

Wzorcowanie ultramikrowag w zakresie submiligramowym

Andrzej Hantz

Główny Urząd Miar, Zakład Mechaniki i Akustyki, ul. Elektoralna 2, 00-139 Warszawa

Roman Szewczyk

Politechnika Warszawska, Wydział Mechatroniki, ul. św. A. Boboli 8, 02-525 Warszawa

Streszczenie: W pracy przedstawiono metodykę wzorcowania elektronicznych ultramikrowag, przeznaczoną do pomiarów w zakresie obciążeń poniżej 1 mg, nieobjętym wymaganiami dokumentu OIML R111 ani wytycznej EURAMET cg-18, co powoduje istotną lukę w zapewnieniu spójności pomiarowej dla pomiarów submiligramowych. Wykonano metodą podziału mechanicznego wzorce masy o nominałach 0,5 mg i 0,2 mg ze stali AISI 316L oraz zaproponowano autorską metodę SLCM, rozszerzającą procedurę EURAMET cg-18, w tym jej dodatek C dotyczący liniowości, na zakres poniżej 1 mg. Wzorcowanie przeprowadzono metodą podstawieniową względem wzorca odniesienia 1 mg na ultramikrowadze z dokładnością urządzenia wskazującego 0,1 μg , w dwóch sekwencjach obciążenia (narastającej i malejącej), nie stwierdzając istotnego wpływu histerezy. Wyznaczono maksymalną wartość $|\Delta L(m)|$ w punktach wzorcowania (0,113 μg dla punktu 0,2 mg) oraz opracowano zgodny z EURAMET cg-18 budżet niepewności, uwzględniający rozdzielczość przyrządu, powtarzalność, niepewność wzorca odniesienia oraz wpływy środowiskowe. Wykazano, że rozszerzona niepewność wzorców submiligramowych (ok. $\pm 1,50 \mu\text{g}$, $k = 2$) jest zdominowana przez niepewność wzorca pośredniego 1 mg, a nie przez sam przyrząd wskazujący. Zaproponowana metodyka może stanowić podstawę do opracowania przyszłych wytycznych dotyczących wzorcowania ultramikrowag poniżej 1 mg.

Słowa kluczowe: ultramikrowaga, wzorzec masy, wzorcowanie, nienormatywny zakres, niepewność pomiaru, spójność pomiarowa

1. Wprowadzenie

Elektroniczne ultramikrowagi należą do grupy najbardziej precyzyjnych przyrządów pomiarowych stosowanych we współczesnej metrologii. Znajdują szerokie zastosowanie w laboratoriach farmaceutycznych, chemicznych, materiałowych oraz ośrodkach prowadzących badania z zakresu nanotechnologii, gdzie zachodzi potrzeba wyznaczania mas próbek rzędu pojedynczych mikrogramów lub dziesiątek mikrogramów [8]. Współczesne konstrukcje tych urządzeń charakteryzują się rozdzielczością wskazania wynoszącą 0,1 μg , a w najbardziej zaawansowanych rozwiązaniach nawet 0,01 μg [4]. Osiągnięcie i utrzymanie tak wysokiej dokładności pomiarów wymaga zapewnienia spójności pomiarowej

przez okresowe wzorcowanie z wykorzystaniem odpowiednich wzorców masy.

Podstawowym dokumentem określającym wymagania metrologiczne dla wzorców masy jest międzynarodowa rekomendacja OIML R111 [A1]. Dokument ten definiuje klasy dokładności wzorców masy oraz wymagania dotyczące ich właściwości metrologicznych i technicznych, w tym dopuszczalnych błędów granicznych, właściwości materiałowych oraz zasad wzorcowania. Zakres dokumentu obejmuje jednak wyłącznie wzorce o nominalnej wartości nie mniejszej niż 1 mg. W konsekwencji brak jest uznanych międzynarodowo wymagań odnoszących się do wzorców masy przeznaczonych do pomiarów w zakresie submiligramowym. Ograniczenie to stanowi istotny problem dla laboratoriów wykorzystujących ultramikrowagi do pomiarów poniżej 1 mg.

Mimo rosnącego zapotrzebowania na tego typu pomiary w wielu obszarach nauki i przemysłu, nie istnieją obecnie znormalizowane wzorce odniesienia ani ujednolicone procedury wzorcowania zapewniające spójność pomiarową w tym zakresie [1, 3, 4]. Powoduje to powstanie luki metrologicznej, utrudniającej jednoznaczną ocenę poprawności i porównywalności wyników uzyskiwanych przez różne laboratoria.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie metodyki wzorcowania elektronicznych ultramikrowag w zakresie obciążeń poniżej 1 mg. W badaniach wykorzystano opracowane

Autor korespondujący:

Andrzej Hantz, andrzej.hantz@gum.gov.pl

Artykuł recenzowany

nadesłany 24.07.2026 r., przyjęty do druku 27.08.2026 r.



Zezwala się na korzystanie z artykułu na warunkach licencji Creative Commons Uznanie autorstwa 4.0 Int.

i wykonane metodą podziału mechanicznego wzorce masy o wartościach zbliżonych do 0,5 mg oraz 0,2 mg, wyznaczono ich charakterystyki metrologiczne oraz opracowano procedurę wzorcowania opartą na metodzie podstawieniowej. Zaproponowano również rozszerzenie wytycznych EURAMET cg-18 [A2] na zakres submiligramowy, umożliwiające zachowanie spójności pomiarowej pomimo braku odpowiednich dokumentów normatywnych dla wzorców masy poniżej 1 mg.

2. Stan wiedzy i analiza dokumentów normatywnych

2.1. Wymagania OIML R111

Dokument OIML R111 „Weights of classes E_1 to M_3 ” stanowi podstawowy międzynarodowy dokument normatywny określający wymagania metrologiczne i techniczne dla wzorców masy [A1]. Wprowadza on klasyfikację wzorców masy w siedmiu klasach dokładności, od E_1 do M_3 , definiując dla każdej klasy dopuszczalne błędy graniczne, wymagania dotyczące właściwości materiałowych oraz zasady wzorcowania. Klasa E_1 reprezentuje najwyższy poziom dokładności i jest przeznaczona do realizacji wzorców odniesienia oraz zapewnienia spójności pomiarowej w hierarchii wzorców masy. Dla wzorca o nominalnej wartości 1 mg klasy E_1 dopuszczalny błąd graniczny wynosi $\pm 0,003$ mg przy maksymalnej niepewności rozszerzonej 0,001 mg. Jednocześnie zakres dokumentu ogranicza się do wzorców o masie nominalnej nie mniejszej niż 1 mg, nie określając wymagań metrologicznych dla wzorców przeznaczonych do pomiarów w zakresie submiligramowym. Powoduje to powstanie luki normatywnej w obszarze wzorcowania ultramikrowag wykorzystywanych do pomiarów bardzo małych mas.

