

Utjecaj parametara na točnost određivanja gustoće praška piknometrom

Krznar, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:655892>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Krznar

Završni rad

Zagreb, rujan, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Ivona Krznar

Predala je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Krznar

Utjecaj parametara na točnost određivanja gustoće prašaka piknometrom

Završni rad

Mentor: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, rujan, 2024.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bilo je simulirati piknometrijsko određivanje gustoće uzoraka uz mjerne pogreške vaganja. Obradom simuliranih podataka određivala se gustoća za zadane uzorke (smola, staklo i titanij) koja se zatim uspoređivala s poznatom stvarnom gustoćom kako bi se na kraju utvrdio utjecaj različitih parametara na ukupnu pogrešku određivanja gustoće. Svi podaci obrađivali su se u programu Excel, a sam račun bio je podijeljen na tri dijela. U prvom dijelu pratio se utjecaj gustoće uzorka, zatim se u drugom dijelu pratio utjecaj gustoće mjerne tekućine i na kraju se pratio utjecaj omjera volumena uzorka i piknometra. Za svaki dio računala se relativna i apsolutna pogreška te su krajnji podaci prikazani tablično i grafički kako bi rezultati bili pregledniji. Iz vrijednosti pogrešaka moglo se najbolje vidjeti kod kojeg uzorka i kod koje mjerne tekućine dolazi do najvećih odstupanja. Na kraju, ono što se može vidjeti jest to da se najveće odstupanje uvijek javljalo kod uzorka titanija, neovisno o parametrima koji su se mijenjali. Testiranjem podataka, može se zaključiti da će podaci dobiveni korištenjem metode piknometra, u većini slučajeva dati rezultate vrlo bliske teorijskim vrijednostima, što tu metodu čini vrlo korisnom. Pritom treba nastojati koristiti mjernu tekućinu čija je gustoća bliska onoj određivane tvari, a pogreška se smanjuje povećanjem količine uzorka u piknometru.

KLJUČNE RIJEČI: gustoća, piknometar, pogreška, simulacija podataka

Parameters influencing the accuracy pycnometer determination of powder density

SUMMARY

The purpose of this work was to simulate the pycnometric density determination of samples with weighing measurement errors. By processing simulated data, the density of given samples (resin, glass, and titanium) was determined and compared with the known actual density to assess the impact of different parameters on the overall error in density determination. All data were processed in Excel, and the calculation was divided into three parts. In the first part, the influence of the sample's density was monitored, then in the second part, the impact of the measuring liquid's density was observed, and finally, the effect of the volume ratio between the sample and the pycnometer was analyzed. For each section, relative and absolute errors were calculated, and the final data were presented in tables and graphs to make results clearer. From the error values, it was possible to observe which sample and which measuring liquid caused the largest deviations. In conclusion, the largest deviation always occurred with the titanium sample, regardless of the changed parameters. Testing the data shows that the results obtained using the pycnometer method for determining the sample density will, in most cases, yield values very close to the theoretical ones, making this method highly useful. It is advisable to use a measuring liquid whose density is close to that of the substance being measured, and the error decreases with an increase in the amount of sample in the pycnometer.

KEYWORDS: data simulation, density, error, pycnometer

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD	2
2.1. Gustoća	2
2.1.1. Gustoća tekućina	2
2.1.2. Metode određivanja gustoće	3
2.2. Piknometar	3
2.2.1. Postupak određivanja gustoće piknometrom	4
2.3. Moguće eksperimentalne pogreške kod određivanja gustoće	4
2.4. Račun pogreške	5
3. EKSPERIMENTALNI DIO	8
4. REZULTATI I RASPRAVA	9
4.1. Utjecaj gustoće uzorka i tekućine	9
4.2. Utjecaj volumena piknometra	15
4.3. Utjecaj omjera volumena uzorka i piknometra	16
4.4. Račun pogreške kod određivanja gustoće metodom piknometra	19
5. ZAKLJUČAK	20
6. LITERATURA	21

1. UVOD

Gustoća, ρ , jedno je od bitnijih svojstava, odnosno karakteristika tvari. Ovisi o temperaturi, a kako bi se mogla izračunati bitno je poznavati i volumen i masu tvari. Postoji nekoliko načina određivanja gustoće, a u ovom radu fokus je bio na određivanju gustoće metodom piknometra. Određivanje gustoće tvari, odnosno njezino mjerenje može se smatrati alatom za praćenje sinteze kemijskih tvari ili sekvenci procesa, a isto tako može otkriti učinkovitost obrade, utvrditi sastav ili poslužiti za karakterizaciju produkata [1].

Piknometar je vrsta staklenog laboratorijskog posuđa koja se koristi u svrhu mjerenja gustoće tekućine te gustoće krutina uz korištenje mjerne tekućine. Gustoća određena helijskim piknometrom trenutno je najbliža aproksimaciji stvarne gustoće, koja se računa iz molekulske mase i kristalne rešetke tvari. Iako se helijski piknometar smatra vrlo preciznom metodom određivanja gustoće, njegova upotreba ograničena je zbog nepoznate inherentne točnosti metode. Visoka preciznost ove metode ovisi najviše o uvjetima mjerenja, ali čak i u optimiziranim uvjetima pogreške u mjerenju su prisutne i potrebna je detaljnija analiza kako bi se mogla procijeniti valjanost mjerenja [2].

Prilikom mjerenja gustoće, postoji mogućnost pogreške. Mogući izvori pogrešaka kod mjerenja gustoće su sljedeći: pogreške uzrokovanja, pogreške u težini (mjerenje mase uzorka), temperaturne varijacije, instrumentalne pogreške, pogreške u volumenu, kontaminacija uzorka i slično. Bitno je te pogreške identificirati i minimizirati kako bi se postigle što preciznije i točnije vrijednosti [3].

Cilj ovog rada bilo je simulirati piknometrijsko određivanje gustoće uzoraka uz mjerne pogreške vaganja. Obradom simuliranih podataka određivala se gustoća uzorka, usporedila s poznatom stvarnom gustoćom te se utvrđivao utjecaj različitih parametara na ukupnu pogrešku određivanja gustoće. Podaci su se obrađivali u programu Excel, odnosno radilo se o simulaciji mjerenja, a kako bi se otkrile moguće pogreške, mijenjale su se određene vrijednosti kod zadanih podataka. Pratio se utjecaj gustoće uzorka, utjecaj gustoće mjerne tekućine te utjecaj omjera volumena uzorka i piknometra na konačnu vrijednost gustoće.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Gustoća

Gustoća, ρ , kao fizikalna veličina jedna je od osnovnih karakteristika tvari. Definira se kao omjer mase tvari, m i volumena, V pri određenoj temperaturi i tlaku:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Mjerna jedinica kojom se opisuje, prema međunarodnom sustavu jedinica, jest kg/m^3 , a često se koristi i g/cm^3 . Poznavanje temperature pri kojoj se gustoća određuje vrlo je bitno, jer općenito gustoća pada povišenjem temperature, a sniženjem temperature gustoća raste. Iz izraza (1), može se primijetiti da je za određivanje gustoće određene tvari bitno poznavanje volumena i mase te tvari. Masu tvari moguće je vrlo jednostavno odrediti vaganjem, dok je određivanje volumena ipak nešto složenije i ne tako jednostavno. Volumen pravilnih, geometrijskih tijela, moguće je odrediti mjerenjem dimenzija, a u slučaju geometrijski nepravilnih tijela, koristi se sila uzgona za određivanje volumena. Sila uzgona koja djeluje na tijelo koje je uronjeno u tekućinu ovisi o samoj gustoći tekućine, pa onda to svojstvo koristimo ili za određivanje volumena uronjenog tijela ili za određivanje gustoće tekućine, ovisno koja veličina je unaprijed poznata [4]. Ono što je isto bitno kod određivanja volumena jest oblik u kojem se nalazi promatrani uzorak. S obzirom na to da postoje različite metode kojima se volumen može odrediti, posljedično se razlikuju i različiti tipovi gustoće: apsolutna gustoća praha, prividna gustoća praha, prividna gustoće čestica, nasipna gustoća, efektivna gustoća čestica, gustoća ovojnice, skeletna gustoća, teorijska gustoća i prava gustoća [5].

2.1.1. Gustoća tekućina

Gustoća tekućine jedno je od najvažnijih parametara koje je potrebno poznavati, jer je usko povezana s različitim fizikalnim svojstvima, kao što su površinska napetost, viskoznost i koeficijent toplinskog širenja. Samo poznavanje gustoće tekućina može nam pomoći u razumijevanju prirode tekućine, odnosno poznavanje gustoće može nam dati uvid u pakiranje atoma, raspodjelu parova atoma te fazne prijelaze. Gustoća tekućine u velikoj mjeri ovisi o temperaturi pri kojoj se određuje, pa je temperatura jedan od bitnijih parametara kojeg je potrebno odrediti kako bi se dobili što točniji i precizniji rezultati [6].

