



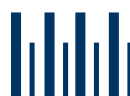
Główny
Urząd
Miar

CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA

(WZORCE) WYTWARZANE
PRZEZ POLSKĄ
ADMINISTRACJĘ MIAR

**CERTYFIKOWANE
MATERIAŁY ODNIESIENIA
(WZORCE)
WYTWARZANE
PRZEZ POLSKĄ
ADMINISTRACJĘ MIAR**

Warszawa 2019



gum.gov.pl



ul. Elektoralna 2
00-139 Warszawa
tel. 22 581 93 99 (centrala)
fax: 22 581 93 92
e-mail: gum@gum.gov.pl

Opracowanie i skład: Biuro Strategii, GUM

Materiał graficzny: Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM), GUM

©GUM 2019

Główny Urząd Miar (GUM) jest krajową instytucją metrologiczną. Działa na rzecz zagwarantowania zdolności pomiarowych niezbędnych dla zrównoważonego rozwoju gospodarki oraz zapewnienia odpowiedniego poziomu jakości życia społeczeństwa oraz zabezpieczenia interesów obywateli.

Zadania GUM obejmują szerokie spektrum zagadnień związanych z metrologią, jednostkami miar i ich definicjami, jak również zaawansowanymi technologicznie wzorcami pomiarowymi oraz z tematyką ochrony bezpieczeństwa gospodarczego i technicznego państwa

Spis treści

Wprowadzenie	5
Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar	11
Wzorce gęstości (densymetryczne)	12
Wzorce lepkości cieczy (wiskozymetryczne)	18
Wzorce pH – pierwotne	25
Wzorce pH – wtórne	29
Wzorce konduktometryczne – pierwotne	32
Wzorce konduktometryczne – wtórne	35
Wzorce ilości substancji – pierwotne	38
Wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne)	41
Wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne)	44
Wzorce stężenia masowego (ASA)	47
Ciekłe wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne)	51
Certyfikowane materiały odniesienia (CRM) wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych Laboratorium Chemii OUM w Łodzi	55
Wstęp	56
Wzorce do analizy instrumentalnej	58
Wzorce do chromatografii gazowej	64
Wzorce do analizy wód i ścieków	67
Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl ₂	73
Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne)	75
Ciekłe wzorce refraktometryczne	77

*...materiały odniesienia powinny odgrywać
w chemii analitycznej taką samą rolę,
jak metr w pomiarach długości i kilogram
w pomiarach masy*
Międzynarodowy Kongres Chemików,
Chicago, 1888 r.

Wprowadzenie

Metrologia to dziedzina wiedzy obejmująca wszystkie zagadnienia teorii i praktyki pomiarowej, niezależnie od dokładności pomiarów i niezależnie od dziedzin nauki i techniki, w których są one prowadzone. Dziedzina ta, towarzysząca człowiekowi od czasów antycznych, w miarę rozwoju nauki i techniki pozwoliła stworzyć, oparty na podstawach naukowych i właściwościach natury, system jednostek miar służący do jakościowej i ilościowej oceny właściwości materii. W roku 1799, we Francji, w oparciu o własności natury, wymiary Ziemi i objętość wody, ustanowiono pierwsze platynowe wzorce miary metra i kilograma, tworząc podstawę nowoczesnego systemu metrycznego, dostępnego „a tous les temps – a tous les peuples” (*po wszystkie czasy – dla wszystkich ludów*). W miarę rozwoju, międzynarodowy układ jednostek miar zyskiwał ogólnowiatową akceptację, usankcjonowaną w 1875 r. podpisaniem Konwencji Metrycznej i powołaniem Międzynarodowego Biura Miar (BIPM) w Paryżu.

Kilkanaście lat później idea, aby wyniki pomiarów nie były zależne od czasu ani miejsca ich wykonania, znalazła uznanie również w środowiskach chemików. Na Międzynarodowym Kongresie Chemików w Chicago w 1888 roku

podjęto rezolucję, stanowiącą motto tego rozdziału „*materiały odniesienia powinny odgrywać w chemii analitycznej taką samą rolę, jak metr w pomiarach długości i kilogram w pomiarach masy*”. Po stwierdzeniu, że analizy tych samych lub podobnych materiałów wykonywanych przez różne hutnicze laboratoria analityczne dają wyniki istotnie rozbieżne, zaproponowano opracowanie we współpracy międzynarodowej serii tzw. „próbek standardowych” dla różnych gatunków materiałów hutniczych, przebadanych z najwyższą osiągalną ówczesnie dokładnością. Te próbki standardowe, nazywane obecnie materiałami odniesienia, miały być swoistymi wzorcami dla laboratoriów analitycznych.

Można więc przyjąć, że historia materiałów odniesienia rozpoczyna się w ostatniej dekadzie XIX w. Dotyczy to zwłaszcza specyficznej, aczkolwiek największej (także i dziś), grupy tzw. chemicznych materiałów odniesienia. Inne, związane z fizycznymi i fizykochemicznymi właściwościami substancji i materiałów, były znane już wcześniej, ale zaliczano je raczej do kategorii „tradycyjnych” wzorców miar [1].

W literaturze, wzmianki o materiałach mających pełnić funkcję wzorców (materiałów

odniesienia), można spotkać już pod koniec XIX wieku. Pierwsze z nich, o zastosowaniu materiałów odniesienia, ukazały się w latach: 1870 (Szwecja – kolorymetrycznie oznaczanie węgla w stali), 1889 (Niemcy – materiały dla analizy żeliwa i stali), 1900 (USA – materiały dla analizy żeliwa). Wiele z tych materiałów służyło dla zaspokojenia potrzeb konkretnych zakładów przemysłowych, głównie branży metalowej.

W Polsce historia materiałów odniesienia sięga lat 1922–1936, kiedy to prof. Wojciech Świętosławski prowadził prace dotyczące wprowadzenia zasady pomiarów porównawczych względem zunifikowanych wzorców fizykochemicznych. W roku 1926 powstają pierwsze, opracowane przez niego, międzynarodowe wzorce fizykochemiczne, zalecane przez IUPAC – Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej. W 1947 r. Instytut Odlewnictwa w Krakowie opracowuje pierwsze materiały odniesienia dla stopów odlewniczych; w 1950 r. Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach – wzorce stali, w 1955 r. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach – pierwsze materiały odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów, a Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie – pierwsze materiały odniesienia dla szkła, ceramiki i surowców szklarskich.

Główny Urząd Miar pojawia się w historii materiałów odniesienia w 1961 r., kiedy to z inicjatywy prof. Tomasza Plebańskiego i przy wydatnym poparciu prof. Wojciecha Świętosławskiego, dnia 1 grudnia powstaje Zakład Metrologiczny Fizykochemii, z Laboratoriami: Gęstości, Wiskozymetrii, Pomiarów Wilgotności, Elektrochemii oraz Analizy Instrumentalnej i Chemicznej. W latach 1965–1969 następuje rozszerzenie tematyki działania Zakładu na fizykochemiczne wzorce miar (materiały odniesienia): densymetryczne, wiskozymetryczne, pehametryczne, higrometryczne, refraktometryczne, polarymetryczne i spektrofotometryczne. Już w roku 1967 następuje zgłoszenie, opracowanych i wytwarzanych w Zakładzie, wzorców fizykochemicznych GUM do międzynarodowego katalogu IUPAC. Katalog ten wydano w 1969 r., a następnie w 1987 r. Od 1971 r. zagadnieniami metrologii chemicznej zajmuje się również Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, gdzie w 1991 r.

utworzono Wydział Chemii Analitycznej (obecnie Laboratorium Chemii).

Obecnie w Głównym Urzędzie Miar są wytwarzane następujące materiały odniesienia:

- wzorce gęstości (densymetryczne),
- wzorce lepkości (wiskozymetryczne),
- wzorce pH,
- wzorce konduktometryczne,
- wzorce ilości substancji – pierwotne,
- wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne),
- wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne),
- wzorce stężenia masowego (ASA),
- wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne).

Okręgowy Urząd Miar w Łodzi posiada w swojej ofercie ponad 100 typów CRM przeznaczonych do różnych metod analizy chemicznej.

- wzorce do analizy instrumentalnej,
- wzorce do chromatografii gazowej,
- wzorce do analizy wód i ścieków,
- wzorce chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ (roztwory),
- wzorce gęstości (densymetryczne),
- wzorce refraktometryczne.

Definicje

Pierwsza definicja materiału odniesienia, uzgodniona na forum międzynarodowym, pojawiła się dopiero w roku 1981, w Przewodniku ISO 30. Po kilku zmianach, brzmi ona obecnie następująco [2]:

Materiał odniesienia (Reference Material – RM) – materiał dostatecznie jednorodny i stabilny pod względem jednej lub wielu specyficznych własności, przygotowany w celu zastosowania go w procesie pomiarowym.