Analiza pozostałych dokumentów odniesienia stosowanych w metrologii, w szczególności EA-4/02 [A3], EURAMET cg-18 [A2] oraz zaleceń CIPM, prowadzi do analogicznych wniosków. Dokumenty te opisują zasady zapewnienia spójności pomiarowej oraz szacowania niepewności pomiaru, jednak nie zawierają wymagań ani procedur odnoszących się do wzorców masy o wartościach nominalnych poniżej 1 mg. Oznacza to, że problem braku jednolitych zasad wzorcowania w zakresie submiligramowym ma charakter międzynarodowy. Prace badawcze nad metrologią bardzo małych mas prowadzone są przez liczne narodowe instytuty metrologiczne (NMI), m.in. PTB (Niemcy) [8], NMIJ (Japonia) [3] oraz NPL (Wielka Brytania) [1, 2, 6]. Dotychczas nie opracowano jednak powszechnie akceptowanego dokumentu normatywnego ani ujednoliconej metodyki umożliwiającej realizację i wzorcowanie wzorców masy poniżej 1 mg z zachowaniem porównywalności wyników pomiarów. Nowa definicja kilograma oparta na stałej Plancka, realizowana za pomocą wagi Kibble’a, otworzyła alternatywne ścieżki wyznaczania jednostki masy w zakresie miligramowym i submiligramowym, niezależne od klasycznego podziału mechanicznego wzorców [9, 10], równolegle rozwijane są również automatyczne systemy rozpowszechniania wzorców mikrogramowych oparte na porównaniach masowych [11].

2.2. Wytyczna EURAMET cg-18 i jej znaczenie dla wzorcowania ultramikrowag

Wytyczna EURAMET cg-18 Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments [A2] (opublikowana pierwotnie jako dokument EA-10/18) stanowi podstawowy dokument odniesienia w zakresie wzorcowania wag nieautomatycznych (NAWI). Jest powszechnie stosowana przez laboratoria wzorcujące akredytowane zgodnie z normą

ISO/IEC 17025 oraz uznawana przez krajowe jednostki akredytujące w większości państw europejskich. Dokument znajduje również szerokie zastosowanie poza Europą, między innymi w krajach zrzeszonych w systemie SIM (ang. *Inter-American Metrology System*) oraz w wielu państwach Azji. Kolejne wydania wytycznej przyczyniły się do ujednolicenia procedur wzorcowania wag nieautomatycznych oraz harmonizacji sposobu oceny wyników pomiarów na poziomie międzynarodowym.

Zakres dokumentu obejmuje wzorcowanie wag nieautomatycznych i określa zasady wykonywania badań metrologicznych, obejmujących ocenę powtarzalności wskazań, wyznaczanie błędów wskazania oraz ocenę wpływu niecentrycznego obciążenia. Wytyczna definiuje również sposób obliczania błędu wskazania dla każdego punktu wzorcowania zgodnie z zależnością:

$$E = I - m_{\text{ref}} \quad (1)$$

gdzie I oznacza wskazanie przyrządu, a m_{ref} jest wartością odniesienia masy.

Dokument opisuje ponadto metody wyznaczania niepewności pomiaru zarówno dla poszczególnych punktów wzorcowania, jak i w postaci charakterystyki ciągłej obejmującej cały zakres pomiarowy przyrządu. W najnowszych wydaniach wytycznej wprowadzono również pojęcie niepewności wyniku ważenia (ang. *uncertainty of a weighing result*) oraz koncepcję masy minimalnej (ang. *minimum weight*) [7], stanowiącej istotny parametr użytkowy podczas oceny przydatności wagi do realizacji określonych zadań pomiarowych.

Zgodnie z metodyką EURAMET cg-18, niepewność błędu wskazania jest wyznaczana z uwzględnieniem niepewności wskazania wagi oraz niepewności wzorca masy [A2, A3]. Do głównych składników niepewności wskazania $u(I)$ zalicza się wpływ rozdzielczości urządzenia wskazującego, powtarzalność wskazań oraz wpływ niecentrycznego obciążenia. Niepewność wzorca odniesienia $u(m_{\text{ref}})$ obejmuje natomiast niepewność wynikającą ze świadectwa wzorcowania lub dopuszczalnego błędu granicznego wzorca, a także wpływ wyporu powietrza, konwekcji termicznej oraz zmian właściwości metrologicznych wzorca w czasie eksploatacji. Łączną niepewność standardową błędu wskazania wyznacza się zgodnie z równaniem:

$$u^2(E) = u^2(I) + u^2(m_{\text{ref}}) \quad (2)$$

2.3. Ograniczenia wytycznej EURAMET cg-18 w odniesieniu do wzorcowania ultramikrowag

Pomimo że wytyczna EURAMET cg-18 nie określa dolnej granicy zakresu pomiarowego wzorcowanych wag, jej stosowanie jest bezpośrednio związane z wymaganiami dokumentu OIML R111 dotyczącymi wzorców masy wykorzystywanych podczas wzorcowania. W punkcie 4.3.1 wytycznej wskazano, że wzorce odniesienia powinny spełniać wymagania OIML R111. W praktyce oznacza to, że procedura wzorcowania może być realizowana wyłącznie z wykorzystaniem wzorców masy objętych zakresem tego dokumentu, tj. o wartościach nominalnych nie mniejszych niż 1 mg. Brak znormalizowanych wzorców masy poniżej tej wartości powoduje, że wzorcowanie ultramikrowag w zakresie submiligramowym nie jest objęte obowiązującymi wytycznymi metrologicznymi.

Analiza zapisów EURAMET cg-18 pozwala zidentyfikować kilka ograniczeń mających istotne znaczenie dla wzorcowania ultramikrowag.

Po pierwsze, dokument nie definiuje punktów kontrolnych dla zakresu poniżej 1 mg. Procedura wyznaczania błędów wskazania zakłada realizację pomiarów w kilku równomiernie rozmieszczonych punktach zakresu pomiarowego przy użyciu wzorców spełniających wymagania OIML R111. W przypadku pomiarów submiligramowych brak odpowiednich wzorców uniemożliwia wyznaczenie błędów wskazania zgodnie z obowiązującą metodyką.

Drugim ograniczeniem jest brak możliwości wyznaczenia charakterystyki liniowości wskazań w zakresie poniżej 1 mg. Zgodnie z dodatkiem C (Appendix C) wytycznej EURAMET cg-18 liniowość określana jest na podstawie modelu matematycznego dopasowanego do wyników pomiarów wykonanych z zastosowaniem wzorców odniesienia. Wobec braku wzorców masy poniżej 1 mg nie jest możliwe wyznaczenie tej charakterystyki dla obciążeń submiligramowych, co ogranicza ocenę właściwości metrologicznych ultramikrowag w zakresie ich rzeczywistego zastosowania.

Kolejnym zagadnieniem jest wpływ konwekcji termicznej. Dokument EURAMET cg-18 uwzględnia pozorne zmiany masy wynikające z różnicy temperatury między wzorcem a otoczeniem. W przypadku wzorców o bardzo małej masie efekt ten ulega ograniczeniu ze względu na krótszy czas stabilizacji cieplnej. Nie oznacza to jednak możliwości jego pominięcia, zwłaszcza dla wzorców o niewielkiej grubości i dużym stosunku powierzchni do objętości, dla których oddziaływania cieplne mogą nadal stanowić istotny składnik budżetu niepewności.

Istotnym czynnikiem pozostaje również wpływ wyporu powietrza. Wzorce submiligramowe wykonywane ze stali austenitycznej AISI 316L o gęstości $\rho \approx 7960 \text{ kg/m}^3$, zbliżonej do wartości referencyjnej przyjmowanej w OIML R111 8000 kg/m^3 , charakteryzują się stosunkowo niewielką wartością korekcy wyporu. Mimo to wpływ ten nie może zostać pominięty. W zakresie bardzo małych mas korekta wyporu powietrza osiąga wartości rzędu setnych części mikrograma, porównywalne z niepewnością pomiaru uzyskiwaną podczas wzorcowania ultramikrowag. Z tego względu korekta ta, zgodnie z wymaganiami EURAMET cg-18, powinna być każdorazowo uwzględniana w modelu pomiarowym lub budżecie niepewności.

