 2 ml



กราฟที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ความเปลี่ยนแปลงของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว กับปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากเมนิสคัส สำหรับปิเปตขนาด 5 — 10 ml

ในทางทฤษฎีหากเราพิจารณาให้มุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้วเท่ากับ 45 องศา สำหรับขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 ml จะมีปริมาตรที่เพิ่มขึ้น ($V_{meniscus}$) เท่ากับ 0.165 ml. ในทางปฏิบัติหากเราไม่สามารถแยกแยะความแตกต่างของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว (หรือเครื่องแก้วไม่สะอาดอย่างสมบูรณ์) การเปลี่ยนแปลงมุมที่ของเหลวสัมผัสในช่วงประมาณ 2.5 องศา จะทำให้เกิดความไม่แน่นอนของปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอยู่ที่ 0.007 ml

สำหรับขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml หากเราพิจารณาให้มุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้วเท่ากับ 60 องศา จะมีปริมาตรที่เพิ่มขึ้น ($V_{meniscus}$) เท่ากับ 0.140ml. ในทางปฏิบัติหากเราไม่สามารถแยกแยะความแตกต่างของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว (หรือเครื่องแก้วไม่สะอาดอย่างสมบูรณ์) การเปลี่ยนแปลงมุมที่ของเหลวสัมผัสในช่วงประมาณ 2.5 องศา จะทำให้เกิดความไม่แน่นอนของปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอยู่ที่ 0.011 ml

สำหรับปิเปตขนาด 1-2 ml หากเราพิจารณาให้มุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้วเท่ากับ 45 องศา จะมีปริมาตรที่เพิ่มขึ้น ($V_{meniscus}$) เท่ากับ 0.050ml. ในทางปฏิบัติหากเราไม่สามารถแยกแยะความแตกต่างของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว (หรือเครื่องแก้วไม่สะอาดอย่างสมบูรณ์) การเปลี่ยนแปลงมุมที่ของเหลวสัมผัสในช่วงประมาณ 2.5 องศา จะทำให้เกิดความไม่แน่นอนของปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอยู่ที่ 0.002 ml

สำหรับปิเปตขนาด 5-10 ml หากเราพิจารณาให้มุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้วเท่ากับ 45 องศา จะมีปริมาตรที่เพิ่มขึ้น ($V_{meniscus}$) เท่ากับ 0.085ml. ในทางปฏิบัติหากเราไม่สามารถแยกแยะความแตกต่างของมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว (หรือเครื่องแก้ว

ไม่สะอาดอย่างสมบูรณ์) การเปลี่ยนแปลงมุมที่ของเหลวสัมผัสในช่วงประมาณ 2.5 องศา จะทำให้เกิดความไม่แน่นอนของปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอยู่ที่ 0.003 ml

ซึ่งมุมที่ของเหลวสัมผัสข้างหลอดแก้ว และการเปลี่ยนแปลงมุมที่ของเหลวสัมผัสในช่วงประมาณ 2.5 องศา ดังกล่าว สอดคล้องกับข้อมูลในเอกสารมาตรฐาน ASTM E542-01: Standard Practice for Calibration of Laboratory Volumetric Apparatus(3) ในหัวข้อ15 ตารางที่ 6 ข้อมูลความเที่ยง (precision data)

โดยทั่วไปห้องปฏิบัติการสอบเทียบเครื่องแก้วไม่ได้พิจารณาถึงปัจจัยของค่าความไม่แน่นอนอันเนื่องมาจากความแปรปรวนของแรงตึงผิวระหว่างของเหลวและแก้วนี้ จึงมีผลทำให้ค่าความไม่แน่นอนรวมของการสอบเทียบเครื่องแก้วน้อยเกินจริง

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

จากปัจจัยของค่าความไม่แน่นอนอันเนื่องมาจากความแปรปรวนของแรงตึงผิวระหว่างของเหลวและแก้วข้างต้น ทำให้ค่าความไม่แน่นอนรวมของขวดวัดปริมาตรขนาด 50 ml มีค่าเท่ากับ 0.012 ml ที่ระดับความเชื่อมั่นประมาณ 95% ดังแสดงในตารางที่ 1 และค่าความไม่แน่นอนรวมของขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 ml มีค่าเท่ากับ 0.018 ml ที่ระดับความเชื่อมั่นประมาณ 95% ดังแสดงในตารางที่ 2 ค่าความไม่แน่นอนรวมของปิเปตขนาด 2 ml มีค่าความไม่แน่นอนรวมเท่ากับ 0.0025 ml ที่ระดับความเชื่อมั่นประมาณ 95% ดังแสดงในตารางที่ 3 และค่าความไม่แน่นอนรวมของปิเปตขนาด 10 ml มีค่าเท่ากับ 0.0038 ml ที่ระดับความเชื่อมั่นประมาณ 95% ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 1 แสดงการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการสอบเทียบขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 ml