Uwaga 1. RM jest terminem ogólnym.

Uwaga 2. Własności RM mogą być opisane ilościowo lub jakościowo, np. tożsamość (identyczność) substancji lub innych indywidualów.

Uwaga 3. RM stosuje się m.in. do: wzorcowania układu pomiarowego, oceny procedury

pomiarowej, przypisania wartości innym materiałom oraz kontroli jakości.

Uwaga 4. W danej procedurze pomiarowej, dany RM może być używany tylko w jednym celu: wzorcowania albo walidacji wyników.

Uwaga 5. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa RM (5.13) jako materiał dostatecznie jednorodny, jeśli chodzi o określone właściwości, który przyjęto jako odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w pomiarach lub przy badaniu cech nominalnych.

Certyfikowany materiał odniesienia (Certified Reference Material – CRM) – materiał odniesienia, którego jedna lub wiele właściwości zostało scharakteryzowanych przez metrologicznie uznaną procedurę, któremu towarzyszy świadectwo określające wartość dla wyszczególnionych właściwości, związaną z nimi niepewność oraz stwierdzające zachowanie metrologicznej spójności pomiarowej.

Uwaga 1. Pojęcie wartości zawiera w sobie cechy jakościowe takie jak identyczność lub sekwencyjność. Niepewności dla takich cech mogą być wyrażane jako prawdopodobieństwo.

Uwaga 2. Metrologicznie uznane procedury dla produkcji i certyfikacji materiałów odniesienia są podane między innymi w Przewodnikach ISO 34 i 35.

Uwaga 3. Przewodnik ISO 31 podaje wytyczne na temat zawartości świadectw.

Uwaga 4. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa CRM (5.14) jako materiał odniesienia, któremu towarzyszy dokumentacja wystawiona przez miarodajną instytucję i podająca jedną lub więcej wartości określonej wielkości wraz ze związanymi z nimi niepewnościami i spójnością, przy użyciu zwalidowanych procedur.

Wzorzec pomiarowy pierwotny (primary standard) – wzorzec, który jest wyznaczony lub powszechnie uznawany jako posiadający najwyższą metrologiczną jakość i którego wartość jest przyjęta bez odniesienia do innych wzorców tej samej wielkości.

1. Pojęcie wzorca pierwotnego jest równie ważne dla podstawowych jednostek miary jak i dla jednostek pochodnych.

2. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa wzorzec pomiarowy pierwotny (5.4) jako wzorzec ustanowiony przy użyciu procedury pomiarowej odniesienia podstawowej albo wykonany jako artefakt i wybrany drogą umowy.

Wzorzec pomiarowy wtórny (secondary standard) – wzorzec, którego wartość jest wyznaczona poprzez porównanie z wzorcem pierwotnym tej samej wielkości.

1. Większość CRM-ów należy do tej kategorii, ponieważ certyfikacja wartości właściwości jest zwykle prowadzona z zastosowaniem procedury zachowującej spójność pomiarową do wzorców pierwotnych. Pozycja CRM-ów w hierarchii pomiarowej nie wynika z ich przeznaczenia do określonego celu. A zatem, np. dla oznaczenia śladowych ilości metali w matrycach środowiskowych, CRM-y będące wtórnymi wzorcami, zawierające metale w podobnej formie chemicznej i w matrycy podobnej do badanej próbki, będą bardziej preferowane niż wzorce pierwotne – roztwory czystych metali. Istnieją techniki analityczne, które są tak wysoko wyspecjalizowane, że uzasadnione jest wyznaczenie ich jako odrębnych dziedzin pomiarów i dla których CRM-y można by uznać za wzorce pierwotne.

2. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa wzorzec wtórny (5.5) jako wzorzec pomiarowy utworzony przez wzorcowanie za pomocą pierwotnego wzorca pomiarowego dla wielkości tego samego rodzaju.

Certyfikat materiału odniesienia – dokument towarzyszący certyfikowanemu materiałowi odniesienia określający jedną lub więcej wartości własności i ich niepewności oraz potwierdzający, że została wykonana niezbędna procedura w celu zachowania terminu ważności CRM oraz spójności pomiarowej.

Certyfikacja materiału odniesienia – procedura, która ustala wartość jednej lub więcej własności materiału albo substancji przez proces zapewniający zachowanie spójności pomiarowej do dokładnej realizacji jednostek miary, w których wartości własności są wyrażone, zakończona wydaniem świadectwa.

Wartość certyfikowana – w przypadku CRM-u jest to wartość, która pojawia się w świadectwie towarzyszącym temu materiałowi.

Wartość niecertyfikowana – wartość wielkości, podanej w świadectwie CRM-u lub zapisana w inny sposób, która podawana jest w celu informacyjnym, ale nie jest certyfikowana (poświadczana) przez producenta lub jednostkę certyfikującą.

Wartość uzgodniona (określonej wielkości) – w przypadku materiału odniesienia, wartość wielkości otrzymana w porównaniu międzynarodowym lub na drodze porozumienia (uzgodnienia) między właściwymi organami lub ekspertami.

Uwaga: Wartość uzgodniona może, poprzez odpowiednie działania jednostki certyfikującej, stać się wartością certyfikowaną.

Niepewność wartości certyfikowanej – oszacowanie dołączone do certyfikowanej wartości wielkości charakteryzujące zakres wartości, w którym wartość prawdziwa znajduje się przy określonym poziomie ufności.

Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa ją jako (2.26) nieujemny parametr charakteryzujący rozproszenie wartości wielkości przyporządkowany do menzurandu, obliczony na podstawie uzyskanej informacji.

Przyjęta wartość odniesienia – wartość, która posłuży jako uzgodnione odniesienie dla porównania, a która wywodzi się z:

1. teoretycznej albo ustanowionej wartości, opartej na naukowych podstawach,
2. wartości wyznaczonej, opartej na pracy eksperymentalnej krajowej albo międzynarodowej organizacji,
3. uzgodnionej wartości, opartej na współpracy eksperymentalnej prowadzonej pod patronatem zespołu naukowego lub technicznego.

Spójność pomiarowa – własność wyniku pomiaru lub wartości wzorca, dzięki której mogą one zostać odniesione, z określoną niepewnością, do ustalonych odniesień, zwykle państwowych lub międzynarodowych wzorców, poprzez nieprzerwany łańcuch porównań.

1. Pojęcie często jest wyrażone przez przymiotnik spójny.
2. Nieprzerwany łańcuch porównań jest nazywany łańcuchem spójności pomiarowej.
3. Spójność pomiarowa wartości w procesie certyfikacji materiałów odniesienia stosowanych do badań składu chemicznego jest omówiona w Przewodniku ISO Guide 35, poświęconemu szczególnym zagadnieniom związanym z analizą chemiczną. Spójność pomiarowa substancji chemicznych jest często porównywalnie albo bardziej istotna aniżeli spójność pomiarowa przyrządów pomiarowych używanych w analizie.
4. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa spójność pomiarową (2.41) jako właściwość wyniku pomiaru, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch wzorcowań, z których każde wnosi swój udział do niepewności pomiaru.

Jednostka certyfikująca – technicznie kompetentna jednostka (organizacja albo firma, publiczna lub prywatna) wydająca świadectwo materiału odniesienia, które dostarcza informacji wyszczególnionych w Przewodniku ISO Guide 31.

1. To może być ta sama lub inna jednostka wydająca (tj. jednostka, z której pochodzi certyfikowany materiał odniesienia) lub jednostka badawcza (tj. jednostka, która dokonała pomiaru prowadzącego do certyfikacji).
2. Jeżeli nie działają (albo dopóki nie zaczną działać) uznawane krajowe lub międzynarodowe procedury akredytacji, techniczne kompetencje jednostki certyfikującej można ocenić na podstawie informacji zawartych w świadectwach materiałów odniesienia i w raportach z certyfikacji.

Producent certyfikowanych materiałów odniesienia – technicznie kompetentna jednostka (organizacja lub firma, publiczna lub prywatna), która produkuje certyfikowane materiały odniesienia zgodnie z ogólnymi i statystycznymi zasadami wyszczególnionymi w ISO Guide 31 i 35.