Przedstawione ograniczenia wskazują, że obowiązująca metodyka wzorcowania wag nieautomatycznych nie zapewnia pełnej możliwości oceny właściwości metrologicznych ultramikrowag wykorzystywanych do pomiarów poniżej 1 mg. Uzasadnia to potrzebę opracowania rozszerzonej procedury wzorcowania, obejmującej zastosowanie wzorców submiligramowych oraz metod oceny błędów wskazania i niepewności pomiaru dostosowanych do tego zakresu obciążeń.

2.4. Proponowane rozszerzenie procedury EURAMET cg-18 dla zakresu submiligramowego

Przeprowadzona analiza wytycznej EURAMET cg-18 wskazuje, że jej metodyka może zostać rozszerzona na zakres pomiarowy poniżej 1 mg bez naruszania podstawowych założeń dokumentu. Wymaga to jednak uzupełnienia procedury o rozwiązania uwzględniające specyfikę pomiarów submiligramowych oraz brak wzorców masy objętych wymaganiami OIML R111.

Pierwszym elementem proponowanego rozszerzenia jest wprowadzenie dodatkowych punktów wzorcowania w zakresie od 0,1 mg do 0,9 mg. Punkty te powinny uzupełniać standardowy zestaw punktów kontrolnych stosowanych zgodnie z EURAMET cg-18 i być realizowane z wykorzystaniem wzorców submiligramowych o potwierdzonej spój-

ności pomiarowej. Takie rozwiązanie umożliwia wyznaczenie błędów wskazania ultramikrowagi również w zakresie rzeczywistego zastosowania przyrządu, pozostając jednocześnie zgodnym z ogólną metodyką wyznaczania charakterystyki metrologicznej opisanej w wytycznej. Wyniki uzyskane dla tego zakresu powinny być przedstawiane w świadectwie wzorcowania jako rozszerzenie zakresu wzorcowania nieobjętego wymaganiami dokumentu OIML R111.

Drugim elementem proponowanej metodyki jest rozszerzenie badań powtarzalności. Wytyczna EURAMET cg-18 zaleca wykonywanie testu powtarzalności dla jednego lub kilku poziomów obciążenia, przy czym dla wag analitycznych i mikrowag rekomendowana liczba powtórzeń wynosi dziesięć. W przypadku ultramikrowag wykonujących pomiary poniżej 1 mg wskazane jest przeprowadzenie niezależnych badań powtarzalności dla każdego z zastosowanych wzorców submiligramowych. Wynika to z obserwowanej zależności powtarzalności wskazań od wartości obciążenia, która w zakresie bardzo małych mas może być znacznie większa niż w pozostałej części zakresu pomiarowego i nie jest uwzględniana w standardowej procedurze wzorcowania.

Kolejnym elementem wymagającym modyfikacji jest sposób wyznaczania niepewności wzorców odniesienia. W obowiązującej metodyce EURAMET cg-18 składnik niepewności wzorca może być określany na podstawie dopuszczalnego błędu granicznego MPE (ang. *Maximum Permissible Error*) zdefiniowanego w OIML R111. Podejście to nie może zostać zastosowane dla wzorców submiligramowych, które nie są objęte klasyfikacją OIML. W konsekwencji niepewność takich wzorców powinna być wyznaczana wyłącznie na podstawie wyników ich wzorcowania, z wykorzystaniem wartości rozszerzonej niepewności zamieszczonej w świadectwie wzorcowania. Oznacza to konieczność wcześniejszego wzorcowania wzorców submiligramowych metodą podstawieniową względem wzorca odniesienia o wartości 1 mg, zapewniającego zachowanie spójności pomiarowej z jednostką masy układu SI.

Przedstawione rozszerzenia zachowują zgodność z założeniami metrologicznymi wytycznej EURAMET cg-18, jednocześnie umożliwiając jej zastosowanie w obszarze pomiarów submiligramowych, który nie jest obecnie objęty wymaganiami obowiązujących dokumentów normatywnych.

2.5. Metoda wyznaczania liniowości wskazań ultramikrowag w zakresie submiligramowym

Jednym z podstawowych ograniczeń wytycznej EURAMET cg-18 w odniesieniu do wzorcowania ultramikrowag jest brak metody umożliwiającej ocenę liniowości wskazań w zakresie obciążeń poniżej 1 mg. Zgodnie z dodatkiem C (Appendix C) dokumentu liniowość określana jest jako odchylenie błędu wskazania od funkcji liniowej opisującej charakterystykę metrologiczną przyrządu. Parametr ten wyznaczany jest na podstawie modelu matematycznego dopasowanego do wyników pomiarów uzyskanych dla kolejnych punktów wzorcowania. Ze względu na brak wzorców odniesienia objętych wymaganiami OIML R111 dla mas poniżej 1 mg, wyznaczenie charakterystyki liniowości w zakresie submiligramowym nie jest obecnie możliwe z zastosowaniem obowiązującej metodyki.

W celu rozszerzenia procedury wzorcowania zaproponowano autorską metodę wyznaczania liniowości wskazań w zakresie od 0 mg do 1 mg, określoną jako SLCM (ang. *Sub-Milligram Linearity Calibration Method*). Metoda opiera się na wykorzystaniu wzorców masy o wartościach około 0,2 mg

i 0,5 mg oraz wzorca odniesienia o nominale 1 mg, pełniącego funkcję punktu odniesienia zapewniającego spójność pomiarową. Pomiary realizowane są dla narastającego oraz malejącego obciążenia, przy czym dla każdego punktu wykonywana jest seria dziesięciu powtórzeń umożliwiająca wyznaczenie wartości średniej wskazania oraz ocenę powtarzalności.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczane są błędy wskazania zgodnie z równaniem (1), a następnie wyznaczana jest charakterystyka liniowości przez dopasowanie wielomianu drugiego stopnia metodą najmniejszych kwadratów:

$$E(m) = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 \quad (3)$$

gdzie: $E(m)$ – błąd wskazania wyznaczony zgodnie z równaniem (1) dla obciążenia m ; a_0 , a_1 , a_2 – współczynniki wielomianu wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów na podstawie punktów wzorcowania uzyskanych dla wzorców 0,2 mg, 0,5 mg i 1 mg; m – wartość nominalną obciążenia w danym punkcie wzorcowania.

Odchylenie liniowości w poszczególnych punktach wzorcowania wyznacza się jako różnicę pomiędzy błędem wskazania uzyskanym z dopasowania wielomianowego a wartością wynikającą z odniesienia liniowego, wyznaczonego dla dwóch skrajnych punktów zakresu (0 mg oraz 1 mg):

$$\Delta L(m_i) = E(m_i) - Elin(m_i) \quad (4)$$

gdzie: $\Delta L(m_i)$ – odchylenie liniowości w i -tym punkcie wzorcowania; $E(m_i)$ – wartość błędu wskazania wynikająca z dopasowanego wielomianu (3) dla obciążenia m ; $Elin(m_i)$ – wartość błędu wskazania wynikającą z funkcji liniowej łączącej punkty odniesienia zakresu ($m = 0$ oraz $m = 1$ mg).

Parametr nieliniowości określany jest jako maksymalna wartość $|\Delta L(m)|$ w punktach wzorcowania odchylenia charakterystyki wielomianowej od funkcji liniowej w przedziale od 0 mg do 1 mg. Tak zdefiniowana charakterystyka umożliwia ilościową ocenę zachowania ultramikrowagi w zakresie rzeczywistych obciążeń roboczych, który nie jest objęty obowiązującymi dokumentami normatywnymi.