2.1.2. Metode određivanja gustoće

Postupak kojim se određuje gustoća istraživanog materijala podrazumijeva određivanje njegove mase i volumena. Masa se vrlo precizno može odrediti vaganjem na analitičkoj vagi, dok je određivanje volumena ipak malo kompleksnije i zahtjevnije. S obzirom na to, postoje i razne metode određivanja gustoće koje se mogu koristiti: metoda piknometra, hidrostatičko vaganje (metoda pomaka), metoda ovjesa (uzgona), stupac s gradijentom gustoće i vibracijska gustoća pakiranja. Postoji još mnogo metoda, no navedene metode su i najčešće korištene. Neke od navedenih metoda dalje se istražuju i nadograđuju kako bi se mogli dobiti što točniji i precizniji rezultati, a mnogo novih metoda se još testira i uspoređuje s već poznatim metodama [5].

2.2. Piknometar

Piknometar je vrsta staklenog laboratorijskog posuđa u obliku bočice, točno određenog volumena, sa staklenim brušenim čepom. Kroz sredinu čepa prolazi vrlo tanka kapilara kroz koju može proći višak tekućine. Piknometar služi za određivanje gustoće tekućina uspoređivanjem masa jednakih volumena ispitivane tekućine i vode čija je gustoća poznata, no može se koristiti i za određivanje gustoće uzoraka koji su u obliku prašaka [7]. Općenito, ručni piknometri u obliku staklenog posuđa, koriste se za određivanje gustoće uzorka tako da se napune ispitivanom tvari te nakon toga važu. Za određivanje gustoće čvrstih uzoraka, u piknometar se stavlja određena količina suhog i prethodno izvaganog uzorka i ostatak prostora se nadopuni tekućinom poznate gustoće [5]. Volumen tekućine izračuna se iz njezine mase, dok se volumen piknometra odredi punjenjem praznog piknometra tom istom tekućinom. Iz razlike volumena piknometra i volumena tekućine može se izračunati volumen čvrstog uzorka. Piknometar također omogućuje određivanje volumena šupljina u krutini, ako se mogu u potpunosti popuniti mjernom tekućinom. Plinski piknometar, odnosno još preciznije helijski piknometar, danas je jedna od najkorištenijih i najpreciznijih metoda koje se koriste za određivanje gustoće. Razlog tome jest taj što helij ima mogućnost prodiranja u najmanje pore i pukotine, a posljedično se time omogućuje i približavanje stvarnom volumenu, što tu metodu čini i najpreciznijom [2]. Stoga je za praškaste uzroke idealan upravo helijski piknometar. Uzorci u obliku praška su danas sve prisutniji kako u kemijskoj tako i u prehrambenoj industriji i mnoga istraživanja rade se upravo s njima zbog njihove jako velike specifične površine. Prašci se mogu definirati kao dvofazni disperzni sustavi, čiju disperznu fazu čine čvrste čestice, a disperzno sredstvo je plin, odnosno zrak. Prašci se sastoje od jako puno sitnih čestica, odnosno čestica različitih veličina pa je upravo to razlog zbog kojeg se za takve uzorke koristi piknometar na bazi helija jer će helij moći prodrijeti u najmanje pore i pukotine [8].

2.2.1. Postupak određivanja gustoće piknometrom

Prvo što je potrebno jest odabrati reprezentativan uzorak materijala kojem želimo odrediti gustoću. Uz reprezentativan uzorak, također je bitno odabrati odgovarajuću mjernu tekućinu čija nam je gustoća unaprijed poznata. Prilikom odabira mjerne tekućine treba uzeti u obzir da materijal mora biti netopiv u njoj. Isto tako mjerna tekućina treba imati dobra svojstva kvašenja i nisku stopu isparavanja pod vakuumom. Prilikom određivanja gustoće, bitno je uzeti u obzir i temperaturu jer ona utječe na gustoću mjerne tekućine, ali i na gustoću ispitivanog uzorka. Piknometar je najčešće volumena od 25 mL ili 50 mL, a sastoji se od čepa i lagano prijanjajućeg poklopca. Ono što se još od aparature koristi jest vakuumski eksikator, vakuumska pumpa te vodena kupelj. Prije samog mjerenje, piknometar je potrebno temeljito oprati i osušiti, isto kao i čep te poklopac. Osušeni piknometar važe se na analitičkoj vagi s preciznošću od 0,1 mg. Uzorak koji je prethodno izvagan, isto tako na analitičkoj vagi s preciznošću od 0,1 mg, stavlja se u piknometar, nakon čega se piknometar zajedno s uzorkom ponovno važe. Takav piknometar s uzorkom nadopunjuje se s vodom, odnosno s mjernom tekućinom do oznake. Bitno je mjernu tekućinu dodavati polako, kako bi se uzorak stigao dobro natopiti, a zatim se krpom obriše sav višak vode s vanjskih stijenki piknometra. Piknometar koji sada sadrži mjernu tekućinu i ispitivani uzorak se ponovno važe. Konačno, piknometar se isprazni, temeljito ispere i osuši, a zatim se do oznake nadopuni mjernom tekućinom i izvaže. Isto tako, bitno je pratiti i odrediti temperaturu mjerne tekućine tijekom određivanja korištenjem termometra s preciznošću od 0,1 °C [9].

2.3. Moguće eksperimentalne pogreške kod određivanja gustoće

Prilikom provođenja eksperimenta uvijek postoji mogućnost nastanka pogreške. Pogreška je razlika između stvarne i računski ili eksperimentalno određene vrijednosti neke fizičke veličine. Eksperimentalna pogreška može se javiti kao posljedica nesavršene izvedbe instrumenta koji se koristi za mjerenje [10]. Upravo zbog mogućnosti pojave pogreške, potrebno je u konačan rezultat mjerenja uključiti procjenu pogreške koja se može izraziti kao apsolutna, djelomična ili relativna pogreška. Apsolutna pogreška je razlika između dobivene vrijednosti i stvarne, odnosno teorijske vrijednosti. Izražava se u mjernim jedinicama u kojima i mjerimo, a također se koristi da se izrazi netočnost [11]. S druge strane, relativna pogreška je odnos apsolutne pogreške i prave, odnosno teorijske vrijednosti, a izražava se u postocima [12]. Također je bitno razlikovati pojmove preciznosti i točnosti. Preciznost predstavlja mjeru kojom se opisuje ponovljivost i razlučivost mjerenja, a točnost opisuje koliko je izmjerena vrijednost bliska teorijskoj vrijednosti. Postoji nekoliko različitih vrsta pogrešaka koje je bitno razlikovati, a to su: sustavna pogreška, slučajna pogreška i gruba (ljudska) pogreška [13].

Sustavna pogreška

Sustavna pogreška je pogreška koja se ne mijenja pri ponavljanju mjerenja [14]. Javlja se kao posljedica nepreciznog mjerenja, odnosno zbog greške mjernih uređaja, zbog pogrešnog izbora metode ili zbog pogrešnog izvođenja eksperimenta. Takvom pogreškom dobiju se rezultati koji su uvijek netočni, odnosno rezultati uvijek budu znatno veći ili manji od teorijske vrijednosti. Budući da je to rezultat greške mjernog uređaja ili mjerne metode, takve pogreške mogu se predvidjeti i smanjiti mjerenjem s drugim, provjerenim uređajima ili umjeravanjem uređaja [13].

Slučajna pogreška

Slučajna pogreška je odstupanje dobivenog rezultata (mjernog) i aritmetičke sredine beskonačnog broja mjerenja te mjerne veličine u uvjetima ponovljivosti [15]. Slučajna pogreška javlja se uvijek prilikom izvođenja eksperimenta, a ona će uzorkovati čitav niz rezultata koji će nekada biti veći (približno polovica mjerenja), a nekad manji od stvarne vrijednosti. Slučajne pogreške javljaju se kao posljedica nesavršenosti mjernih uređaja i naših osjetila, ali isto tako i nekontroliranih vanjskih utjecaja. Ovisno o tome kolika je slučajna pogreška možemo reći koliko je precizno bilo mjerenje, odnosno što je slučajna pogreška manja, to je mjerenje bilo preciznije. Što je veća preciznost to je i veća sličnost između dobivenih vrijednosti izmjerenih veličina, odnosno imamo manje odstupanje od teorijske vrijednosti. Bitno je naglasiti da iako imamo veliku preciznost mjerenja i dobivenih rezultata, ne mora značiti da je mjerenje bilo i velike točnosti – moglo je doći do sustavne ili do grube pogreške. Dobivene slučajne pogreške moguće je obraditi statističkom analizom [13].

Gruba pogreška

Gruba pogreška posljedica je nepažnje izvođača prilikom izvođenja eksperimenta, pa ih se zbog toga još naziva i ljudskim pogreškama. Može se javiti zbog nepreciznog, odnosno netočnog očitavanja mjernih skala i zbog pogrešnog rukovanja s mjernim uređajem. Budući da se radi o ljudskoj pogrešci, takve je pogreške vrlo lako prepoznati, a samim time i smanjiti. Takva vrsta pogrešaka nije izvor eksperimentalnih pogrešaka, pa ih se odbacuje i ne uzima u obzir prilikom obrade rezultata [4].