Rola materiałów odniesienia we współczesnej metrologii

Wytwarzaniem i certyfikacją materiałów odniesienia zajmują się instytucje metrologiczne wielu krajów oraz organizacje międzynarodowe. Koncepcja utworzenia międzynarodowej organizacji zajmującej się zagadnieniami materiałów odniesienia powstała już w latach sześćdziesiątych, głównie na skutek bardzo szybkiego rozwoju instrumentalnych metod analizy chemicznej, wymagających stosowania odpowiednich wzorców do kalibracji aparatury analityczno-pomiarowej. W 1975 roku, w wyniku rekomendacji 6 organizacji międzynarodowych:

- Międzynarodowego Biura Miar (BIPM),
- Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO),
- Międzynarodowej Komisji Elektrotechnicznej (IEC),
- Międzynarodowej Organizacji Metrologii Prawnej (OIML),
- Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC),
- Międzynarodowej Federacji Chemii Klinicznej i Medycyny Laboratoryjnej (IFCC);

oraz 12 krajów, w tym Polski (w osobie śp. prof. Tomasza Plebańskiego, ówczesnego dyrektora Zakładu Fizykochemii GUM), powołuje Komitet ds. materiałów odniesienia, przy Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO-ISO/REMCO.

Głównym celem działalności REMCO jest ujednolicenie terminologii, metod wytwarzania i zapewnienia jakości, certyfikacji oraz stosowania materiałów odniesienia, głównie poprzez opracowywanie przewodników:

Przewodnik nr 30 – *Terminy i definicje stosowane do określania materiałów odniesienia,*

Przewodnik nr 31 – *Treść certyfikatów materiałów odniesienia,*

Przewodnik nr 32 – *Wzorcowanie w analizie chemicznej,*

Przewodnik nr 35 – *Certyfikacja materiałów odniesienia.*

PN-EN ISO 17034:2017-03 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia”.

Coraz większą uwagę materiałom odniesienia poświęca Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM). Utworzony w 1993 r. Komitet Doradczy ds. Liczności Materii, systematycznie rozszerza zakres działalności związanej z metrologią w chemii. W ramach regionalnych organizacji metrologicznych problematyką wzorców właściwości fizykochemicznych i chemicznych zajmują się komitety techniczne – w Europie jest to Komitet Techniczny Metrologii w Chemii, EURAMET TC-MC. Powołany w ramach Unii Europejskiej Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów (IRMM) obchodził niedawno swoje pięćdziesięciolecie.

Dlaczego materiały odniesienia są tak ważne, szczególnie w czasach nam współczesnych? Działania wchodzące w skład systemu zapewnienia jakości w analizach powinny zagwarantować wysoką wiarygodność wyników uzyskiwanych w poszczególnych laboratoriach i doprowadzić do spójności metrologicznej w skali światowej. Certyfikowane materiały odniesienia zajmują w tym systemie kluczową rolę.

Materiały odniesienia (RM) i certyfikowane materiały odniesienia (CRM) umożliwiają przeniesienie wartości wielkości zmierzonych lub przypisanych (fizycznych, chemicznych i innych) z miejsca na miejsce. Podstawową funkcją CRM jest więc przenoszenie dokładności i zapewnienie spójności oznaczeń analitycznych w skali globalnej.

Materiał odniesienia powinien spełniać następujące kryteria [2]:

- RM i odtwarzana przez niego wartość (wartości) właściwości powinny być stabilne w możliwym do zaakceptowania okresie, w możliwych do zrealizowania warunkach przechowywania, transportu i użytkowania,
- RM powinien być dostatecznie jednorodny, tak aby wartość (wartości) właściwości zmierzona dla jednej części partii materiału odnosiła się do dowolnej innej części partii w możliwych do przyjęcia granicach niepewności; w przypadku niejednorodności dużej partii, może stać się konieczne certyfikowanie każdej próbki z partii,

- wartość (wartości) właściwości RM powinna być ustalona z precyzją i dokładnością wystarczającą do końcowego zastosowania (zastosowań) RM,
- powinna być dostępna przejrzysta dokumentacja dotycząca RM i jego ustalonej (ustalonych) właściwości. Wskazane jest przeprowadzenie certyfikacji wartości, żeby dokumentacja mogła zawierać certyfikat, przygotowany zgodnie z Przewodnikiem ISO nr 31.

Spełniające powyższe kryteria materiały są stosowane powszechnie do:

1. wzorcowania przyrządów pomiarowych,
2. walidacji nowych metod analitycznych,
3. porównywania różnych metod,

4. zapewnienia spójności pomiarowej,
5. zapewnienia stabilnej jakości pomiarów,
6. potwierdzenia kompetencji technicznych i umiejętności laboratorium lub analityka.

Certyfikowane materiały odniesienia uznawane są za najlepsze źródło spójności pomiarowej oraz za ważny element zarówno walidacji nowych metod pomiarowych, jak również porównywania różnych metod.

Literatura

- [1] J. Lipiński: Materiały Odniesienia. Biuletyn Informacyjny GUM, nr 2 (2008), s. 9-12
- [2] Terminy i definicje stosowane do określania materiałów odniesienia. Przewodnik ISO 30:1992/AMD 1:2008
- [3] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM). PKN-ISO/IEC Guide 99

**Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce)
wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar**

Wzorce gęstości (densymetryczne)

Gęstość jest to wielkość fizyczna wyrażająca się stosunkiem masy ciała do jego objętości, a jej jednostką miary SI jest kg/m^3 (lub g/cm^3). Pomiary gęstości wykonuje się w wielu dziedzinach nauki i przemysłu w celu określenia właściwości materiałów, parametrów procesów technologicznych, ilości i jakości produktów (przemysł chemiczny, petrochemiczny, spirytusowy, farmaceutyczny, spożywczy). Masa jest wielkością niezależną od warunków zewnętrznych, natomiast objętość, a więc i gęstość, zależy od temperatury i ciśnienia.

Materiały odniesienia zwane wzorcami gęstości odtwarzają wartości gęstości z określoną niepewnością w sposób niezmienny podczas ich stosowania. W zależności od stanu skupienia dzielą się na stałe i ciekłe, w zależności od metody wyznaczenia wartości ich gęstości – na pierwotne (podstawowe) i wtórne [1]. Wzorcami stałymi są ciała stałe o regularnych kształtach (kule, walce, prostopadłości) wykonane z jednorodnych materiałów, np. z monokryształów krzemu, z zeroduru, szkła. Wzorcami ciekłymi są substancje (np. woda, rtęć), dla których określa się dane odniesienia i metody otrzymywania oraz takie, których certyfikowane wartości wyznacza się doświadczalnie (najczęściej węglowodory alifatyczne, alicykliczne,

aromatyczne i ich pochodne, jak również rozwoły etanolu czy sacharozy).

Warunki odniesienia dla wzorca określa temperatura odniesienia, w której wzorec odtwarza wartość gęstości albo zakres temperatur odniesienia, na zasadzie funkcyjnego przyporządkowania gęstości temperaturze. Parametrami uzupełniającymi charakteryzującymi wzorec ciekły mogą być: stopień nasycenia wzorca powietrzem atmosferycznym, zawartość wilgoci, ciśnienie, a dla wzorca stałego – masa.

Wytwarzane w GUM ciekłe wzorce odtwarzają wartości gęstości w zakresie $(0,6 \div 1,6) \text{ g/cm}^3$, w temperaturze z zakresu $(15 \div 25)^\circ\text{C}$, $(15 \div 50)^\circ\text{C}$, a na życzenie klienta mogą być certyfikowane w temperaturze wyższej.

Wzorce odtwarzające i przekazujące jednostkę miary gęstości stosuje się do pomiarów i sprawdzania przyrządów do pomiarów gęstości. Ciekłe wzorce wykorzystuje się głównie do wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych laboratoryjnych i przenośnych.

Do sporządzania wzorców ciekłych stosuje się substancje stabilne, obojętne chemicznie, nietoksyczne i nie wykazujące higroskopijności. Zakres temperatur, w którym substancja jest w stanie ciekłym, powinien być szerszy od

zakresu temperatur określonego w warunkach odniesienia wzorca. Czystość substancji, określona jako ułamek masowy głównego składnika, powinna być nie mniejsza niż 99,5 % i wykluczać zmiany składu chemicznego w trakcie właściwego stosowania wzorca, mogące wynikać np. z różnic lotności pomiędzy głównym składnikiem wzorca a jego zanieczyszczeniami.