Proponowana metoda zachowuje zgodność z metodyką opisaną w dodatku C wytycznej EURAMET cg-18, stanowiąc jednocześnie jej rozszerzenie na zakres submiligramowy. Wyznaczenie współczynnika nieliniowości ma istotne znaczenie praktyczne dla użytkowników wykonujących pomiary bardzo małych mas, między innymi w analizie grawimetrycznej, oznaczaniu ubytku masy podczas procesów suszenia i liofilizacji oraz przy dozowaniu substancji czynnych w przemyśle farmaceutycznym [12]. Z tego względu proponuje się, aby charakterystyka liniowości w zakresie poniżej 1 mg stanowiła odrębny element świadectwa wzorcowania i obejmowała wykres błędu wskazania wraz z wartością współczynnika nieliniowości oraz jego rozszerzoną niepewnością.

Istotnym parametrem użytkowym pozostaje również masa minimalna (ang. *minimum weight*), wprowadzona do wytycznej EURAMET cg-18 w jej najnowszej rewizji. Parametr ten określa najmniejszą masę próbki, dla której niepewność ważenia spełnia przyjęte kryterium dokładności procesu pomiarowego. W przypadku ultramikrowag pracujących w zakresie submiligramowym wyznaczenie masy minimalnej nabiera szczególnego znaczenia, ponieważ dla obciążeń rzędu 0,2–0,5 mg względna niepewność pomiaru może przekraczać wartości dopuszczalne dla wielu zastosowań laboratoryjnych. W związku z tym proponuje się wyznaczanie oraz zamieszczanie w świadectwie wzorcowania wartości masy minimalnej dla przyjętych poziomów tolerancji procesu ważenia,

przykładowo 0,1 % i 1 %, co umożliwi użytkownikowi jednoznaczny ocenę przydatności przyrządu do realizacji określonych zadań pomiarowych.

Proponowane podejście – metoda rozszerzonej liniowości submiligramowej (SLCM) – polega na wyznaczeniu krzywej liniowości wskazań ultramikrowagi w zakresie od 0 mg do 1 mg z zastosowaniem sekwencji wzorców o masach zbliżonych do: 0,2 mg; 0,5 mg oraz 1,0 mg. Procedura przebiega następująco:

Wyznaczenie zera przyrządu I_0 (10 pomiarów, na ich podstawie obliczona wartość średnia $\bar{I}_0$).

Wyznaczenie wskazania dla wzorca 0,2 mg (10 powtórzeń), następnie 0,5 mg i 1,0 mg – w kolejności rosnącej (narastające obciążenie).

Powtórzenie sekwencji w kolejności malejącej (1,0 mg → 0,5 mg → 0,2 mg → zero) (malejące obciążenie).

Obliczenie błędów wskazania wg równania (1) dla narastającego i malejącego obciążenia.

Dopasowanie wielomianu drugiego stopnia $E(m) = a_0 + a_1 m + a_2 m^2$ metodą najmniejszych kwadratów do zbioru par (m_{ref}, E) z obu ścieżek.

Wyznaczenie parametru nieliniowości jako maksymalnej wartości $|E(m) - Elin(m)|$ w zakresie 0–1 mg oraz dołączenie tej charakterystyki do świadectwa wzorcowania.

2.6. Możliwość rozszerzenia procedury na weryfikację komparatorów masy w zakresie submiligramowym

Opracowana procedura SLCM, oparta na wzorcowaniu metodą podstawieniową względem wzorca odniesienia 1 mg oraz wzorców submiligramowych 0,5 mg i 0,2 mg, może zostać rozszerzona również na weryfikację poprawności działania komparatorów masy pracujących w zakresie submiligramowym. W odróżnieniu od wzorcowania ultramikrowagi wskazującej, przedmiotem oceny komparatora nie jest błąd wskazania względem wzorca odniesienia, lecz powtarzalność różnicy wskazań uzyskiwanej w cyklu porównań ABBA lub ABA dla par wzorców o zbliżonych masach nominalnych oraz zgodność wyznaczonej różnicy mas z wartością referencyjną znaną z wcześniejszego łańcucha wzorcowań. Zastosowanie zestawu wzorców 0,2 mg, 0,5 mg i 1 mg o znanych, spójnych pomiarowo wartościach masy umożliwia przeprowadzenie takiej weryfikacji w kilku punktach zakresu submiligramowego, analogicznie do sekwencji narastającej i malejącej opisanej w punkcie 2.5, a wyznaczony w ten sposób rozrzut różnic wskazań może być porównany z powtarzalnością komparatora deklarowaną przez producenta. Pełne opracowanie takiej procedury, obejmujące dobór liczby cykli porównań oraz odrębny budżet niepewności dla komparatora, wykracza poza zakres niniejszej pracy i może stanowić przedmiot odrębnego opracowania.

3. Wytwarzanie wzorców masy o wartościach 0,5 mg i 0,2 mg

Do badań wytworzono i zastosowano wzorce masy o wartościach zbliżonych do 0,5 mg oraz 0,2 mg, wykonane ze stali austenitycznej AISI 316L. Materiały te wybrano ze względu na korzystne właściwości metrologiczne, obejmujące wysoką odporność korozyjną, niewielką podatność magnetyczną oraz gęstość wynoszącą około 7960 kg/m³, zbliżoną do wartości referencyjnej przyjmowanej dla wzorców masy. Zastosowanie stali AISI 316L ogranicza wpływ czynników środowiskowych na stabilność masy wzorców oraz minimalizuje błędy wynikające z oddziaływania pola magnetycznego i efektu wyporu powietrza.

Wzorce wykonano w postaci cienkich pręcików, których geometria została dobrana z uwzględnieniem wymagań procesu wzorcowania. Taka konstrukcja zapewnia korzystny stosunek powierzchni do objętości, istotny podczas analizy wpływu wyporu powietrza i stabilizacji termicznej, a jednocześnie umożliwia bezpieczne manipulowanie wzorcami podczas wykonywania pomiarów na ultramikrowadze.

Ostateczne wartości mas zostały wyznaczone eksperymentalnie w procesie wzorcowania metodą podstawieniową. Spójność pomiarową wyznaczonych wartości mas zapewniono poprzez odniesienie do wzorca pośredniego klasy E₂ o nominalnie 1 mg (nr K-2397/24, Tabela 1), którego wartość masy i niepewność rozszerzona pochodzą z ważnego świadectwa wzorcowania powiązanego z wzorcem kilograma poprzez krajowy łańcuch wzorcowań SI. Wzorcowanie metodą podstawieniową przeprowadzono na tej samej ultramikrowadze, która następnie wykorzystywana była do realizacji procedury opisanej w punkcie 4, stosując cykl porównań ABBA (wzorzec odniesienia – wzorzec submiligramowy – wzorzec submiligramowy – wzorzec odniesienia), z uwzględnieniem korekty wyporu powietrza wg zrewidowanego wzoru CIPM-2007 [15]. Masę wzorca submiligramowego wyznaczono jako sumę wartości masy wzorca odniesienia i średniej różnicy wskazań uzyskanej z cyklu porównań, a niepewność złożoną tej wartości oszacowano zgodnie z zależnością analogiczną do równania (2), z uwzględnieniem niepewności wzorca odniesienia, powta-