2.4. Račun pogreške

Ako određenu veličinu mjerimo nekoliko puta zaredom, a da pri tome ne mijenjamo mjerni instrument i metodu, dobit ćemo niz različitih vrijednosti koje će oscilirati oko određene prosječne vrijednosti bez obzira na preciznost i trud koji pri tome uložimo. Svako mjerenje sa sobom nosi određenu pogrešku čiji uzrok može biti različit, pa tako možemo reći da ni jedno mjerenje neće dati savršene rezultate. Niz različitih vrijednosti, odnosno odstupanje približne vrijednosti neke veličine od njezine prave

vrijednosti može se izraziti apsolutnom i relativnom pogreškom. Isto tako postoje i dva različita načina kojima možemo mjeriti fizikalne veličine. Prvi način je direktnim mjerenjem, a primjer direktno mjerene veličine jest temperatura. Drugi način je indirektno mjerenje, gdje spadaju volumen, površinska napetost i slično, čije se vrijednosti računaju iz direktno mjerenih veličina. S obzirom na ta dva načina mjerenja, postoje i dva načina za izračun pogreške mjerene veličine [4].

Račun pogreške za direktno mjerene veličine

Prvi način vezan je za direktno mjerene veličine. Višestrukim mjerenjem fizikalnih veličina, posljedično dobivamo i niz različitih vrijednosti. U tom nizu bit će vidljivo da će jedno od mjerenja imati najveću, a jedno od mjerenja najmanju vrijednost. Razliku između tih krajnjih vrijednosti nazivamo područje rasipanja mjernih vrijednosti, a krajnji rezultat bit će sličniji teorijskoj vrijednosti što je to područje rasipanja uže, odnosno što se dobivena mjerenja međusobno manje razlikuju. Isto tako u dobivenom nizu, postoji i vrijednost oko koje se nalaze svi rezultati mjerenja, a nazivamo ju srednja vrijednost. U slučaju da su mjerene vrijednosti simetrično raspoređene oko određene vrijednosti, za srednju vrijednost uzima se aritmetička sredina svih mjerenja, a računa se prema sljedećem izrazu:

$$x_S = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2)$$

pri čemu i označava broj provedenih mjerenja. Razlog zašto se koristi aritmetička sredina kao srednja vrijednost jest taj da je suma kvadrata odstupanja pojedinih mjerenja od aritmetičke sredine najmanja. Uz srednju vrijednost potrebno je odrediti i područje rasipanja vrijednosti oko aritmetičke sredine, a za to se koristi maksimalna apsolutna pogreška. Maksimalna apsolutna pogreška je zapravo najveće odstupanje pojedinačnih vrijednosti od aritmetičke sredine svih vrijednosti, bez obzira na predznak, a može se izraziti na sljedeći način:

$$\Delta x = |x_e - x_s|, \quad (3)$$

pri čemu Δx označava maksimalnu apsolutnu pogrešku, a x_e predstavlja ekstremnu vrijednost. Tako dobivenom maksimalnom apsolutnom pogreškom, rezultate mjerenja možemo zapisati u sljedećem obliku:

$$x = x_s \pm \Delta x \quad (4)$$

Može se zaključiti da zapravo maksimalna apsolutna pogreška prikazuje maksimalnu disperziju dobivenih mjernih vrijednosti oko aritmetičke sredine. No, postoji i problem kod apsolutnih pogrešaka jer takve pogreške ne pružaju nikakve informacije o samoj valjanosti mjerenja, pa je uz apsolutnu pogrešku potrebno izračunati i relativnu. Relativna pogreška dobiva se kao omjer maksimalne apsolutne pogreške i aritmetičke sredine, pomoću sljedećeg izraza:

$$(\Delta x)_r = \frac{\Delta x}{x_s} = \left(\frac{\Delta x}{x_s} * 100 \right) \% \quad (5)$$

Relativna pogreška neće imati dimenziju zato što se maksimalna apsolutna pogreška izražava u istim mjernim jedinicama kao i mjerna vrijednost [4].

Račun pogreške za indirektno mjerene veličine

Drugi način vezan je za indirektno mjerene veličine. Vrlo često je potrebno odrediti i indirektno mjerene veličine koje su s direktno mjerenim veličinama povezane matematičkim izrazom. Možda najlakši primjer za shvatiti jest volumen tijela, kojeg određujemo direktnim mjerenjem širine, duljine i visine tijela. Budući da govorimo o izvedenoj veličini, odnosno o funkciji koja je oblika $y = f(x)$, određujemo pogrešku funkcije pomoću pogreške veličine x . Primjer jedne takve relacije je slijedeći:

$$\text{funkcija: } y = A + B \quad (6)$$

$$\text{relativna pogreška: } \frac{\Delta A + \Delta B}{A_s + B_s}, \quad (7)$$

pri čemu su A i B direktno mjerene veličine [4].

Općenito, za indirektno mjerenu veličinu y koja je u funkcija više varijabli A, B, C, D, \dots , apsolutna pogreška može se procijeniti prema [16]:

$$\left| \frac{\partial y}{\partial A} \Delta A \right| + \left| \frac{\partial y}{\partial B} \Delta B \right| + \left| \frac{\partial y}{\partial C} \Delta C \right| + \left| \frac{\partial y}{\partial D} \Delta D \right| \quad (8)$$

Nakon izračuna pogreške, dobiveni rezultati najčešće se prikazuju i grafički. Grafički se prikazuje ovisnost jedne fizikalne veličine o drugoj, a iz takvog prikaza odmah je vidljivo odstupanje pojedinačnih mjerenja od ostalih. Danas se grafovi sve rjeđe crtaju na milimetarskom papiru, no bez obzira da li za crtanje grafova koristimo tu metodu ili programe kao što je Excel bitno je pripaziti na neke stvari. Na koordinatnim osima treba naznačiti što se prikazuje, određenim simbolom ili nazivom te pripadajućim mjernim jedinicama. Skale na koordinatnim osima također su bitne kako bi se na kraju dobio što pregledniji i precizniji graf, ako je s grafa potrebno nešto i očitati. Nakon ucrtavanja točaka, potrebno je te točke i spojiti. Nemoguće je postići da pravac prolazi kroz sve točke na grafu pa je zato potrebno pronaći i ucrtati pravac od kojeg će prikazane točke najmanje odstupati. Ako graf prikazujemo, odnosno crtamo na milimetarskom papiru, prije samog ucrtavanja pravca potrebno je odrediti njegovu jednadžbu. Za dobivanje jednadžbe pravca možemo se koristiti metodom najmanjih kvadrata jer ona postavlja kriterij da zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalno dobivenih točaka od traženog pravca bude minimalan [4].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Podaci koji su korišteni za izračun bili su sljedeći:

- masa uzorka, $m_1 = 1,0000$ g
- masa praznog piknometra, $m_0 = 0,0000$ g
- volumen piknometra = 5,0000 mL
- teorijske gustoće uzoraka: $\rho(\text{smola}) = 1,2000$ g cm⁻³, $\rho(\text{staklo}) = 2,4000$ g cm⁻³, $\rho(\text{titanij}) = 4,8000$ g cm⁻³
- teorijske gustoće mjernih tekućina:
 $\rho(\text{voda}) = 1,0000$ g cm⁻³, $\rho(\text{etanol}) = 0,7900$ g cm⁻³, $\rho(\text{glicerol}) = 1,2600$ g cm⁻³,
 $\rho(1,2\text{-dibromoetan}) = 2,1800$ g cm⁻³, $\rho(\text{bromoform}) = 2,8900$ g cm⁻³

Volumen uzorka računa se prema izrazu:

$$V(\text{uzorka}) = m(\text{uzorka}) / \rho(\text{uzorka}) \quad (9)$$

Volumen tekućine računa se kao razlika volumena piknometra i uzorka:

$$V(\text{tekućine}) = V(\text{piknometra}) - V(\text{uzorka}) \quad (10)$$

Masa tekućine računa se prema izrazu:

$$m(\text{tekućine}) = V(\text{tekućine}) \cdot \rho(\text{tekućine}) \quad (11)$$

Masa piknometra napunjenog samo tekućinom računa se prema sljedećem izrazu:

$$m(\text{tekućine, prazno}) = V(\text{piknometra}) \cdot \rho(\text{tekućine}) \quad (12)$$

Konačno, gustoću uzorka (računsku) dobili smo iz sljedećeg izraza:

$$\rho(\text{uzorka}) = \rho(\text{tekućine}) \cdot ((m_1 - m_0) / (m_3 - m_2 + m_1 - m_0)), \quad (13)$$

gdje je m_0 masa praznog suhog piknometra, m_1 masa piknometra s uzorkom, m_2 masa piknometra s uzorkom i mjernom tekućinom, a m_3 masa piknometra napunjenog samo mjernom tekućinom.

Cijeli račun provodio se u programu Excel te je korištenjem gore navedenih izraza i podataka izračunata gustoća uzorka, uz simuliranje slučajne pogreške od $\pm 0,0001$ g. Isto tako testirao se i utjecaj promjene određenih parametara na dobivenu gustoću uzorka. U prvom dijelu računa, pratio se utjecaj promjene mase uzorka, mase tekućine i mase piknometra samo s tekućinom, na gustoću koja se određivala korištenjem izraza (13), za sve navedene uzorke i mjerne tekućine. U drugom dijelu pratio se utjecaj promjene volumena piknometra i mase uzorka za sve navedene uzorke i mjernu tekućinu vodu. U trećem dijelu pratio se utjecaj promjene volumena uzorka, za sve navedene uzorke i mjernu tekućinu vodu. Za svaki dio izračunate su dobivene pogreške te su napravljeni i grafovi ovisnosti kako bi se još bolje mogla uočiti promjena, odnosno kako bi se bolje moglo uočiti kod kojeg uzorka se javlja najveće odstupanje.