Woda (zwana czasem densymetryczną), otrzymana z oczyszczonej wody naturalnej lub wodociągowej, zgodnie z metodami podanymi w normie ISO 3696:1987 [2] lub w zaleceniach IUPAC [3], powinna być przygotowana bezpośrednio przed użyciem, pozbawiona gazów atmosferycznych, o przewodności właściwej nie większej niż $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ w 25°C . Liczbowe dane odniesienia, w postaci funkcyjnej zależności gęstości wody od temperatury i ciśnienia lub tabeli wartości gęstości, określane na podstawie międzynarodowych porównań, dostępne są w publikacjach. Dane te podlegają nieustannej weryfikacji. Najdokładniejsze wartości zostały podane przez IAPWS w latach 1995 i 1997 oraz przez CIPM w roku 2001 [4]. Dla wody w zakresie temperatury $(0 \div 100)^\circ\text{C}$, oczyszczonej jedną z powyższych metod, pozbawionej gazów atmosferycznych, o odpowiedniej przewodności właściwej, można stosować dane odniesienia określone wielomianem podanym przez Kella i dostosowanym do skali ITS 90 przez H. Bettina i F. Spiewecką [5].



Rys. 1. Konfekcjonowanie wzorców



Rys. 2. Wzorce przed wysłaniem do klientów

Wzorce ciekłe, których certyfikowane wartości wyznacza się doświadczalnie, konfekcjonuje się w zatopionych ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej. Ampułki, zabezpieczone przed uszkodzeniem, zaopatrzone w etykiety z datą konfekcjonowania oraz wartością odtwarzanej wielkości wyznaczoną przed konfekcjonowaniem (rys. 1), przechowuje się w miejscu bez dostępu światła. Ampułki wysyła się do klienta w opakowaniach kartonowych lub z tworzyw sztucznych. Na ampułce oraz na zewnętrznym opakowaniu wzorca przykleja się etykiety, na których podaje się m.in. wartości odtwarzane przez wzorzec w temperaturze 20°C , numer serii, datę ważności wzorca oraz dodatkowe oznaczenia i informacje, zgodnie z obowiązującymi przepisami (rys. 2).

Wzorce odtwarzają wartości gęstości w granicach podanych niepewności co najmniej przez rok. W uzasadnionych przypadkach dopuszcza się krótszy termin ważności wzorca. Wzorzec powinien być stosowany w warunkach odniesienia oraz w sposób zapewniający niezmienną jego składu chemicznego. Wartość gęstości wzorca powinna zawierać się w granicach zakresu pomiarowego wzorcowanego lub sprawdzanego przyrządu. Jeżeli sprawdzany przyrząd jest stosowany do pomiarów gęstości określonego rodzaju cieczy, to gęstość, współczynnik cieplnej rozszerzalności oraz inne parametry fizykochemiczne (np. lotność, higroskopijność, stała dielektryczna) charakteryzujące wzorce oraz badane ciecze, powinny mieć wartości możliwie zbliżone do siebie. Wzorzec ciekły powinien być stosowany jednokrotnie, bezpośrednio po otwarciu ampułki.



Rys. 3. Jeden z gęstościomierzy oscylacyjnych

Charakterystykę metrologiczną wzorca wtórnego wyznacza się przez porównanie z wzorcem pierwotnym (podstawowym) lub wtórnym o wyższej dokładności, metodą ważenia hydrostatycznego, oscylacyjną lub piknometryczną. Ciekłe wzorce, których gęstości wyznaczono na stanowisku ważenia hydrostatycznego, wykorzystuje się głównie do wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych. Laboratorium posiada przyrządy o najwyższej osiągalnej obecnie dokładności, które stosuje m.in. do wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia (rys. 3).



Rys. 4. Piknometry kwarcowe

Laboratorium dysponuje również kompletami piknometrów kwarcowych (rys. 4), wywzorcowanych za pomocą rtęci, stosowanych niegdyś do pomiarów gęstości z wysoką dokładnością. Obecnie metoda ta stosowana jest bardzo rzadko, ze względu na dużą czaso- i pracochłonność.

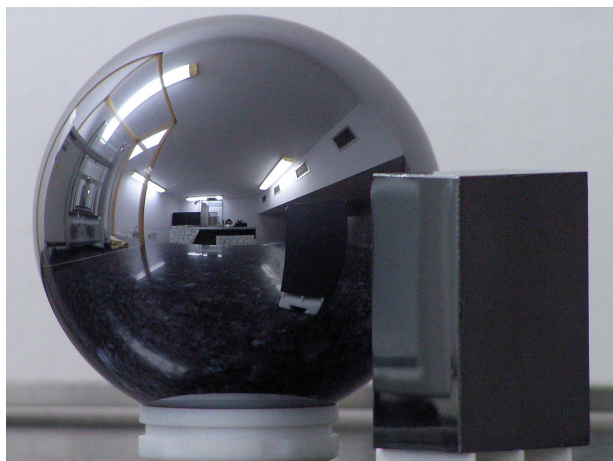
W przypadku gdy wzorec odtwarza wartość w jednej temperaturze odniesienia, wykonuje się odpowiednią ilość pomiarów w tej temperaturze, przyjmując jako wynik średnią arytmetyczną. W przypadku gdy wzorec odtwarza wartości w zakresie temperatur odniesienia, to na podstawie wstępnych pomiarów albo danych literaturowych ustala się najniższy stopień n wielomianu dla zależności odtwarzanej przez wzorec wielkości od temperatury, wystarczający do aproksymacji matematycznej wyników pomiarów. Przeprowadza się pomiary w co najmniej $(n+1)$ temperaturach rozmieszczonych równomiernie w zakresie temperatury odniesienia wzorca, w tym w temperaturach granicznych tego zakresu, wykonując odpowiednią ilość pomiarów dla każdej temperatury. Następnie oblicza się współczynniki wielomianu oraz odtwarzane wartości dla całego przedziału temperatur odniesienia, dla wartości temperatury różniących się nie więcej niż o 5°C .

Charakterystyka metrologiczna wzorca uwzględnia jego stabilność. Przed wprowadzeniem wzorca do obrotu (katalogu), pomiary gęstości powtarza się kilkakrotnie w regularnych odstępach czasu w ciągu przewidywanego okresu ważności wzorca. Stabilność wzorca określa się jako liniową funkcję czasu oraz okresu ważności wzorca. Niepewność odtwarzanych przez wzorec wartości wyznacza się zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013, uwzględniając niepewność pomiaru gęstości, wzorców stosowanych do adiustacji przyrządu pomiarowego, temperatury oraz stabilność wzorca.

Po wprowadzeniu do obrotu (katalogu), każdą partię wzorca sprawdza się dwukrotnie w ciągu zadeklarowanego okresu ważności albo w odstępach czasu, w jakich zaobserwowano zmianę wartości odtwarzanej wielkości wynoszącą około 20 % deklarowanej wartości niepewności. W przypadku gdy zmiany odtwarzanej wielkości przekraczają 90 % deklarowanej niepewności, to podejmuje się odpowiednie działania:

wstrzymuje się wprowadzenie danej partii do obrotu, albo skraca się okres ważności deklarowany w świadectwie (w porozumieniu z klientem), albo, w odniesieniu do wzorców sprzedanych których termin ważności nie minął, informuje się klienta.

Certyfikowane wartości gęstości wzorców odniesione są do państwowego wzorca jednostki miary gęstości. Laboratorium dysponuje wzorcami o randze wzorców państwowych od kilkudziesięciu lat. W 1983 r. świadectwa etalonu otrzymały dwa stanowiska: jednostki gęstości cieczy i jednostki gęstości ciała stałego. W latach dziewięćdziesiątych XX w. wprowadzono do stosowania wzorzec stały, monokryształ krzemu WASO 9.2 w kształcie prostopadłościanu, którego gęstość wyznaczana była dwukrotnie wobec wzorców PTB. WASO 9.2 został uznany za wzorzec państwowy w 1999 r. Od 2003 r. Laboratorium posiada wykonaną z monokryształu krzemu 1 kg kulę SILO2, która została dwukrotnie wywzorcowana metodą flotacji ciśnieniowej wobec wzorców pierwotnych PTB: w 2003 r. i w 2013 r. oraz wykonaną z monokryształu krzemu kulę o masie 200 g (od 2013 r.)



Rys. 5. Wzorce krzemowe WASO 9.2 i SILO2

Wzorce krzemowe (rys. 5) zapewniają spójność z międzynarodowym systemem miar. Wzorce te przekazują jednostkę miary gęstości na stanowisku ważenia hydrostatycznego (rys. 6) wzorcom ciekłym, stosowanym do wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych Laboratorium, adiustowanych za pomocą wody i powietrza. Metody przygotowania wody oraz źródła liczbowych danych odniesienia przywołano wyżej, natomiast gęstość powietrza określa się zgodnie z równaniem CIPM 2007 [6], na podstawie pomiarów warunków środowiskowych.