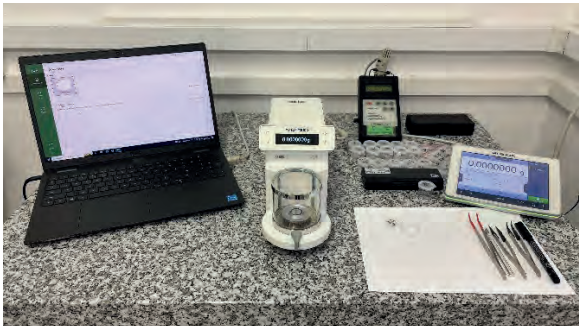
Tabela 1. Wyniki wzorcowania wzorców masy submiligramowych
 Table 1. Calibration results of submilligram mass standards

Wzorzec masy	Numer	Masa wzorca [mg]	Niepewność U [mg]
1 mg	K-2397/24	1,0011	0,0015
0,5 mg	B 29388	0,5089	0,0015
0,2 mg	B1 29388	0,2486	0,0015

Tabela 2. Wyniki pomiarów w sekwencji narastającej i malejącej obciążenia
 Table 2. Measurement results in the sequence of increasing and decreasing load

Punkt pomiarowy	Wskazanie średnie narastające [mg]	Wskazanie średnie malejące [mg]	Odchylenie standardowe [μg]	Błąd wskazania *) E [μg]
0 mg	0,0000	0,0000	0,07	0,005
0,2 mg	0,2490	0,2489	0,09	0,370
0,5 mg	0,5091	0,5090	0,10	0,175
1,0 mg	1,0015	1,0014	0,16	0,360

*) wartości błędów E obliczono z danych niezaokrąglonych



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe z wagą; Wzorce masy 1 mg, 0,5 mg i 0,2 mg
 Fig. 1. Measuring station with micro-balances; 1 mg, 0.5 mg and 0.2 mg mass standards

rzalności porównania oraz rozdzielczości przyrządu wskazującego. Tak zrealizowany łańcuch zapewnia nieprzerwane odniesienie wartości mas wzorców submiligramowych do jednostki SI, zgodnie z zasadą przedstawioną w punkcie 2.4.

W celu ograniczenia wpływu zanieczyszczeń powierzchniowych oraz zmian właściwości materiałowych podczas przechowywania każdy wzorzec umieszczono w indywidualnym pojemniku wykonanym z politetrafluoroetylenu (PTFE). Przyjęta technologia wykonania oraz sposób przygotowania wzorców zapewniły ich odpowiednią stabilność metrologiczną i umożliwiły wykorzystanie jako wzorców roboczych podczas opracowania procedury wzorcowania ultramikrowag w zakresie submiligramowym.

4. Procedura wzorcowania ultramikrowagi

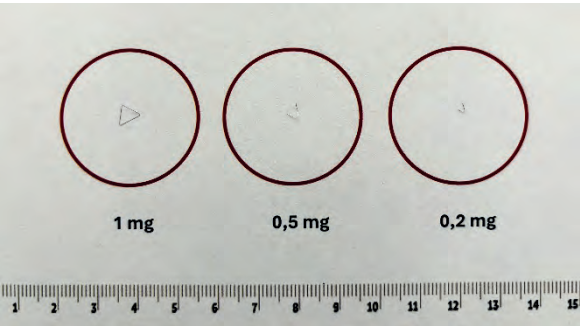
4.1. Wyposażenie pomiarowe i warunki środowiskowe

Do tłumienia potencjalnych drgań zastosowano kamienny stół wagowy. Pomiary wykonywane były w Laboratorium Masy Głównego Urzędu Miar w Warszawie, przy temperaturze (20 ±0,5) °C i wilgotności względnej (51 ±5) %.

W Tabeli 1 przedstawiono wyniki wzorcowania wzorców masy submiligramowych. Jako wzorce robocze użyto wzorców o wartościach bliskich 0,5 mg i 0,2 mg wytworzonych metodą podziału mechanicznego z wzorcowanego wzorca E₂ 1 mg, z wyznaczonymi wartościami masy i niepewnościami pomiaru.

4.2. Obiekt wzorcowania

Wzorcowanie prowadzono dla elektronicznej ultramikrowagi produkcji Mettler Toledo o rozdzielczości urządzenia wskazującego $d = 0,1 \mu\text{g}$ i maksymalnym zakresie pomiarowym Max 6,1 g. Urządzenie wyposażone jest w automatyczną adiustację wewnętrzną oraz zamykaną komorę ważenia umożliwia-



jącą stabilizację termiczną. Tego rodzaju wagi wykorzystują zasadę kompensacji elektromagnetycznej, powszechnie stosowaną we współczesnych konstrukcjach precyzyjnych wag laboratoryjnych [13].

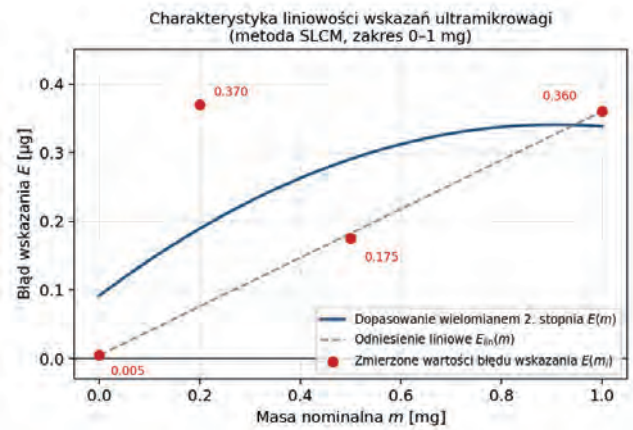
4.3. Przebieg wzorcowania

Wzorcowanie przeprowadzono zgodnie z metodyką SLCM opisaną w punkcie 2.5, w dwóch niezależnych sekwencjach obciążenia: narastającej (0 mg → 0,2 mg → 0,5 mg → 1,0 mg) oraz malejącej (1,0 mg → 0,5 mg → 0,2 mg → 0 mg). Dla każdego punktu w każdej sekwencji wykonano serię dziesięciu powtórzeń wskazania wagi ($d = 0,1 \mu\text{g}$), co dało łącznie 80 pomiarów elementarnych.

Powtarzalność i wpływ kierunku obciążenia

Pomiary wykonano w dwóch niezależnych sekwencjach obciążenia – narastającej i malejącej – w celu weryfikacji ewentualnego wpływu histerezy mechanizmu wagowego na wynik wzorcowania. Wartości średnie wskazań uzyskane w obu kierunkach, odchylenie standardowe (powtarzalność, typ A) oraz błąd wskazania E wyznaczony wg równania (1) przedstawiono w Tabeli 2.

Różnice między średnimi wskazaniami uzyskanymi dla obciążenia narastającego i malejącego nie przekroczyły $0,1 \mu\text{g}$ w żadnym z punktów wzorcowania, co wskazuje na brak istotnego wpływu histerezy mechanizmu wagowego w badanym zakresie obciążeń. Powtarzalność wskazań rosła wraz z wartością obciążenia od $0,07 \mu\text{g}$ w punkcie zerowym do $0,16 \mu\text{g}$ dla wzorca odniesienia 1 mg, co potwierdza zasadność wyznaczania powtarzalności odrębnie dla każdego z zastosowanych wzorców, zgodnie z propozycją przedstawioną w punkcie 2.4. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami badań nad wpływem kolejności obciążania na błąd wskazania wag nieautomatycznych, wskazującymi na mniejsze błędy przy sekwencjach z rozładowaniem między punktami niż przy sekwencjach ciągłych [14].