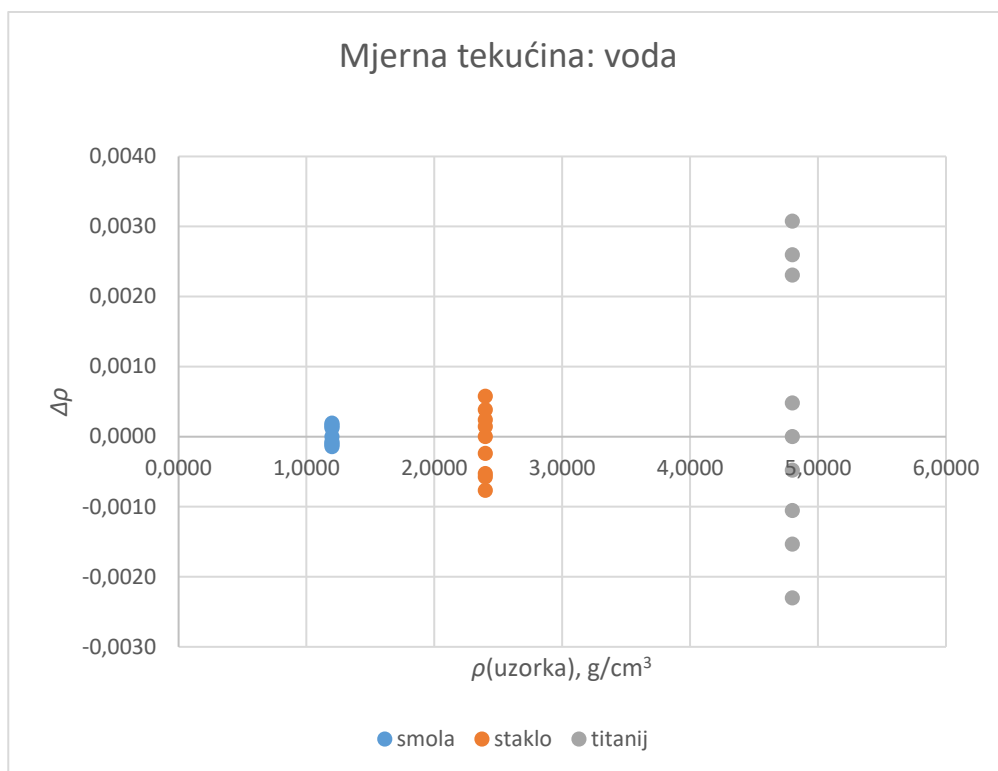
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Utjecaj gustoće uzorka i tekućine

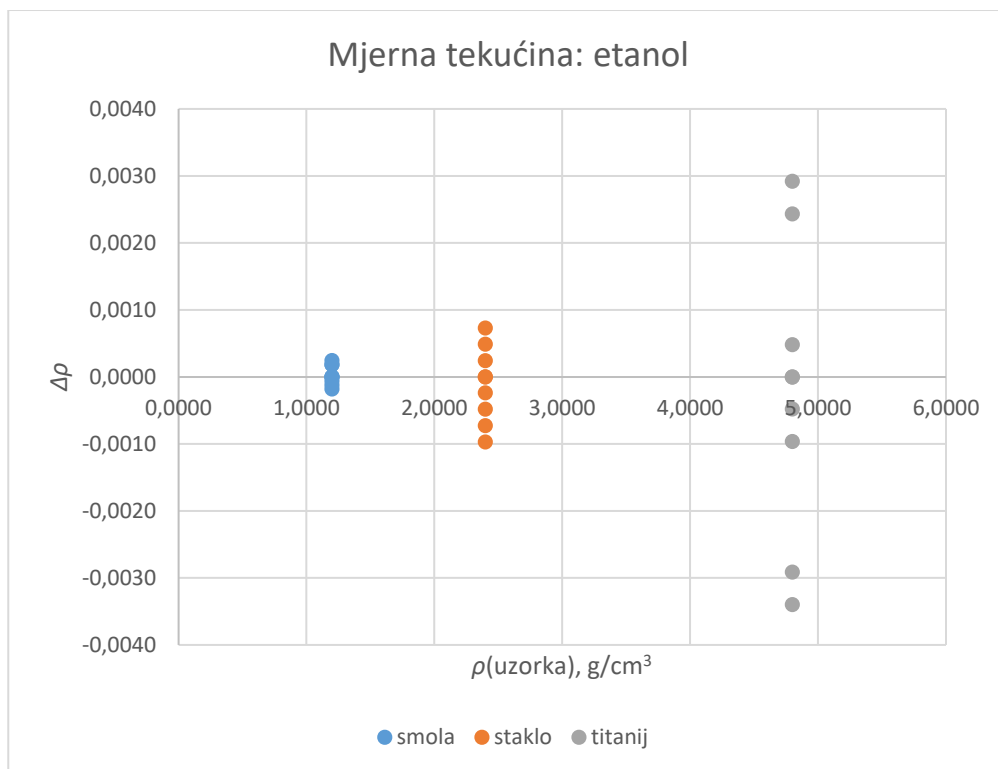
Ovaj račun proveden je za sve navedene uzorke (smola, staklo i titanij) i mjerne tekućine (voda, etanol, glicerol, 1,2-dibromoetan i bromoform). Kako bi se simulirala slučajna mjerna pogreška, za svaki uzorak računato je osam varijanti u kojima se mijenjala masa ($\pm 0,0001$ g) uzorka, masa tekućine te masa piknometra samo s tekućinom. Iz navedenih računa dobili smo krajnji podatak, odnosno vrijednost gustoće uzorka. Kako bismo mogli uočiti najveće odstupanje dobivene vrijednosti gustoće uzorka od teorijskih vrijednosti gustoće, izračunali smo apsolutnu pogrešku $\Delta\rho$ prema slijedećem izrazu:

$$\Delta\rho = \rho(\text{izračunato}) - \rho(\text{teoretski}), \quad (14)$$

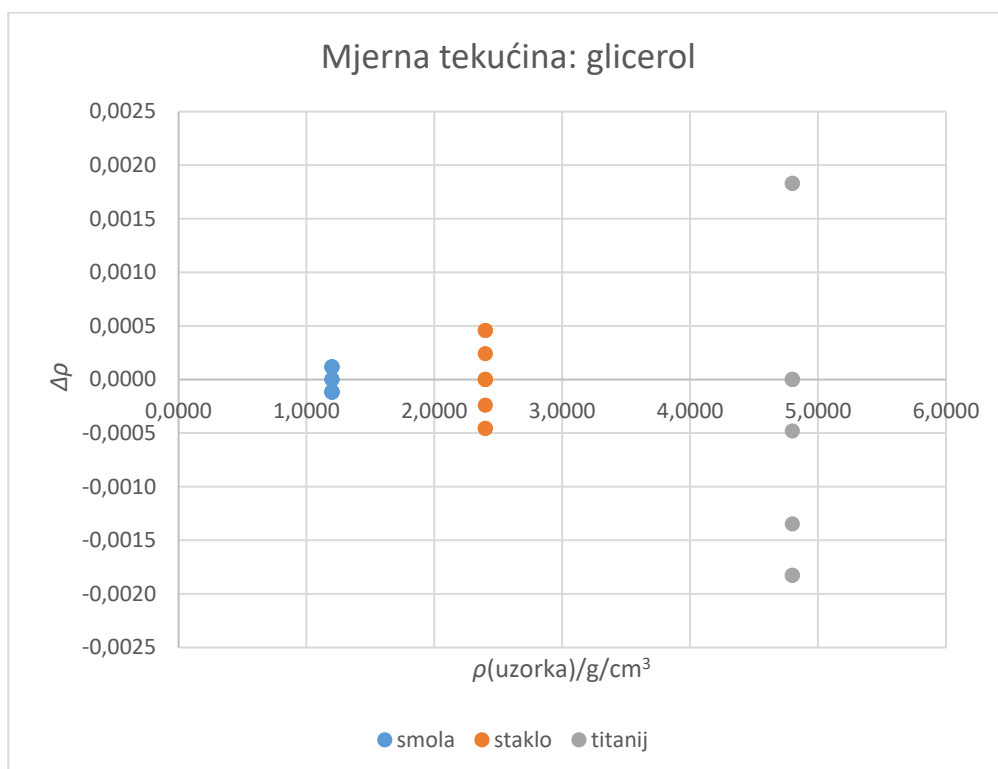
i iz toga dobili grafički prikaz ovisnosti $\Delta\rho$ o $\rho(\text{uzorka})$ za sve navedene uzorke i mjerne tekućine.