Laboratorium Głównego Urzędu Miar zajmujące się pomiarami gęstości wytwarza certyfikowane materiały odniesienia od kilkudziesięciu lat. Wzorce te odgrywają coraz większą rolę w związku z rosnącą liczbą przyrządów elektronicznych. Kompetencje techniczne Laboratorium potwierdza poprzez udział w porównaniach międzynarodowych: w latach 70-tych i 80-tych w ramach RWPG (pomiar gęstości wzorców stałych – pływaków kwarcowych i ciekłych, metodą piknometryczną i za pomocą gęstościomierzy oscylacyjnych). W latach 90-tych prowadzono porównania dwustronne, m.in. stałych wzorców krzemowych (WASO 9.2 i roboczego Si3).

Od kilkunastu lat Laboratorium uczestniczy w porównaniach regionalnych i regionalnych kluczowych, m.in.:

- EUROMET.M.D-K2 (EUROMET 627) „Porównania gęstości cieczy metodą ważenia hydrostatycznego”, 2001
- EUROMET.M.D-K4 (EUROMET 702) „Wzorcowanie areometrów szklanych metodą ważenia hydrostatycznego”, 2003–2005
- EURAMET.M.D-K2 (EURAMET 1019) „Porównania gęstości cieczy metodą ważenia hydrostatycznego”, 2008–2009
- EURAMET.M.D-K1.1 (EURAMET 1031) „Porównania gęstości ciał stałych”, 2008–2010
- EURAMET 1112 „Porównania wilgotnych wzorców etanolowych”, 2009–2010
- CCM.D-K4 „Wzorcowanie areometrów szklanych”, 2011–2012
- EURAMET.M.D-S1 (EURAMET 1240) „Wzorcowanie gęstościomierzy oscylacyjnych”, 2012–2013
- EURAMET 1109 Peer-review of QMSs, 2014–2015,
- EURAMET 1297 Wzorcowanie piknomietru 50 ml i kolby miarowej 500 ml, 2014–2015.

Wyniki uzyskane w trakcie ww. porównań potwierdzają zachowanie spójności pomiarowej z międzynarodowym systemem miar. W bazie danych dotyczących porównań kluczowych (KCDB), dostępnej na stronie Międzynarodowego Biura Miar i Wag (BIPM), zawierającej informacje o porównaniach oraz o możliwościach pomiarowych i zakresie usług (CMC) ich uczestników, znajdują się wpisy GUM dotyczące

zakresu i niepewności pomiarów gęstości cieczy i ciał stałych. Wpisy te są uzupełniane po opublikowaniu wyników kolejnych porównań.



Rys. 6. Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku ważenia hydrostatycznego

Literatura

- [1] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM) PKN-ISO/IEC Guide 99.
- [2] Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań. PN-EN ISO 3696:1999 i PN-EN ISO 3696:1999/Ap1:2004.
- [3] Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-chemical Properties, 1987. Zalecenia IUPAC.
- [4] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto and N. Bignell: Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports. Metrologia 38 (2001), s. 301-309.
- [5] H. Bettin, F. Spieweck: Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur nach Einführung der Internationalen Temperaturskala von 1990. PTB-Mitteilungen 100 (1990), s. 195-196.
- [6] A. Picard, R. S. Davis, M. Gläser, K. Fujii: Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007). Metrologia 45 (2008).

TAB. 1. CIEKŁE WZORCE GĘSTOŚCI (DESYMETRYCZNE)

Nr GUM	Materiał odniesienia	Wartość gęstości w temperaturze 20 °C (kg/m ³)	Niepewność rozszerzona (kg/m ³)
1.1	n-Heksan	660	0,05
1.2	n-Heptan	684	0,05
1.3	2,2,4- Trimetylopentan	692	0,05
1.4	n-Nonan	718	0,05
1.5	n-Oktan	703	0,05
1.6	Metylocykloheksan	770	0,05
1.7	Cykloheksan	778	0,05
1.8	Toluen	867	0,05
1.9	Chlorobenzen	1106	0,05
1.10	2,4-Dichlorotoluen	1250	0,05
1.11	Tetrachloroetylen	1621	0,05

W tabeli podano nominalne wartości gęstości wzorców w temperaturze 20 °C. Wartości gęstości odtwarzane przez wzorzec z danej serii w zakresie temperatury odniesienia oraz okres ważności wzorca podaje się w *Świadectwie materiału odniesienia*.

Wartości gęstości wzorców certyfikuje się w następujących zakresach temperatury:

(15 ÷ 25) °C,

(15 ÷ 50) °C,

(15 ÷ 70) °C (na życzenie klienta).

Wzorce dostarczane są w zatopionych szklanych ampułkach, zawierających po 10 cm³ cieczy.

Wzorce lepkości cieczy (wiskozymetryczne)

Odtwarzaną wielkością fizykochemiczną jest lepkość kinematyczna związana poniższą zależnością z lepkością dynamiczną:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (1)$$

gdzie:

ν – lepkość kinematyczna,

η – lepkość dynamiczna,

ρ – gęstość.

W układzie SI wyżej wymienione wielkości wyrażane są w następujących jednostkach:

$$\nu - \text{m}^2/\text{s}, \quad \eta - \text{Pa}\cdot\text{s}, \quad \rho - \text{kg}/\text{m}^3. \quad (2)$$

W praktyce laboratoryjnej stosuje się wielokrotności jednostek podawanych w układzie SI w celu odniesienia mierzonych wartości lepkości: kinematycznej i dynamicznej cieczy do wartości lepkości wody jako wzorca pierwotnego w dziedzinie wiskozymetrii: ν – mm^2/s i η – $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

Zakres wartości lepkości kinematycznej odtwarzanej przez wzorce wiskozymetryczne w GUM wynosi: $(1 \div 150\,000) \text{ mm}^2/\text{s}$ w temperaturze z zakresu $(20 \div 80)^\circ\text{C}$. Niepewność rozszerzona względna szacowana przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$ zawiera się w przedziale: $(0,1 \div 0,7) \%$

(tabela 1, rys. 1). Pomiar lepkości cieczy, a zwłaszcza wzorcowanie cieczy wiskozymetrycznych, wymaga precyzyjnej kontroli temperatury całego układu pomiarowego. Zależność pomiędzy temperaturą a lepkością dynamiczną cieczy opisuje między innymi równanie Arrheniusa-Guzmana:

$$\eta = C \cdot \exp(E / RT), \quad (3)$$

gdzie:

C – stała charakterystyczna dla danej cieczy,

E – molowa energia aktywacji przepływu lepkiego,

$R = k_B \cdot N_A$ – stała gazowa,

N_A – stała Avogadro,

k_B – Boltzmannna.



Rys. 1. Wzorce lepkości cieczy

Do sporządzania wzorców lepkości wykorzystuje się wystarzone oleje mineralne (OM) pochodzenia naturalnego (otrzymywane w wyniku frakcjonowanego oczyszczania ropy naftowej) oraz syntetycznie otrzymywane polibuteny (PB) (uzyskiwane na drodze polimeryzacji α -olefin) o właściwościach cieczy newtonowskich. Ze względu na dość dużą odporność chemiczną oraz niską higroskopijność związków wchodzących w skład ww. olejów, stabilność właściwości fizykochemicznych wzorców wiskozymetrycznych jest stosunkowo wysoka. Wzorce wiskozymetryczne odtwarzają wartości lepkości w granicach podanych niepewności przez określony termin ważności – do 9 miesięcy.

Wzorce wiskozymetryczne konfekcjonowane są w szklanych butelkach (rys. 1), oznaczonych etykietami zawierającymi informacje dotyczące: symbolu wzorca, serii, lepkości kinematycznej, dynamicznej, gęstości i terminu ważności. Materiał odniesienia powinien być przechowywany w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, w szczelnie zamkniętym opakowaniu. Porcje wzorca pobierane z butelki przeznaczone są do jednorazowego użycia.

Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej, ISO (*International Organization for Standardization*) oraz Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej, IUPAC (*The International Union Of Pure and Applied Chemistry*), wzorcem pierwotnym w dziedzinie lepkości jest dwukrotnie destylowana woda, dla której wartość lepkości kinematycznej w temperaturze 20 °C wynosi: $\nu = 1,0034 \text{ mm}^2/\text{s}$, a wartość lepkości dynamicznej: $\eta = 1,0016 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Wartość lepkości kinematycznej wzorców wyznacza się grawitacyjną metodą kapilarną. Polega ona na określeniu wartości lepkości równoległe na dwóch wzorcowych wiskozymetrach kapilarnych szklanych typu Ubbelohde (Master Viscometer) z kapilarą o długości około 500 mm (rys. 2).