Rys. 2. Charakterystyka liniowości wskazań ultramikrowagi w zakresie 0–1 mg (metoda SLCM): punkty pomiarowe $E(m)$, krzywa dopasowania wielomianem 2. stopnia oraz odniesienie liniowe $Elin(m)$
Fig. 2. Linearity characteristics of ultramicrobalance readings in the 0–1 mg range (SLCM method): measurement points $E(m)$, second-degree polynomial fit curve, and linear reference $Elin(m)$

Charakterystyka liniowości wskazań (metoda SLCM)

Do połączonych zbioru punktów (m_{ref} , E) z Tabeli 2 dopasowano metodą najmniejszych kwadratów wielomian drugiego stopnia wg równania (3). Uzyskano współczynniki: $a_0 = 0,069 \mu\text{g}$, $a_1 = 0,640 \mu\text{g}/\text{mg}$, $a_2 = -0,370 \mu\text{g}/\text{mg}^2$. Odniesienie liniowe $Elin(m)$ wyznaczono na podstawie dwóch skrajnych, zmierzonych punktów zakresu ($E(0) = 0,005 \mu\text{g}$ oraz $E(1,0 \text{ mg}) = 0,360 \mu\text{g}$). Odchylenie liniowości $\Delta L(m)$ wyznaczone wg równania (4) w poszczególnych punktach wzorcowania przedstawiono w Tabeli 3.

Parametr nieliniowości, zdefiniowany jako maksymalna wartość $|\Delta L(m)|$ w punktach wzorcowania w zakresie 0–1 mg, wynosi $0,113 \mu\text{g}$ (punkt $0,2 \text{ mg}$).

Tabela 3. Odchylenie liniowości ΔL w punktach wzorcowania

Table 3. Linearity deviation ΔL at calibration points

Punkt pomiarowy	$E(m)$ z dopasowania [μg]	$Elin(m)$ – odniesienie liniowe	$\Delta L(m)$ [μg]
0 mg	0,092	0,005	0,087
0,2 mg	0,189	0,076	0,113
0,5 mg	0,291	0,183	0,108
1,0 mg	0,339	0,360	-0,022

Tabela 4. Składowe niepewności wzorcowania ultramikrowagi

Table 4. Components of uncertainty in ultra-microbalance calibration

Składowa niepewności	Symbol	Typ	Źródła danych
Rozdzielczość urządzenia wskazującego ($d\sqrt{2}/2\sqrt{3}$)	u_r	B	specyfikacja wagi, $d = 0,1 \mu\text{g}$
Powtarzalność wskazań ($s/\sqrt{n}$)	u_p	A	Tabela 2 (odchylenie std., $n = 20$)
Wzorec odniesienia (świadectwo wzorcowania)	u_w	B	Tabela 1, wzorec 1 mg K-2397/24
Dryft wzorca masy w czasie	u_d	B	założenie: rozkład prostokątny
Wypór powietrza (korekcja CIPM-2007)	u_b	B	założenie: rozkład prostokątny
Temperatura i drgania otoczenia	u_t	B	monitoring środowiska (p. 4.1)

4.4. Niepewność pomiaru

Zgodnie z metodyką EURAMET cg-18 (p. 2.2, równanie (2)) niepewność standardowa błędu wskazania obejmuje niepewność wskazania wagi $u(I)$ oraz niepewność wzorca odniesienia $u(m_{\text{ref}})$ [16]. W rozszerzeniu na zakres submiligramowy proponowanym w punkcie 2.4 budżet niepewności obejmuje następujące składniki, przedstawione w Tabeli 4.

Złożoną niepewność standardową opisuje równanie:

$$u_c = \sqrt{u_r^2 + u_p^2 + u_w^2 + u_d^2 + u_b^2 + u_t^2} \quad (5)$$

Rozdzielczość urządzenia wskazującego: przy $d = 0,1 \mu\text{g}$, przyjmując rozkład prostokątny, $u_r = d\sqrt{2}/(2\sqrt{3}) = 0,041 \mu\text{g}$ — wartość identyczna dla obu wzorców submiligramowych, niezależna od wartości obciążenia.

Powtarzalność wskazań: obliczona jako odchylenie standardowe eksperymentalne średniej, $u_p = s/\sqrt{n}$, gdzie s pochodzi z Tabeli 2, a $n = 20$ (10 powtórzeń w sekwencji narastającej i 10 w sekwencji malejącej). Dla wzorca 0,5 mg: $u_p = 0,10/\sqrt{20} = 0,022 \mu\text{g}$. Dla wzorca 0,2 mg: $u_p = 0,09/\sqrt{20} = 0,020 \mu\text{g}$.

Niepewność wzorca odniesienia: zgodnie z Tabelą 1, wzorec pośredni 1 mg (nr K-2397/24), względem którego metodą podstawieniową wzorcowano oba wzorce submiligramowe, ma niepewność rozszerzoną $U = 0,0015 \text{ mg} = 1,5 \mu\text{g}$ ($k = 2$), a więc niepewność standardową $u_w = 0,75 \mu\text{g}$.

Dryft, wypór powietrza, temperatura i drgania: wobec braku danych z długoterminowych badań stabilności, składowe te przyjęto jako oszacowania typu B na podstawie rozkładu prostokątnego: $u_d = 0,010 \mu\text{g}$, $u_b = 0,005 \mu\text{g}$ (na podstawie zrewidowanego wzoru na gęstość powietrza wilgotnego CIPM-2007 [15]), $u_t = 0,010 \mu\text{g}$.

Wyniki wzorcowania wskazują, że błędy wskazania wagi mieszczą się w granicach od $0,175 \mu\text{g}$ (wzorec 0,5 mg) do $0,370 \mu\text{g}$ (wzorec 0,2 mg), a dla wzorca odniesienia 1 mg wynosi $0,360 \mu\text{g}$ — wartości te są znacząco mniejsze niż rozszerzona niepewność pomiaru. Powtarzalność wskazań (odchylenie standardowe z serii pomiarów) wyniosła $0,102 \mu\text{g}$ dla wzorca 0,5 mg, $0,086 \mu\text{g}$ dla wzorca 0,2 mg oraz $0,159 \mu\text{g}$ dla wzorca odniesienia 1 mg, a więc pozostawała wyraźnie poniżej rozszerzonej niepewności pomiaru na poziomie $\pm 1,50 \mu\text{g}$ ($k = 2$). Spełnione zostało kryterium spójności pomiarowej w łańcuchu wzorcowań odniesionym do układu SI poprzez wzorec E_2 1 mg.

Dane pomiarowe w Tabeli 2 wykazują niemonotoniczny przebieg błędu wskazania — narastający do punktu 0,2 mg, następnie malejący w punkcie 0,5 mg, po czym ponownie rosnący w punkcie 1,0 mg — co dopasowanie kwadratowe interpretuje jako krzywiznę. Należy jednak zaznaczyć, że dopasowanie oparto na zaledwie czterech uśrednionych punktach pomiarowych, bez powtórzeń wchodzących do regresji jako osobne obserwacje i bez ważenia punktów ich niepewnościami — jest to więc oszacowanie o ograniczonej mocy statystycznej. Rekomenduje się, aby docelowo wyznaczenie charakterystyki liniowości opierało się na pełnym zbiorze pojedynczych odczytów (a nie tylko na wartościach uśrednionych dla kierunku narastającego i malejącego) oraz obejmowało dodatkowe punkty wzorcowania w zakresie 0,1–0,9 mg, zgodnie z propozycją z punktu 2.4, w celu zwiększenia liczby stopni swobody dopasowania.