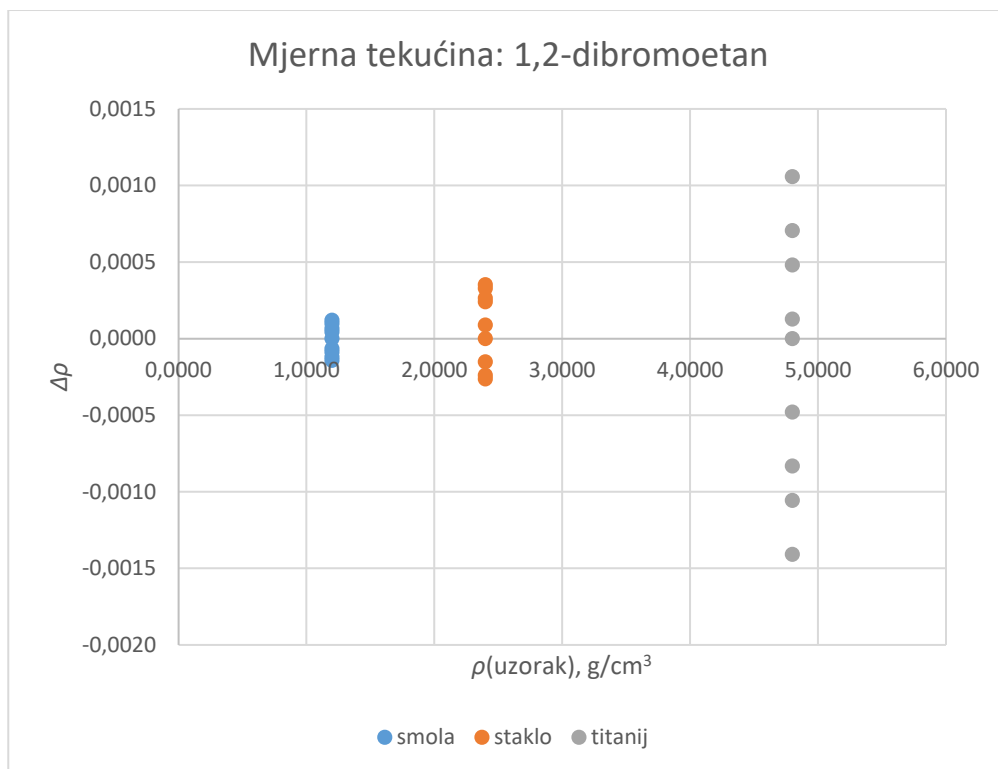
Slika 1. Ovisnost apsolutne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka za mjernu tekućinu vodu.



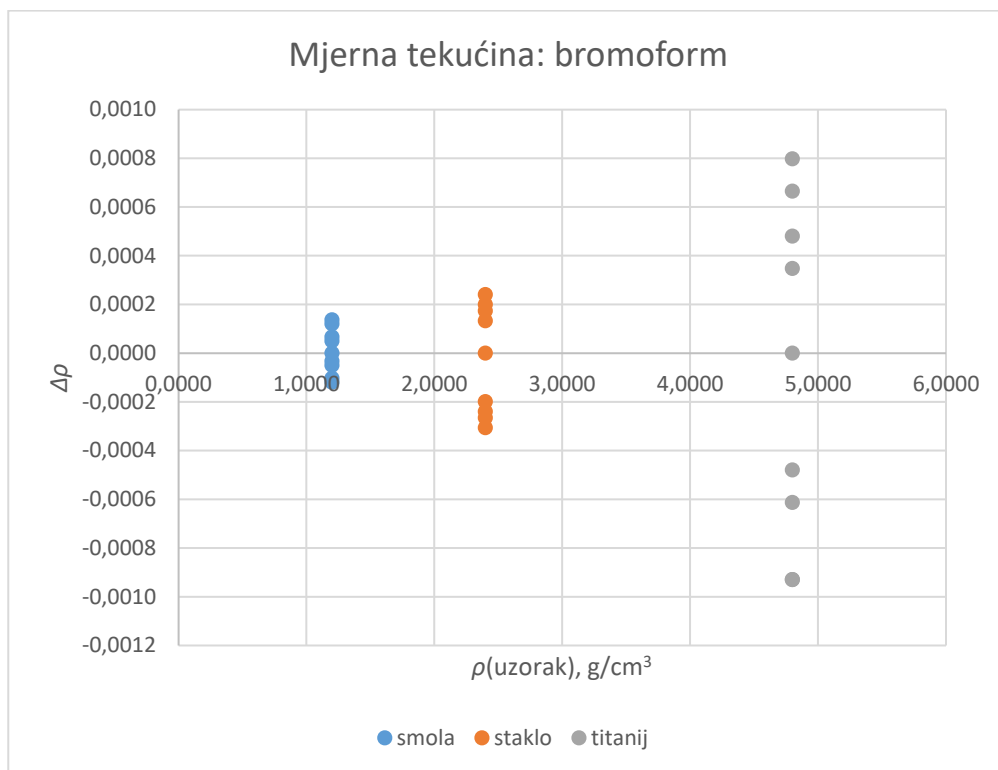
Slika 2. Ovisnost apsolutne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka za mjernu tekućinu etanol.



Slika 3. Ovisnost apsolutne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka za mjernu tekućinu glicerol.



Slika 4. Ovisnost apsolutne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka za mjernu tekućinu 1,2-dibromoetan.



Slika 5. Ovisnost apsolutne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka za mjernu tekućinu bromoform.

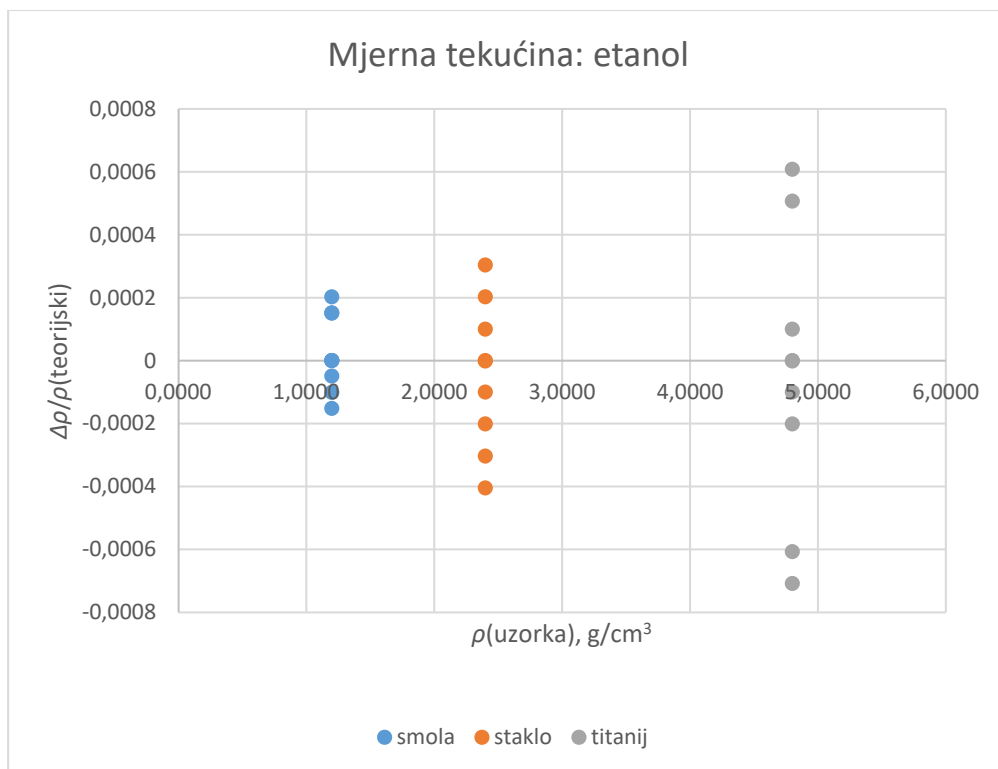
Slike 1. - 5. Prikazuju grafičku ovisnost $\Delta\rho$ o ρ (uzorka) dobivenu iz izraza (14). Uspoređivanjem grafova mogu se primijetiti određeni trendovi. Uspoređujući svaki uzorak zasebno prilikom promjene mjerne tekućine može se primijetiti da su dobiveni rezultati za uzorak smole približno jednaki. Isto tako razlika između teorijske vrijednosti gustoće i računski dobivene vrijednosti gustoće je vrlo mala i ne mijenja se značajno ni s promjenom mase uzorka, mase tekućine i mase piknometra samo s tekućinom, ni s promjenom mjerne tekućine. Nadalje, malo veća odstupanja prisutna su kod uzorka stakla, no opet nema značajnijih odstupanja između teorijske vrijednosti gustoće i računski dobivene vrijednosti gustoće. Najveća razlika i odstupanje dobiveno je za uzorak titanija. Razlike su značajnije prilikom promjena mase uzorka, mase tekućine i mase piknometra samo s tekućinom, ali isto tako i s promjenom mjerne tekućine. Najveće odstupanje koje se može primijetiti vidi se na Slici 2. za uzorak titanij i mjernu tekućinu etanol. Iz toga se može zaključiti da je pogreška kod određivanja to veća što je veća razlika u gustoći između uzorka i mjerne tekućine, s obzirom na to da titanij ima najveću gustoću od svih uzorka, a etanol ima najmanju gustoću od svih mjernih tekućina

Uz to izračunata je i relativna pogreška, prema slijedećem izrazu:

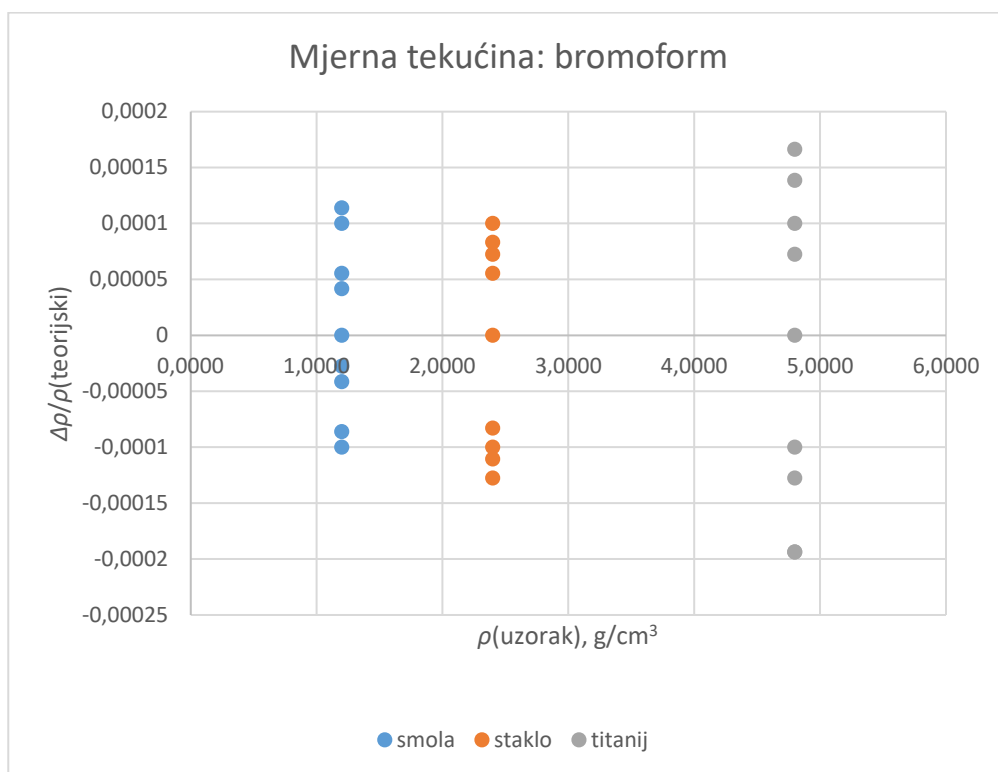
$$\Delta\rho / \Delta\rho(\text{teorijski}) \quad (15).$$

Korištenjem izraza (15) dobivene su vrijednosti relativne pogreške za svaki uzorak (smola, staklo i titanij) i mjerne tekućine (voda, etanol, glicerol, 1,2-dibromoetan i bromoform). Iz tih vrijednosti dobivena je grafička ovisnost relativne pogreške o teorijskoj vrijednosti gustoće, kako je prikazano za slučaj etanola i bromoforma na slikama 6. i 7.

Prethodno primijećeni trendovi, ponovili su se i u ovom slučaju. Radi lakše usporedbe u Tablici 1. dane su maksimalne vrijednosti relativne pogreške za sve uzorke i sve mjerne tekućine, a usporedba je grafički prikazana na Slici 8. Za uzorak smole dobivene su vrlo bliske vrijednosti relativne pogreške prilikom promjene mjerne tekućine, a najmanja je bila za mjeru tekućinu glicerol, čija gustoće od $1,2600 \text{ g cm}^{-3}$ je najbližnja gustoći smole od $1,2000 \text{ g cm}^{-3}$. I za staklo i za titanij pogreška opada s porastom gustoće mjerne tekućine, tj. kako se smanjuje razlika gustoća uzorka i mjerne tekućine. Pri tom je pogreška veća za titanij, koji ima dvostruko veću gustoću od stakla. Za sve uzorke relativna pogreška je najveća kod korištenja etanola kao mjerne tekućine.



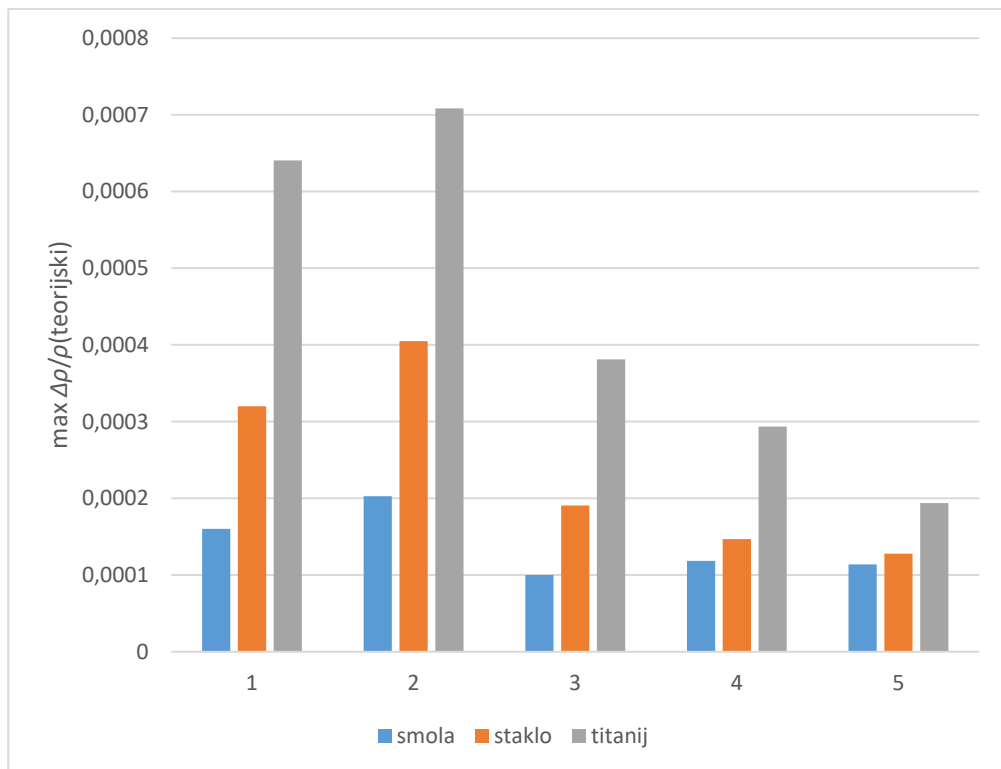
Slika 6. Ovisnost relativne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka uz mjernu tekućinu etanol.



Slika 7. Ovisnost relativne pogreške određivanja gustoće o gustoći uzorka uz mjernu tekućinu bromoform.

Tablica 1. Prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške za svaki uzorak i mjernu tekućinu.

max $\Delta\rho/\rho$ (teorijski)	smola	staklo	titanij
voda	0,00016003	0,00031990	0,00064041
etanol	0,00020257	0,00040490	0,00070836
glicerol	0,00010000	0,00019051	0,00038110
1,2-dibromoetan	0,00011835	0,00014681	0,00029349
bromoform	0,00011384	0,00012768	0,00019373



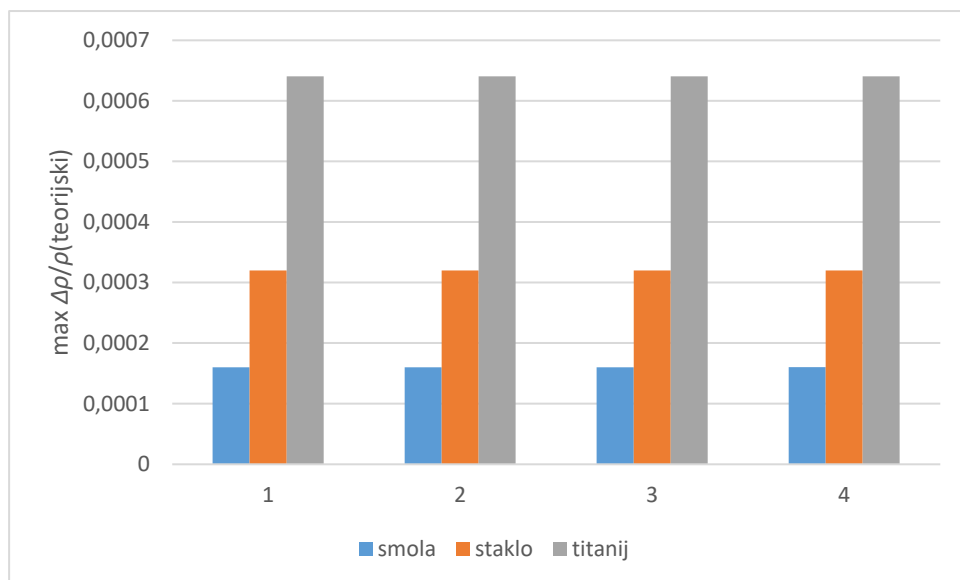
Slika 8. Grafički prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške za svaki uzorak i mjernu tekućinu: 1 = voda, 2 = etanol, 3 = glicerol, 4 = 1,2-dibromoetan, 5 = bromoform.