Zasada pomiarów lepkości za pomocą wiskozymetrów kapilarnych szklanych została oparta na prawie *Hagen-Poiseuille'a*:

$$\nu = \frac{\pi R^4 g h}{8VL} \tau \quad (4)$$

gdzie:

V – objętość cieczy, przepływającej przez kapilarę wiskozymetru,

τ – czas, w którym ciecz przepływa przez kapilarę wiskozymetru,

L – długość kapilary,

R – promień kapilary,

g – przyciąganie ziemskie,

h – wysokość słupa cieczy.

Wielkości geometryczne są charakterystyczne dla danego wiskozymetru i określają stałą wiskozymetru, $K - \text{mm}^2/\text{s}^2$:

$$\nu = K \cdot \tau \quad (5)$$

gdzie:

ν – lepkość kinematyczna cieczy,

τ – czas, w którym ciecz przepływa od kresy górnej do kresy dolnej zbiornika pomiarowego wiskozymetru.



Rys. 2. Wiskozymetr szklany kapilarny typu Ubbelohde

Wzorcowanie polega na wykonaniu serii pomiarów czasu przepływu materiału odniesienia od kresy górnej (E) do kresy dolnej (F) zbiornika pomiarowego wiskozymetru wzorcowego (rys. 3) w danej temperaturze odniesienia, obliczeniu średniego czasu przepływu, t_{sr} , a następnie wyznaczeniu wartości lepkości kinematycznej wzorca wiskozymetrycznego według wzoru (6):

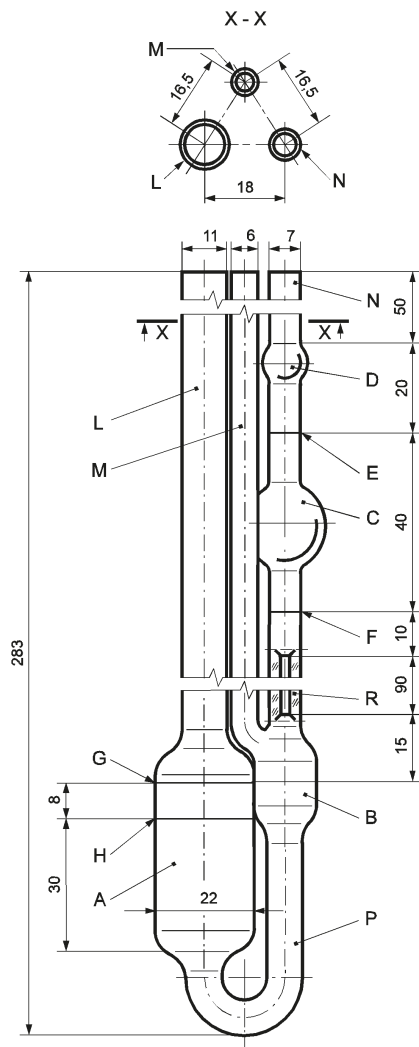
$$\nu = K \cdot t_{sr} \cdot C_{KE} \cdot C_B \cdot C_S, \quad (6)$$

gdzie:

C_{KE} – poprawka związana z energią kinetyczną przepływającej cieczy,

C_B – poprawka na wypór powietrza,

C_S – poprawka na napięcie powierzchniowe badanej cieczy.



Rys. 3. Rzut płaski wiskozymetru kapilarnego szklanego typu Ubbelohde

Następnie wyznaczana jest wartość niepewności pomiaru lepkości zgodnie z wytycznymi zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 uwzględniając min. niepewność pomiaru lepkości, temperatury oraz stabilność wzorca.

Przekazanie jednostki lepkości do coraz wyższych zakresów lepkości kinematycznej odbywa się metodą „step-up”. W pierwszym kroku polega ona na wywzorcowaniu pierwszego kompletu wiskozymetrów wzorcem pierwotnym w temperaturze 20 °C, a następnie na powtarzaniu procedury wzorcowania kolejnych kompletów wiskozymetrów o coraz większych wartościach stałych, K i oznaczaniu lepkości cieczy wiskozymetrycznych o coraz większych wartościach lepkości kinematycznej ν , dochodząc do coraz większych wartości lepkości. Przekazywanie jednostki lepkości odbywa się na stanowisku pomiarowym, wzorca odniesienia jednostki miary lepkości GUM, nr: S01 (rys. 4).



Rys. 4. Stanowisko pomiarowe (S01) wzorca odniesienia jednostki miary lepkości – do wzorcowania wzorcowych wiskozymetrów kapilarnych szklanych i wzorców lepkości cieczy w temp. 20 °C

Zestaw wzorców lepkości cieczy uzyskany metodą „step-up” wykorzystywany jest w Pracowni Fizykochemii Samodzielnego Laboratorium Masy dla potrzeb własnych laboratorium oraz jest sprzedawany producentom i użytkownikom przyrządów do pomiarów lepkości. Wzorce lepkości są stosowane m.in. w przemyśle chemicznym, kosmetycznym, spożywczym, farmaceutycznym czy petrochemicznym. Certyfikowane materiały odniesienia są wykorzystywane do wzorcowania różnego typu przyrządów do pomiaru lepkości. Są to m.in.:

- wiskozymetry kapilarne szklane (m.in.: Ubbelohde, Cannon-Fenske routine, Cannon – Fenske opaque, Pinkiewicz),
- wiskozymetry z opadającym ciałem (wiskozymetr Höpplera),
- wiskozymetry Stabingera,
- wiskozymetry rotacyjne różnego typu,
- kubki wypływowe.

Charakterystyka metrologiczna wzorców w temperaturze 20 °C (tabela 1) oraz w temperaturach wyższych niż 20 °C wyznaczana jest na stanowiskach pomiarowych, odpowiednio: nr S01 (rys. 4) oraz S03 (rys. 5).



Rys. 5. Stanowisko pomiarowe, nr S03 – do wzorcowania wzorców lepkości cieczy w zakresie temperatur: $(25 \pm 80)^\circ\text{C}$

Laboratorium Głównego Urzędu Miar od lat 90-tych ubiegłego stulecia uczestniczy w porównaniach oraz projektach międzynarodowych potwierdzając tym samym swoje kompetencje techniczne w dziedzinie lepkości.

Wśród nich znalazły się porównania kluczowe organizowane przez BIPM czy (EUROMET) EURAMET. Od 1992 co roku jest organizowany projekt pt. Cooperative Kinematic Viscosity Program ASTM D02.07.A, koordynowany przez firmę Cannon oraz Amerykańskie Stowarzyszenie do Badań i Materiałów. Poniżej

znajduje się zestawienie kilku kluczowych porównań międzynarodowych w których brało udział Laboratorium:

- EUROMET M.V.-K3 (415) „Pomiary lepkości kinematycznej wzorców lepkości: poly- α -olefiny A 5000 w temp.: 20°C , 40°C i 80°C oraz olefiny, B 500 000 w temp.: 20°C , 25°C i 40°C ”;
- CCM.V-K1.A „Pomiary lepkości kinematycznej wzorca A o lepkości kinematycznej: $10\text{ mm}^2/\text{s}$ w temp. 20°C ”;
- CCM.V-K1.B1 „Pomiary lepkości wzorca B1, lepkość kinematyczna: $1300\text{ mm}^2/\text{s}$ w temp. 20°C ”;
- CCM.V-K1.B2 „Pomiary lepkości wzorca B2, lepkość kinematyczna: $400\text{ mm}^2/\text{s}$ w temp. 40°C ”;
- CCM.V-K1.C „Pomiary lepkości wzorca C, lepkość kinematyczna: $40\,000\text{ mm}^2/\text{s}$ w temp. 20°C ”;
- CCM.V-K3 „Pomiary lepkości wzorców lepkości: $6\text{ mm}^2/\text{s}$ w 15°C , $5\text{ mm}^2/\text{s}$ w 20°C , $2000\text{ mm}^2/\text{s}$ w 20°C , $500\text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C , $160\,000\text{ mm}^2/\text{s}$ w 20°C i $25\,000\text{ mm}^2/\text{s}$ w 40°C ”.

W dziedzinie pomiarów lepkości GUM posiada 31 wpisów do bazy BIPM (KCDB) – 31 CMCs (Calibration and Measurement Capabilities) (tabele 1 ÷ 4):

1) dla wiskozymetrów kapilarnych szklanych typu Ubbelohde w temperaturze 20 °C:

TAB. 1.

Lp.	Stała wiskozymetru, K (mm ² /s ²)	Niepewność U (%)
1.	0,001 ÷ 0,01	0,1
2.	0,01 ÷ 0,03	0,14
3.	0,03 ÷ 3	0,2
4.	3 ÷ 10	0,25
5.	10 ÷ 30	0,3
6.	30 ÷ 100	0,4

2) dla wzorcowych cieczy newtonowskich (materiałów odniesienia) w zakresie temperatur: (20 ÷ 40) °C:

TAB. 2.