Wykres na Rys. 2 przedstawia zależność błędu wskazania $E(m)$ uzyskaną z dopasowania wielomianowego wg równania (3) na tle zmierzonych punktów pomiarowych oraz odniesienia liniowego $E_{\text{lin}}(m)$. Analiza ilościowa jakości dopasowania

wskazuje, że współczynnik determinacji dla modelu kwadratowego wynosi $R^2 \approx 0,40$, wobec $R^2 \approx 0,36$ dla modelu liniowego, a więc wprowadzenie składnika kwadratowego poprawia dopasowanie jedynie w niewielkim stopniu. Przy czterech uśrednionych punktach pomiarowych i trzech parametrach modelu liczba stopni swobody dopasowania wynosi jeden, co istotnie ogranicza moc statystyczną oceny nieliniowości i potwierdza zasadność sformułowanej powyżej rekomendacji rozszerzenia zbioru danych o pojedyncze odczyty oraz dodatkowe punkty wzorcowania. Największe odchylenie zmierzonej wartości błędu wskazania od krzywej dopasowania występuje w punkcie 0,2 mg (różnica ok. $0,18 \mu\text{g}$), co wskazuje, że przyjęty model wielomianowy nie odwzorowuje w pełni lokalnego przebiegu charakterystyki w tym punkcie i powinno to zostać zaznaczone jako ograniczenie przyjętej metody.

Odnosząc powyższe wyniki do tez sformułowanych we wstępie pracy, należy podkreślić, że mimo ograniczonej mocy statystycznej dopasowania wielomianowego, uzyskane dane pomiarowe potwierdzają zasadnicze założenia metody SLCM: (i) różnice wskazań między sekwencją narastającą i malejącą nie przekroczyły $0,1 \mu\text{g}$, co potwierdza tezę o braku istotnego wpływu histerezy mechanizmu wagowego w zakresie submiligramowym; (ii) rozszerzona niepewność wzorcowania (ok. $\pm 1,50 \mu\text{g}$) pozostaje o rząd wielkości większa niż wyznaczony parametr nieliniowości ($0,113 \mu\text{g}$), co potwierdza tezę, że zaproponowana procedura pozwala na ilościową ocenę odchylenia od liniowości bez naruszania spójności pomiarowej; (iii) spełnione zostało kryterium spójności pomiarowej w łańcuchu odniesionym do wzorca E_2 1 mg, zgodnie z opisem w punkcie 3. Jednocześnie stosunkowo niska wartość R^2 dla modelu kwadratowego wskazuje, że parametr nieliniowości wyznaczony na podstawie równania (3) należy traktować jako wstępne oszacowanie rzędu wielkości efektu, wymagające potwierdzenia na szerszym zbiorze danych pomiarowych, a nie jako ostateczną charakterystykę metrologiczną przyrządu.

5. Wnioski

Przeprowadzona analiza wykazała, że obowiązujące dokumenty normatywne – OIML R111 oraz wytyczna EURAMET cg-18 – nie obejmują swoim zakresem wzorców masy i procedur wzorcowania dla obciążeń poniżej 1 mg, co stanowi istotną lukę metrologiczną w kontekście rosnącego zastosowania ultramikrowag w laboratoriach farmaceutycznych, chemicznych i badaniach nanotechnologicznych.

W ramach pracy wykonano metodą podziału mechanicznego wzorce masy o wartościach nominalnych 0,5 mg i 0,2 mg ze stali AISI 316L oraz opracowano autorską metodykę SLCM, stanowiącą rozszerzenie procedury EURAMET cg-18 (w tym dodatku C dotyczącego liniowości) na zakres submiligramowy. Zaproponowane podejście umożliwia wyznaczenie błędu wskazania, charakterystyki liniowości oraz masy minimalnej ultramikrowagi w zakresie jej rzeczywistego zastosowania roboczego, z zachowaniem spójności pomiarowej poprzez odniesienie do wzorca 1 mg klasy E_2 .

Uzyskane wyniki pomiarowe wskazują, że powtarzalność wskazań rośnie wraz z wartością obciążenia (od $0,07 \mu\text{g}$ w punkcie zerowym do $0,16 \mu\text{g}$ dla 1 mg), a różnice między sekwencją narastającą i malejącą nie przekroczyły $0,1 \mu\text{g}$, co świadczy o braku istotnego wpływu histerezy mechanizmu wagowego w badanym zakresie. Wyznaczony parametr definiowany jako maksymalna wartość $|\Delta L(m)|$ w punktach wzorcowania ($0,113 \mu\text{g}$ w punkcie 0,2 mg) pozostaje tego samego rzędu wielkości co pozostałe składniki niepewności,

co potwierdza zasadność uwzględniania go w budżecie niepewności dla tego zakresu.

Najistotniejszym praktycznym wnioskiem płynącym z opracowanego budżetu niepewności jest to, że rozszerzona niepewność wzorców submiligramowych (ok. $\pm 1,50 \mu\text{g}$, $k = 2$) jest zdominowana przez niepewność wzorca odniesienia 1 mg, a nie przez rozdzielczość czy powtarzalność samej ultramikrowagi. Wynik ten ma istotne znaczenie dla laboratoriów deklarujących zdolności pomiarowe (CMC) w zakresie poniżej 1 mg – sugeruje, że dalsza poprawa dokładności wzorcowania ultramikrowag wymaga przede wszystkim redukcji niepewności wzorców pośrednich 1 mg, a nie samego przyrządu.

Kierunkiem dalszych prac powinno być rozszerzenie badań o większą liczbę wzorców submiligramowych oraz różnych modeli ultramikrowag, przeprowadzenie porównania międzylaboratoryjnego w celu potwierdzenia powtarzalności metody między ośrodkami, a także eksperymentalne wyznaczenie składowych dryftu, wyporu powietrza i wpływów środowiskowych, obecnie przyjętych jako oszacowania typu B. Zaproponowana metodyka SLCM może stanowić punkt wyjścia do opracowania przyszłej wytycznej lub suplementu do EURAMET cg-18 dedykowanego wzorcowaniu ultramikrowag w zakresie submiligramowym.