4.2. Utjecaj volumena piknometra

U sljedećem koraku, gustoća se računala na jednak način, ali se mijenjao volumen piknometra koji je u prethodnom koraku bio fiksiran i iznosio je 5,0000 mL. U ovom koraku računato je za volumene piknometra od 10,0000, 25,0000 i 50,0000 mL. Račun je proveden za sve uzorke (smola, staklo i titanij) i samo za mjernu tekućinu vodu. Masa uzorka, masa tekućine i masa piknometra samo s tekućinom mijenjale se kao i prethodnom koraku ($\pm 0,0001$ g), pa je tako dobiveno osam slučajeva. Vrijednosti gustoće koje su dobivene tim izračunom su vrlo slične kao u prethodnom koraku, odnosno primijećena su praktički jednaka odstupanja računski dobivene gustoće od teorijske vrijednosti gustoće. Za svaki od volumena najmanje odstupanje pokazuje smola, zatim staklom i konačno titanij. Za pojedini uzorak relativna pogreška (Tablica 2. i Slika 9.) ne mijenja se znatnije promjenom volumena piknometra.

Tablica 2. Prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške za svaki volumen piknometra i mjernu tekućinu vodu.

$\max \Delta\rho/\rho(\text{teorijski})$	smola	staklo	titanij
$V(\text{piknometar}) = 5 \text{ mL}$	0,00016002	0,00031989	0,00064041
$V(\text{piknometar}) = 10 \text{ mL}$	0,00016003	0,00031990	0,00064041
$V(\text{piknometar}) = 25 \text{ mL}$	0,00016002	0,00031989	0,00064040
$V(\text{piknometar}) = 50 \text{ mL}$	0,00016002	0,00031989	0,00064040



Slika 9. Grafički prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške za svaki volumen piknometra i mjernu tekućinu vodu: 1 = $V(\text{piknometra}) = 5,0000 \text{ mL}$, 2 = $V(\text{piknometra}) = 10,0000 \text{ mL}$, 3 = $V(\text{piknometra}) = 25,0000 \text{ mL}$, 4 = $V(\text{piknometra}) = 50,0000 \text{ mL}$.

4.3. Utjecaj omjera volumena uzorka i piknometra

Posljednja promjena koja se testirala kroz račun bila je promjena volumena uzorka. Iz zadanog volumena uzorka mogla se izračunati masa uzorka prema sljedećem izrazu:

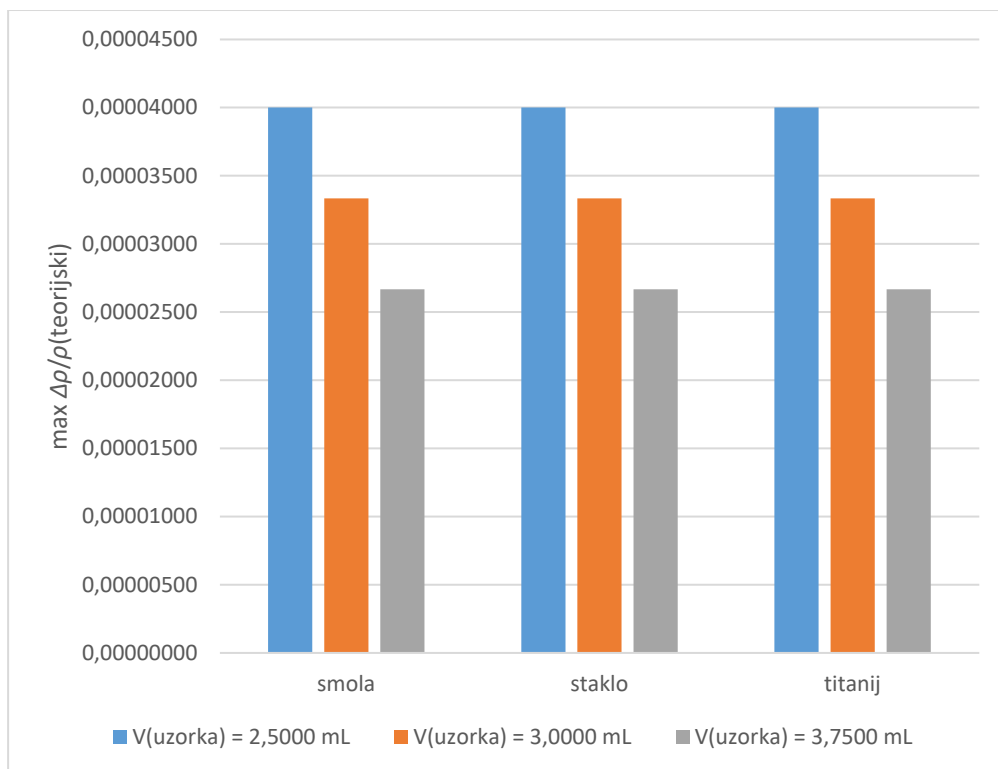
$$m(\text{uzorka}) = V(\text{uzorka}) \cdot \rho(\text{uzorka}) \quad (16)$$

Nakon što se dobila masa uzorka, račun se dalje provodio pomoću izraza korištenih u prethodnim koracima, a na kraju je ponovno dobivena vrijednost gustoće uzorka prema izrazu (13). Volumen uzorka iznosio je 2,5000, 3,0000 i 3,7500 mL, a račun je proveden za sve uzorke (smola, staklo i titanij) te za mjernu tekućinu vodu. Također je izračunata gustoća za slučaj odvage uzorka od 2,0000 g u piknometru od 5,0000 mL. Trend koji se ponavljao u prethodnim koracima, ponovljen je i u ovom. Dobiveni rezultati bliskih su vrijednosti, kao i u prethodnim slučajevima, a isto tako primijećeno je i slično odstupanje računski dobivene vrijednosti gustoće od teorijske vrijednosti gustoće (Tablica 3.). Rezultati su prikazani i grafički na Slici 10.

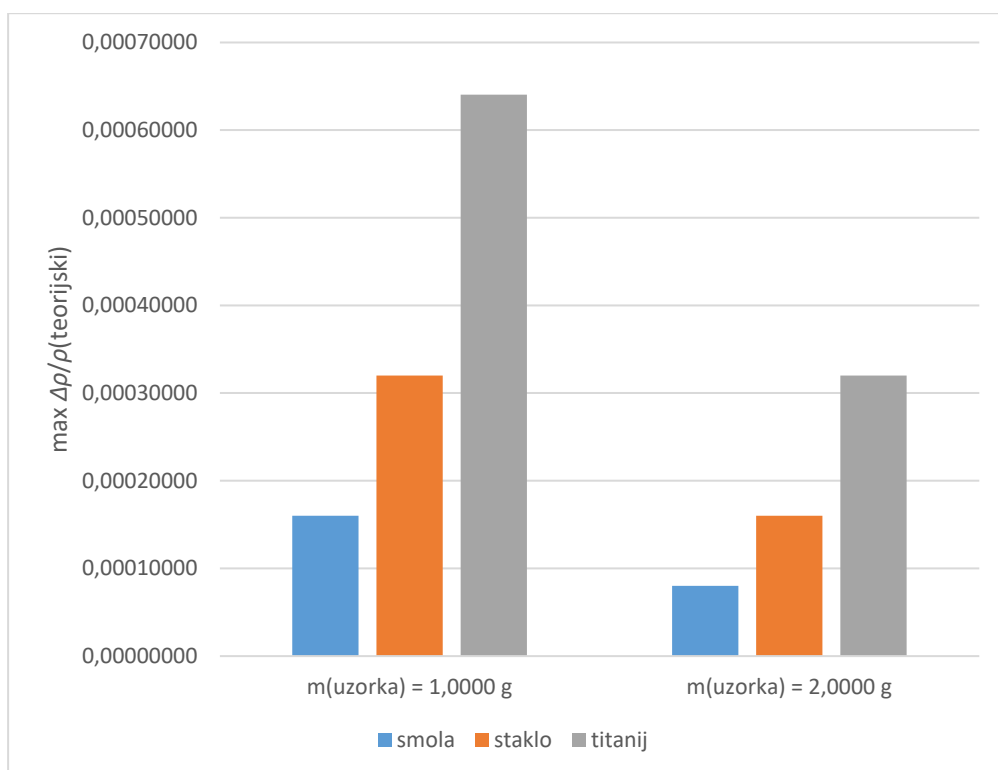
Može se primijetiti da je relativna pogreška jednaka za jednaki volumen uzorka, bez obzira na to o kojem je uzorku riječ. Za sve uzorke relativna pogreška je najveća za $V(\text{uzorka}) = 2,5000$ mL i pada porastom volumena uzorka. Što se tiče slučaja kada se promijeni masa uzorka s 1,0000 g na 2,0000 g, može se primijetiti da je maksimalna relativna pogreška to manja što je odvaga uzorka veća. Dakle, što je veća odvaga odnosno volumen uzorka, to je manja pogreška određivanja gustoće uslijed pogreške u vaganju.

Tablica 3. Prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške za svaki volumen uzorka te mase uzorka i mjernu tekućinu vodu.