symbol	Source	Reading	uncertainty	Relative uncertainty	divisor	Standard uncertainty	ν
u(A)	Repeatability	50.0102 ml	0.003 ml	60.00 ppm	1	60 ppm	9
u(B1)	Resolution of balance 1	36.0974 g	0.00005 g	1.39 ppm	1.732	0.8 ppm	Inf.
u(B2)	Balance linearity 1	36.0974 g	0.0005 g	13.9 ppm	1.732	8 ppm	Inf.
u(B3)	Resolution of balance 2	85.9364 g	0.00005 g	0.582 ppm	1.732	0.34 ppm	Inf.
u(B4)	Balance linearity 2	85.9364 g	0.0005 g	5.82 ppm	1.732	3.36 ppm	Inf.
u(B5)	Humidity	1	1 ppm	1 ppm	1.732	0.58 ppm	Inf.
u(B6)	Air pressure	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B7)	Room temperature	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B8)	Water temperature	1	100 ppm	100 ppm	1.732	57.7 ppm	Inf.
u(B9)	Deviation of contact angle 2.5 degree	50.0102 ml	0.007 ml	140 ppm	1.732	80.8 ppm	Inf.
u_c	Combined uncertainty					116.6 ppm	
U	Expanded uncertainty			k = 2		233.3 ppm (0.012 ml)	

ตารางที่ 2 แสดงการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการสอบเทียบขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 ml

symbol	Source	Reading	uncertainty	Relative uncertainty	divisor	Standard uncertainty	ν
u(A)	Repeatability	100.0133 ml	0.0003 ml	3 ppm	1	3 ppm	9
u(B1)	Resolution of balance 1	60.2475 g	0.00005 g	0.829 ppm	1.732	0.48 ppm	Inf.
u(B2)	Balance linearity 1	60.2475 g	0.0005 g	8.29 ppm	1.732	4.79 ppm	Inf.
u(B3)	Resolution of balance 2	160.0196 g	0.00005 g	0.312 ppm	1.732	0.18 ppm	Inf.
u(B4)	Balance linearity 2	160.0196 g	0.0005 g	3.12 ppm	1.732	1.80 ppm	Inf.
u(B5)	Humidity	1	1 ppm	1 ppm	1.732	0.58 ppm	Inf.
u(B6)	Air pressure	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B7)	Room temperature	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B8)	Water temperature	1	100 ppm	100 ppm	1.732	57.7 ppm	Inf.
u(B9)	Deviation of contact angle 2.5 degree	100.0133 ml	0.011 ml	110 ppm	1.732	63.50 ppm	Inf.
u_c	Combined uncertainty					86.4 ppm	
U	Expanded uncertainty			k = 2		172.8 ppm (0.018 ml)	

ตารางที่ 3 แสดงการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการสอบเทียบปิเปต ขนาด 2 ml

symbol	Source	Reading	uncertainty	Relative uncertainty	divisor	Standard uncertainty	ν
u(A)	Repeatability	2.0094 ml	0.0003 ml	149 ppm	1	149 ppm	9
u(B1)	Resolution of balance 1	2.00 g	0.00005 g	24.9 ppm	1.732	14.38 ppm	Inf.
u(B2)	Balance linearity 1	2.00 g	0.0005 g	249 ppm	1.732	143.76 ppm	Inf.
u(B3)	Resolution of balance 2	2.00 g	0.00005 g	24.9 ppm	1.732	14.38 ppm	Inf.
u(B4)	Balance linearity 2	2.00 g	0.0005 g	249 ppm	1.732	143.76 ppm	Inf.
u(B5)	Humidity	1	1 ppm	1 ppm	1.732	0.58 ppm	Inf.
u(B6)	Air pressure	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B7)	Room temperature	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B8)	Water temperature	1	100 ppm	100 ppm	1.732	57.7 ppm	Inf.
u(B9)	Deviation of contact angle 2.5 degree	2.0094 ml	0.002 ml	1000 ppm	1.732	577.37 ppm	Inf.
u_c	Combined uncertainty					633.0 ppm	
U	Expanded uncertainty			k = 2		1266.0 ppm (0.0025 ml)	