Bibliografia

1. Madec T., Mann G., Meury P.A., Rabault T., *Micro-mass standards to calibrate the sensitivity of mass comparators*, "Metrologia", Vol. 44, No. 5, 2007, 266–274, DOI: 10.1088/0026-1394/44/5/002.
2. Madec T., Mann G., Meury P.A., *Extension of dissemination of mass unit between 1 mg and 100 μg* , "Revue Française de métrologie", Vol. 27, No. 3, 2011, 29–38, DOI: 10.1051/rfm/2011011.
3. Ota Y., Ueki M., Kuramoto N., *Evaluation of an automated mass comparator performance for mass calibration of sub-milligram weights*, "Measurement", Vol. 17, 2021, DOI: 10.1016/j.measurement.2020.108841.
4. Solecki M., Szumiata T., Rucki M., *A novel automatic mass comparator with a resolution of 10 ng for calibration of masses below 2 mg*, "Precision Engineering", Vol. 72, 2021, 576–582, DOI: 10.1016/j.precisioneng.2021.07.006.
5. Konrad J., Rothleitner Ch., Vasilyan S., Rogge N., Behr R., Götz M., Kruskopf M., Fröhlich T., *Small mass value realization equivalent to accuracy class E1 using the Planck-Balance at PTB*, "Metrologia", Vol. 62, No. 2, 2025, DOI: 10.1088/1681-7575/adc581.
6. Davidson S., Valcu A., Medina N., Zuda J., Snopko L., Kolozinska I., *Supplementary comparison of 500 microgram, 200 microgram, 100 microgram and 50 microgram weights – EURAMET.M.M-S9*, "Metrologia", Vol. 54, No. 1A, 2017, DOI: 10.1088/0026-1394/54/1A/07023.
7. Fritsch K., *EURAMET cg-18 – state-of-the-art calibration guideline for non-automatic weighing instruments*, "Acta IMEKO", Vol. 8, No. 3, 2019, 10–18, DOI: 10.21014/acta_imeko.v8i3.655.
8. Olcum S., Cermak N., Wasserman S.C., Christine K.S., Atsumi H., Payer K.R., Shen W., Lee J., Belcher A.M., Bhatia S.N., Manalis S.R., *Weighing nanoparticles in solution at the attogram scale*, "Proceedings of the National Academy of Sciences", Vol. 111, No. 4, 2014, 1310–1315, DOI: 10.1073/pnas.1318602111.
9. Robinson I.A., Schlamming S., *The watt or Kibble balance: a technique for implementing the new SI definition of the unit of mass*, "Metrologia", Vol. 53, No. 5, 2016, A46–A74, DOI: 10.1088/0026-1394/53/5/A46.
10. Shaw G.A., Stirling J., Kramar J.A., Moses A., Abbott P., Steiner R., Koffman A., Pratt J.R., Kubarych Z.J., *Milligram mass metrology using an electrostatic force balance*, "Metrologia", Vol. 53, No. 5, 2016, A86–A94, DOI: 10.1088/0026-1394/53/5/A86.
11. Ren X.P., Wang J., Dong L., Wilson O., *Dissemination of Micro-Gram Weights from 500 μg to 50 μg Based on Automatic Mass Measuring System*, "Key Engineering Materials", Vol. 645–646, 2015, 693–697, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.645-646.693.
12. Muselík J., Franc A., Doležel P., Goněk R., Krondlová A., Lukášová I., *Influence of process parameters on content uniformity of a low dose active pharmaceutical ingredient in a tablet formulation according to GMP*, "Acta Pharmaceutica", Vol. 64, No. 3, 2014, 355–367, DOI: 10.2478/acph-2014-0022.
13. Marangoni R.R., Rahneberg I., Hilbrunner F., Theska R., Fröhlich T., *Analysis of weighing cells based on the principle of electromagnetic force compensation*, "Measurement Science and Technology", Vol. 28, No. 7, 2017, DOI: 10.1088/1361-6501/aa6bcd.
14. Eltawil A.A., Desoky A.S., Gelany S.A., *Performance evaluation of weighing instruments: A comparative study of different calibration sequences*, "Journal of Measurement Science and Applications", Vol. 4, No. 1, 2024, 2–14, DOI: 10.21608/JMSA.2024.360341.
15. Picard A., Davis R.S., Gläser M., Fujii K., *Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007)*, "Metrologia", Vol. 45, No. 2, 2008, 149–155, DOI: 10.1088/0026-1394/45/2/004.
16. Roca-Gómez G., Ospino-López U., Pedraza-Yepes C.A., Higuera-Cobos O.F., Hernández-Vásquez J.D., *Uncertainty analysis of a non-automatic weighing instrument from calibration data on scales according to the SIM guide*, "Data in Brief", Vol. 32, 2020, DOI: 10.1016/j.dib.2020.106436.

Inne źródła

- A1. OIML R 111-1, *Weights of classes E_1 to M_3 – Part 1: Metrological and technical requirements*, BIML, Paris, 2004.
- A2. EURAMET cg-18 v.04, *Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments*, EURAMET, 11/2015.
- A3. EA-4/02 M:2022, *Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration*, European Accreditation, 2022.

Calibration of Ultra Microbalances in the Submilligram Range

Abstract: The paper presents a calibration methodology for electronic ultra microbalances intended for measurements in the load range below 1 mg, which is not covered by the requirements of the OIML R111 document or the EURAMET cg-18 guideline, resulting in a significant gap in ensuring measurement traceability for sub-milligram measurements. Mass standards with nominal values of 0.5 mg and 0.2 mg were produced from AISI 316L steel using the mechanical subdivision method, and an original Sub-Milligram Linearity Calibration Method was proposed, extending the EURAMET cg-18 procedure — including its Appendix C on linearity — to the range below 1 mg. Calibration was performed using the substitution method against a 1 mg reference standard on a Mettler Toledo ultra microbalance, in two loading sequences (ascending and descending), with no significant effect of hysteresis found. The maximum value of $|\Delta L(m)|$ at the calibration points was determined (0.113 μg for the 0.2 mg point), and an uncertainty budget compliant with EURAMET cg-18 was developed, taking into account instrument resolution, repeatability, the uncertainty of the reference standard, and environmental influences. It was shown that the expanded uncertainty of the sub-milligram standards (approx. $\pm 1.50 \mu\text{g}$, $k = 2$) is dominated by the uncertainty of the intermediate 1 mg standard rather than by the indicating instrument itself. The proposed methodology may serve as a basis for developing future guidelines for calibrating ultra microbalances below 1 mg.

Keywords: ultra microbalance, mass standard, calibration, non-normative range, measurement uncertainty, measurement traceability

mgr Andrzej Hantz

andrzej.hantz@gum.gov.pl
ORCID: 0000-0003-0954-9203

W latach 2004–2017 był związany z przemysłem, gdzie pełnił funkcję kierownicze na różnych szczeblach, jednocześnie wykonując zadania pomiarowo-badawcze. W 2007 r. przygotował i przeprowadził przez proces akredytacji pierwsze w Polsce laboratorium wzorujące w zakresie pipet tłokowych, a w 2016 r. pierwsze w Polsce laboratorium wzorujące w zakresie wzorców masy i odważników najwyższej klasy dokładności E1. Od 2017 r. związany z Głównym Urzędem Miar, gdzie w latach 2017–2019 pełnił funkcję dyrektora generalnego, następnie do 2021 r. kierował Samodzielnym Laboratorium Masy, a obecnie pełni funkcję dyrektora Zakładu Mechaniki i Akustyki. Jest autorem lub współautorem wielu artykułów i publikacji z obszaru metrologii i systemów zarządzania, publikowanych w czasopiśmie i prezentowanych na konferencjach w kraju i za granicą. Specjalizuje się w zakresie metrologii pomiarów masy, organizacji nadzoru nad wyposażeniem pomiarowym oraz systemów zarządzania. Jest certyfikowanym (IRCA) audytorem wiodącym w zakresie wymagań normy ISO 9001. Prezes Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, główny inicjator powołania w 2012 r. Komisji ds. Metrologii POLLAB.



prof. dr hab. inż. Roman Szewczyk

roman.szewczyk@pw.edu.pl
ORCID: 0000-0002-1214-1009

Wieloletni pracownik Sieci Badawczej ŁUKASIEWICZ – Przemysłowego Instytutu Automatyki i Pomiarów PIAP. Specjalizuje się w optymalizacji stochastycznej, regresji symbolicznej i sztucznych sieciach neuronowych dla modeli regresyjnych. Członek Rady Metrologii powołanej przez Ministra Rozwoju i Technologii (2022–2027). Członek (2015–2023) i Zastępca Przewodniczącego (2015–2018) 14. Zespołu Roboczego ds. Sensorów (w tym Biosensorów) i Inteligentnych Sieci Sensorowych w Ministerstwie Gospodarki w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój. Przewodniczący 2. Zespołu Roboczego ds. Cyfrowego Wsparcia Przemysłu w Zespole ds. Transformacji Przemysłowej w Ministerstwie Rozwoju (2016–2017). Koordynator projektu badawczego „Personalizowany system cyberfizyczny do rozproszonego monitoringu i sterowania w rolnictwie” realizowanego we współpracy bilateralnej z Izraelem (2018).