$\max \Delta\rho/\rho(\text{teorijski})$	smola	staklo	titanij
$V(\text{uzorka}) = 2,5000$ mL	0,00004000	0,00004000	0,00004000
$V(\text{uzorka}) = 3,0000$ mL	0,00003333	0,00003333	0,00003333
$V(\text{uzorka}) = 3,7500$ mL	0,00002667	0,00002667	0,00002667
<hr/>			
$m(\text{uzorka}) = 1,0000$ g	0,00016003	0,00031990	0,00064041
$m(\text{uzorka}) = 2,0000$ g	0,00007999	0,00016003	0,00031989

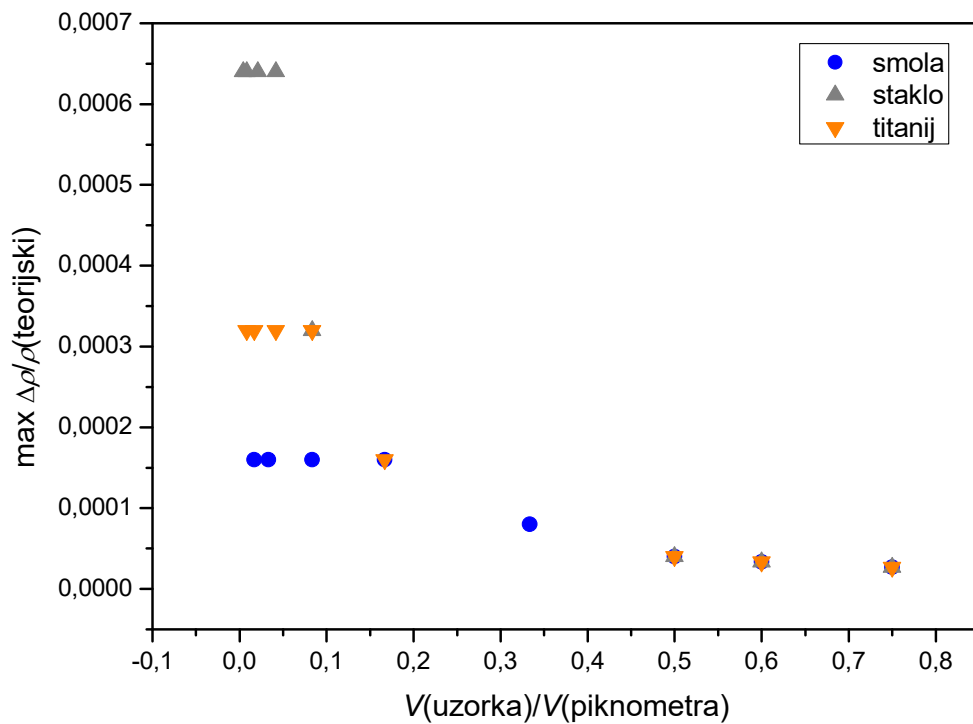


Slika 10. Grafički prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške za svaki volumen uzorka i mjernu tekućinu vodu.



Slika 11. Grafički prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške kada masa uzorka iznosi 1,000 g i 2,000 g te za mjernu tekućinu vodu.

Na slici 12. uspoređeno je kako relativna pogreška određivanja gustoće ovisi o omjeru volumena uzorka i piknometra, za otapalo vodu. Jasno se vide svi trendovi o kojima je raspravljano: za mali omjer volumena, gustoća uzorka znatno utječe na eksperimentalnu pogrešku, koja je najveća za titanij i najmanja za smolu. Povećanjem volumena uzorka pogreška se asimptotski smanjuje i postaje jednaka za sve uzorke, pa se točke za sva tri uzorka preklapaju.



Slika 12. Grafički prikaz maksimalne vrijednosti relativne pogreške i omjera $V(\text{uzorka})/V(\text{piknometra})$ za sva tri uzorka i mjernu tekućinu u vodu.

4.4. Račun pogreške kod određivanja gustoće metodom piknometra

Kako se gustoća metodom piknometra računa primjenom jednadžbe (13), moguće je izračunati pogrešku indirektno određene gustoće poznavajući pogreške direktnog mjerenja mase. No za to je potrebno jednadžbu (13) parcijalno derivirati po sve 4 varijable: m_0 , m_1 , m_2 , i m_3 , ili pak izravno uvrstiti mjerne vrijednosti s pogreškama, kako je napravljeno u nastavku:

$$\rho(\text{uzorka}) + \Delta\rho = \rho(\text{tekućine}) \cdot \left[\frac{(m_1 + \Delta m_1) - (m_0 + \Delta m_0)}{(m_3 + \Delta m_3) - (m_2 + \Delta m_2) + (m_1 + \Delta m_1) - (m_0 + \Delta m_0)} \right] \quad (17)$$

$$\rho(\text{uzorka}) + \Delta\rho = \rho(\text{tekućine}) \cdot \left[\frac{m_1 - m_0 + (\Delta m_1 + \Delta m_0)}{m_3 - m_2 + m_1 - m_0 + (\Delta m_0 + \Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3)} \right] \quad (18)$$

$$\Delta\rho = \rho(\text{tekućine}) \cdot \left[\frac{m_1 - m_0 + (\Delta m_1 + \Delta m_0)}{m_3 - m_2 + m_1 - m_0 + (\Delta m_0 + \Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3)} \right] - \rho(\text{uzorka}) \quad (19)$$

S obzirom na složenost prikazane formule, u ovom radu radilo se izravnom simulacijom mjerenja, umjesto računom pogreške.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu cilj je bio računskom obradom podataka u programu Excel detektirati moguća odstupanja pogreške prilikom određivanja gustoće metodom piknometra. Gustoća je određivana za tri različita uzorka: smola, staklo i titanij uz korištenje pet različitih mjernih tekućina: voda, etanol, glicerol, 1,2-dibromoetan i bromoform. Cijeli račun podijeljen je u tri dijela, prilikom čega je krajnji cilj uvijek bio isti, a to je da se odredi gustoća uzorka te vidi da li se prilikom toga dobivaju određena odstupanja od teorijskih vrijednosti i ako da, kako se ona mijenja s promjenom određenih parametara.

U prvom dijelu pratio se utjecaj gustoće uzorka i mjerne tekućine. Pokazalo se da je najveće odstupanje bilo prisutno kod uzorka titanija kada se kao mjerna tekućina koristio etanol, tj. da je relativna pogreška to veća što je veća razlika gustoća uzorka i mjerne tekućine. Stoga je najmanje odstupanje bilo za uzorak smole mjeren u glicerolu, s obzirom da su im gustoće bile vrlo bliske.

U drugom dijelu pratio se utjecaj promjene volumena piknometra. U sva tri slučaja opet najveće odstupanje javlja kod uzorka titanija. Za pojedini uzorak relativna pogreška ne mijenja se znatnije promjenom volumena piknometra.

U trećem dijelu pratio se utjecaj promjene volumena uzorka. Može se primijetiti da najveću relativnu pogrešku imamo u slučaju kada volumen uzorka iznosi 2,5000 mL, a pogreška se smanjuje kako se volumen ili masa uzorka povećava.

Testiranjem podataka, može se zaključiti da će metoda piknometra u većini slučajeva dati vrijednosti gustoće vrlo bliske teorijskim vrijednostima, što tu metodu čini vrlo korisnom. Treba nastojati koristiti mjernu tekućinu čija je gustoća bliska onoj određivane tvari, a pogreška se smanjuje povećanjem količine uzorka u piknometru.

6. LITERATURA

- [1] D. Herrmannsdörfer, T. M. Klapötke, *High precision density measurements of energetic materials for quality assessment*, Pyrotech. 46 (2021), 413–427.
- [2] M. Viana, P. Jouannin, C. Pontier, D. Chulia, *About pycnometric density measurements*, Talanta 57 (2002) 583–593.
- [3] M. Zappa, *Analytical measurement terminology in the laboratory. Part 1: Trueness, precision and accuracy*, Mettler Toledo UserCom 29 (2009) 1–7.
- [4] N. Maltar Strmečki, D. Žilić, A. Pavić Grego, *Vježbe iz fizike i biofizike*, Element Zagreb, 2014., str. 1 - 10.
- [5] P. A. Webb, *Volume and density determinations for particle technologists*, Micromeritics Instrument Corp., 2001.
- [6] L. Wang, Y. C. Cho, Yun-Hee Lee, J. J. Lee, G. W. Lee, *Density measurement and uncertainty evaluation of elemental and alloy liquids using electrostatic levitation*, J. Mol. Liq. 396 (2024) 123979.
- [7] <https://enciklopedija.hr/clanak/piknometar>, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2024. (pristup 18. srpnja 2024.)
- [8] M. Marlot, *Utjecaj stanja disperznosti na reološka svojstva prašaka*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [9] International standard, ISO 787-10: *General methods of test for pigments and extenders*, International Organization for Standardization, Switzerland, Second edition, 1993-06-15.
- [10] <https://enciklopedija.hr/clanak/pogreska>, *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2024. (pristup 21. srpnja 2024.)
- [11] E. Generalić, "Apsolutna pogreška." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet, 2022.
- [12] Generalić, Eni. "Relativna pogreška." *Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet, 2022.
- [13] J. Raos, *Eksperimentalni dizajn u vrednovanju učinkovitosti sustava e-učenja*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Split, 2008.
- [14] <http://struna.ihj.hr/naziv/sustavna-pogreska/20323/> (pristup 21. srpnja 2024.)

[15] <http://struna.ihjj.hr/naziv/slucajna-pogreska/2739/> (pristup 21. srpnja 2024.)

[16] V. P. Spiridonov, A. A. Lopatkin: *Matematička obrada fizikalnokemijskih podataka*, Školska knjiga, Zagreb, 1974., str. 56. – 76.