ตารางที่ 4 แสดงการคำนวณค่าความไม่แน่นอนของการสอบเทียบปิเปต ขนาด 10 ml

symbol	Source	Reading	uncertainty	Relative uncertainty	divisor	Standard uncertainty	ν
u(A)	Repeatability	10.0366 ml	0.0003 ml	29.9 ppm	1	29.9 ppm	9
u(B1)	Resolution of balance 1	10 g	0.00005 g	4.98 ppm	1.732	2.88 ppm	Inf.
u(B2)	Balance linearity 1	10 g	0.0005 g	49.8 ppm	1.732	28.8 ppm	Inf.
u(B3)	Resolution of balance 2	10 g	0.00005 g	4.98 ppm	1.732	2.88 ppm	Inf.
u(B4)	Balance linearity 2	10 g	0.0005 g	49.8 ppm	1.732	28.8 ppm	Inf.
u(B5)	Humidity	1	1 ppm	1 ppm	1.732	0.58 ppm	Inf.
u(B6)	Air pressure	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B7)	Room temperature	1	10 ppm	10 ppm	1.732	5.77 ppm	Inf.
u(B8)	Water temperature	1	100 ppm	100 ppm	1.732	57.7 ppm	Inf.
u(B9)	Deviation of contact angle 2.5 degree	10 ml	0.003 ml	300 ppm	1.732	173.21 ppm	Inf.
u_c	Combined uncertainty					189.6 ppm	
U	Expanded uncertainty			k = 2		379.3 ppm (0.0038 ml)	

4. สรุป (Conclusion)

จากการศึกษาข้างต้นจะสอดคล้องกับข้อมูลในเอกสารมาตรฐาน ASTM E542-01 : Standard Practice for Calibration of Laboratory Volumetric Apparatus(3) ในหัวข้อ15 ความเที่ยง (precision) ได้อธิบายว่าค่า Reproducibility เกิดจาก

1. ประสบการณ์ของผู้สอบเทียบในการทำการสอบเทียบซ้ำ

2. ความผิดพลาดของการวัดจากการปรับค่าเมนิสคัส ขึ้นกับความระมัดระวังของผู้สอบเทียบ เนื่องจากความสะอาดและขึ้นกับพื้นที่หน้าตัดของหลอดแก้ว

ผลการวิจัยโดยใช้ค่าทฤษฎี และข้อมูลค่าความเที่ยงในเอกสารมาตรฐาน ASTM E542-01 แสดงให้เห็นว่าค่าการวัดปริมาตรมีความผิดพลาดเนื่องจากเมนิสคัสมีค่าสอดคล้องกันที่มุมของเหลวสัมผัสเครื่องแก้ว 2.5 องศา การพิจารณาดังกล่าวเป็นแนวทางการพิจารณาค่าความไม่แน่นอนในกรณีที่ห้องปฏิบัติการมีความสามารถด้านความเที่ยงเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM E542-01 และในกรณีที่ห้องปฏิบัติการมีการตรวจสอบความเที่ยงโดยการทำการประกันคุณภาพภายในแล้วพบว่าได้ค่าที่แตกต่าง ห้องปฏิบัติการต้องพิจารณาหาปริมาณค่าความไม่แน่นอนที่เหมาะสมกับแต่ละห้องปฏิบัติการ

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการสอบเทียบของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ในการให้ค่าอ้างอิงและความรู้ด้านเทคนิคที่สำคัญสำหรับ

กิจกรรมทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ สาขาสอบเทียบ รายการสอบเทียบเครื่องแก้ว

6. เอกสารอ้างอิง (References)

(1) พจมาน ท่าจีน "ความผิดพลาดของการวัดปริมาตรที่เกิดจากตำแหน่งเมนิสคัสของเครื่องแก้วปริมาตร" วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 2547, 52(166), 39-40

(2) SEARS, Francis W., Mark W. ZEMANSKY, and Hugh D. YOUNG. University Physics. 5th ed., London : Addison Wesley, 1978, pp. 222-226

(3) ASTM INTERNATIONAL. Standard practice for calibration of laboratory volumetric apparatus, ASTM E542-01, 2012, pp.106-113