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność U (%)
1.	1 ÷ 1,4	0,2
2.	3,6 ÷ 5	0,2
3.	4,1 ÷ 7	0,2
4.	6,8 ÷ 13	0,2

3) dla materiałów odniesienia w zakresie temperatur: (20 ÷ 80) °C:

TAB. 3.

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność U (%)
1.	3,8 ÷ 19,7	0,2
2.	5,8 ÷ 39,5	0,2
3.	8 ÷ 81	0,25
4.	10,1 ÷ 110	0,25
5.	15,2 ÷ 253	0,25
6.	21 ÷ 490	0,25
7.	43 ÷ 1500	0,25
8.	140 ÷ 5700	0,3
9.	200 ÷ 10000	0,4
10.	250 ÷ 17600	0,45
11.	580 ÷ 44000	0,5
12.	750 ÷ 58000	0,5
13.	1700 ÷ 15000	0,7

4) dla cieczy newtonowskich:

TAB. 4.

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność U (%)	Zakres temperatury (°C)
1.	1 ÷ 5	0,15	20 ÷ 40
2.	5 ÷ 10	0,2	20 ÷ 40
3.	20 ÷ 50	0,2	20 ÷ 80
4.	50 ÷ 2000	0,25	20 ÷ 80
5.	2000 ÷ 6000	0,4	20 ÷ 80
6.	10000 ÷ 20000	0,45	20 ÷ 80
7.	20000 ÷ 50000	0,5	20 ÷ 80
8.	50000 ÷ 150000	0,7	20 ÷ 80

Literatura

- [1] Miecznikowska W. i współpracownicy „Wiskozymetryczne wzorce miar”, wyd. przez Generalny Urząd Jakości i Miar, 1970.
- [2] Raport Techniczny ISO/TR 3666, 1998.
- [3] Marsch K.N. IUPAC – Recommended Reference Materials for the Realization of Physical-chemical Properties, Section Viscosity, Pure Appl. Chem. 52, 2393-2404, 1980.
- [4] Norma ISO 3105: 1994 „Glass capillary kinematic viscometers – Specifications and operating instructions”.
- [5] Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik GUM, 1999.
- [6] EA-4/02 M: 2013 „Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu” wyd. pol. z 2013 r.
- [7] Raport PTB-ThEx-22, 2001.
- [8] PN-EN ISO 17034:2017-03 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [9] H. Bauer, G Kingenberg EUROMET.M. V-K3 Key intercomparison of liquid viscosity measurement PTB-Th Ex-22.
- [10] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM) PKN-ISO/IEC Guide 99.

TAB. 5. WZORCE LEPKOŚCI CIECZY (WISKOZYMETRYCZNE)

Wartości lepkości wzorców są odniesione do wzorca pierwotnego jednostki miary lepkości.

Nr GUM	Substancja	Dane metrologiczne wzorca	
		Lepkość kinematyczna, ν (mm ² /s)* w temp. (20,00 ± 0,01) °C	Niepewność rozszerzona (%)**
2.1	Olej mineralny OM-2	2	0,1
2.2	Olej mineralny OM-5	5	0,2
2.3	Olej mineralny OM-10	10	0,2
2.4	Olej mineralny OM-20	20	0,2
2.5	Olej mineralny OM-30	30	0,2
2.6	Olej mineralny OM-50	50	0,2
2.7	Olej mineralny OM-80	80	0,2
2.8	Olej mineralny OM-140	140	0,2
2.9	Olej mineralny OM-250	250	0,2
2.10	Olej mineralny OM-650	650	0,2
2.11	Olej mineralny OM-1000	1000	0,2
2.12	Olej mineralny OM-1400	1400	0,2
2.13	Olej mineralny OM-2000	2000	0,5
2.14	Polibuten PB-3	3000	0,5
2.15	Polibuten PB-5	5000	0,5
2.16	Polibuten PB-10	10 000	0,5
2.17	Polibuten PB-15	15 000	0,5
2.18	Polibuten PB-20	20 000	0,7
2.19	Polibuten PB-30	30 000	0,7
2.20	Polibuten PB-40	40 000	0,7
2.21	Polibuten PB-60	60 000	0,7
2.22	Polibuten PB-150	150 000	0,7
2.23	Polibuten PB-25	25 000	0,7
2.24	Olej mineralny OM-13	13	0,2
2.25	Olej mineralny OM-15	15	0,2
2.26	Olej mineralny OM-800	800	0,2

* Wartości nominalne lepkości kinematycznej [ν /mm²/s]. Dokładne wartości lepkości podawane są wraz z okresem ważności wzorca w *Świadectwie materiału odniesienia*.

** Niepewność pomiaru lepkości wyznaczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02:M przy prawdopodobieństwie rozszerzenia 95 % i współczynniku rozszerzenia, $k = 2$.

Okres ważności wzorca do 9 m-cy w zależności od stabilności fizykochemicznej wzorca w czasie.

Wzorce są certyfikowane również w zakresie temperatur: (25 ÷ 80) °C.

Wzorce konfekcjonowane są w butelkach o pojemności 100 cm³.

Wzorce pH – pierwotne

Kwasowość roztworów, zależna od aktywności jonów wodorowych, określana jest za pomocą wielkości pH, zdefiniowanej jako ujemny logarytm dziesiętny względnej aktywności jonów wodorowych w roztworze [1]:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}{m_0} \quad (1)$$

gdzie:

a_{H^+} – względna aktywność jonów wodorowych w roztworze zawierającym m_{H^+} jonów wodorowych (mol/kg rozpuszczalnika),

m_{H^+} – molalność jonów wodorowych (mol/kg rozpuszczalnika),

γ_{H^+} – molalny współczynnik aktywności jonów wodorowych,

m_0 – molalność standardowa (1 mol/kg rozpuszczalnika).

Jednostką wielkości pH jest 1. Zakres wartości pH (skala pH) w danym środowisku zależy przede wszystkim od właściwości rozpuszczalnika. Zakres skali pH w danym środowisku, w danej temperaturze, jest określona przez wartość stałej autodysocjacji cząsteczek rozpuszczalnika. W roztworach wodnych, gdzie ustala się równowaga pomiędzy jonami wodorowymi i wodorotlenowymi a cząsteczkami wody, wartość stałej równowagi

autodysocjacji cząsteczek wody w temperaturze 25°C wynosi $1,008 \cdot 10^{-14}$ co oznacza, że zakres skali pH rozciąga się od 0 do 14, a roztwór obojętny odpowiada pH = 7. W temperaturze 0°C, pH roztworu obojętnego wynosi 7,5, zaś w temperaturze 60°C wynosi 6,5.

Wartości pH są odtwarzane przez materiały odniesienia pH, czyli wzorce pH. Stanowią je wywzorcowane roztwory buforowe. Składnikami takich roztworów jest na przykład słaby kwas oraz sól tego kwasu z silną zasadą albo słaba zasada oraz sól tej zasady z silnym kwasem. Roztwory buforowe charakteryzują się tym, że ich wartości pH ulegają tylko bardzo niewielkim zmianom pod wpływem dodatków kwasów i zasad oraz przy rozcieńczaniu. Aktualnie w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii są wytwarzane wyłącznie wodne wzorce pH. W zależności od metody wzorcowania materiałów odniesienia i właściwości wzorcowanych roztworów buforowych wzorce pH dzielimy na wzorce pierwotne (podstawowe) i wzorce wtórne.

Pierwotne wzorce pH, wytwarzane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii, spełniają wymagania zalecenia IUPAC z roku 2002 [1], a więc:

- są wzorcowane metodą podstawową w ogniwach bez przenoszenia jonów (ogniwa Harneda),
- są to roztwory buforowe, o sile jonowej nie większej niż 0,1 mol/kg, charakteryzujące się odpowiednio wysokimi wartościami buforowymi (miara niewrażliwości pH roztworu po dodaniu kwasu lub zasady), niskimi wartościami rozcieńczenia (zmiana pH na skutek rozcieńczenia) oraz niewielką zależnością pH od temperatury,
- wykazują niską wartość resztkowego potencjału ciekłego połączenia w ogniwach, z przenoszeniem jonów (np. w ogniwie z elektrodą szklaną),
- substancje buforowe, z których są sporządzane wzorce pH, charakteryzują się długim okresem stabilności.

Zasada wzorcowania materiałów odniesienia pH metodą podstawową opiera się na pomiarach siły elektromotorycznej ogniwo wodorowo-chlorosrebrowych, bez przenoszenia jonów (ogniwa Harneda) zawierających wzorzec pH z dodatkami niewielkiej ilości jonów chlorkowych m_{Cl^-} (od 0,005 mol/kg do 0,02 mol/kg):

Pt(Pd) |H₂| wzorzec pH, Cl⁻ |AgCl|Ag

Ponieważ termodynamiczne metody pomiarowe pozwalają na wyznaczenie tylko średniej wartości współczynnika aktywności γ_{\pm} wszystkich jonów obecnych w roztworze, wyznaczenie wartości pH, zgodnie z równaniem (1), wymaga obliczenia wartości współczynnika aktywności pojedynczego jonu. W przypadku wyznaczania wartości pH wzorców pierwotnych o sile jonowej $\leq 0,1$ mol/kg, do obliczeń współczynnika aktywności pojedynczych jonów (jonów chlorkowych) jest zastosowana teoria elektrolitów Debye-Hückela oraz konwencja Batesa-Guggenheima [2].

Procedura wyznaczenia wartości pH wzorców pierwotnych [3] składa się z następujących etapów:

- wyznaczenie wartości potencjałów standardowych elektrod chlorosrebrowych, E^0 , w ogniwach Harneda zawierających roztwór kwasu solnego: pomiary sił elektromotorycznych, E , ogniwo wodorowo-chlorosrebrowych w roztworze kwasu solnego

o precyzyjnie oznaczonej zawartości HCl (ok. 0,01 mol/kg) metodą kulometryczną lub miareczkowania potencjometrycznego:

$$E^0 = E + \Delta E + \left(\frac{2RT}{F} \ln 10 \right) \cdot \log \left(\frac{m_{\text{HCl}} \gamma_{\pm \text{HCl}}}{m_0} \right) \quad (2)$$

gdzie:

m_{HCl} – molalna zawartość kwasu solnego,

$\gamma_{\pm \text{HCl}}$ – średni współczynnik aktywności jonów H⁺ i Cl⁻ w roztworze HCl,

ΔE – poprawka na ciśnienie cząstkowe wodoru,

R – stała gazowa,

T – temperatura termodynamiczna,

F – stała Faradaya.

- wyznaczenie wartości tzw. funkcji kwasowości, $p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$, dla poszczególnych ogniwo zawierających dany roztwór buforowy z różnymi dodatkami jonów chlorkowych m_{Cl^-}

$$p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) = -\log \left(\frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}{m_0} \right)_{m_{\text{Cl}^-}} = \frac{(E - E^0) \cdot F}{RT \ln 10} + \log \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_0} \quad (3)$$

- ekstrapolacja wartości funkcji kwasowości do zawartości jonów chlorkowych równej zero $p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$
- obliczenie wartości pH wzorca pierwotnego (PRM) z następującej zależności:

$$\text{pH}(\text{PRM}) = p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0 + \log \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

gdzie:

$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{A\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$ (równanie wynikające z teorii Debye'a-Hückela z zastosowaniem konwencji Batesa - Guggenheima dla elektrolitów o sile jonowej $I \leq 0,1$ mol/kg; A – stała zależna od temperatury).

Na rys. 1 przedstawiono stanowisko pomiarowe państwowego wzorca jednostki miary pH w Głównym Urzędzie Miar.



Rys. 1. Państwowy wzorzec jednostki miary pH

Na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary pH są wykonywane wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia pH w zakresie od 1 do 11, w zakresie temperatur od 5°C do 50°C. Niepewności rozszerzone ($k = 2$)

wzorcowania wzorców pierwotnych pH w temperaturze 25 °C w GUM są w granicach od 0,002 do 0,007 i są podane w deklaracjach zdolności pomiarowych (CMC), znajdujących się w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM). Pracownia Analiz Elektrochemicznych uczestniczyła w wielu porównaniach międzynarodowych, w tym organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM), w celu potwierdzenia kompetencji w zakresie realizowanych wzorcowań i pomiarów pH metodą podstawową.

Pracownia Analiz Elektrochemicznych uczestniczyła w następujących porównaniach:

- EUROMET proj. 300 „Porównanie definicyjnych metod pomiaru pH – pH ≈ 4,0 i pH ≈ 6,9”
- EUROMET proj. 370 „Porównanie podstawowych wzorców pomiarowych pH – pH ≈ 4,0 i pH ≈ 7,4”
- EUROMET proj. 424 „Porównanie podstawowych wzorców pomiarowych pH – pH ≈ 9,2 i pH ≈ 10,0”
- CIPM CCQM-K9 „Wyznaczenie wartości pH dwóch buforów fosforanowych za pomocą pomiarów w ogniwach Harneda – pH ≈ 6,8 i pH ≈ 7,0”
- CIPM CCQM-K17 „Wyznaczenie wartości pH buforu ftalanowego za pomocą pomiarów w ogniwach Harneda – pH ≈ 4,0”
- CIPM CCQM-P37 „Fundamentalne badania wzorców pH – pH ≈ 6,8”
- CIPM CCQM-K19 „pH buforu boranowego – pH ≈ 9,0”
- CIPM CCQM-K18 „pH buforu węglanowego – pH ≈ 10,0”
- CIPM CCQM-K20 „pH buforu szczawianowego – pH ≈ 2,0”
- CIPM CCQM-K91 „pH buforu ftalanowego – pH ≈ 4,0”
- CIPM CCQM-K99 „pH buforu fosforanowego – pH ≈ 7,5”
- CIPM CCQM-K18.2016 „pH buforu węglanowego – pH ≈ 10,0”
- CIPM CCQM-P93 „Porównanie preparatywne fosforanowego CRM – pH ≈ 6,86”

Pracownia Analiz Elektrochemicznych potwierdziła swoje kompetencje także w dziedzinie oznaczeń zawartości kwasu solnego:

- CIPM CCQM-P19 „Określenie zawartości kwasu solnego ≈ 0,01 mol/kg”
- CIPM CCQM-P19.1 „Określenie zawartości kwasu solnego ≈ 0,01 mol/kg”
- CIPM CCQM-K73/CCQM-P19.2 „Określenie zawartości H⁺ w kwasie solnym”

Wzorce pierwotne pH są sporządzane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych (tab. 1), zgodnie z instrukcją [4]. Do sporządzenia roztworów wzorców są stosowane substancje chemiczne o czystości nie mniejszej niż 99,5 % oraz woda o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm w temperaturze 25 °C.

Okres ważności pierwotnych materiałów odniesienia pH wynosi 30 dni. Pierwotne materiały odniesienia pH (rys. 2) są przeznaczone przede wszystkim do wzorcowania wtórnych wzorców pH, a także do wzorcowania układów pomiarowych pH (elektrody pehametryczne, pehametry wraz z elektrodami pehametrycznymi).



Rys. 2. Pierwotne materiały odniesienia pH sporządzane i wzorcowane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM

Literatura

- [1] IUPAC Recommendations 2002: Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures. Pure Appl. Chem., Vol. 74, 2169 (2002).
- [2] R. G. Bates, E. A. Guggenheim, Pure Appl. Chem., 1, 163 (1960).
- [3] Instrukcja „Wzorcowanie podstawowych materiałów odniesienia pH” (IW1-QM.PH).
- [4] Instrukcja „Postępowanie przy sporządzaniu pehametrycznych materiałów odniesienia” (IP2-QM.PH).
- [5] Instrukcja „Wzorcowanie wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą dwu-wodorowego ogniwa różnicowego” (IW2-QM.PH).
- [6] Instrukcja „Wzorcowanie wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną” (IW4-QM.PH).

TAB. 1. PIERWOTNE MATERIAŁY ODNIESIENIA PH GUM I ICH DANE METROLOGICZNE DLA TEMPERATURY 25 °C

Nr GUM	Materiał odniesienia	Molalność, mol/kg	Wartość pH w temperaturze 25 °C	Niepewność rozszerzona
3.1	Szczawianowy dihydrat diszczawianu potasu $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	1,68	0,007
3.3	Cytrynianowy cytrynian potasu $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,05	3,78	0,003
3.4	Ftalanowy wodoroftalan potasu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	0,05	4,01	0,003
3.5	Fosforanowy (1:1) diwodorofosforan (V) potasu KH_2PO_4 wodorofosforan (V) disodu Na_2HPO_4	0,025 0,025	6,86	0,003
3.27	Fosforanowy (1:1,37) diwodorofosforan (V) potasu KH_2PO_4 wodorofosforan (V) disodu Na_2HPO_4	0,01955 0,02687	7,00	0,003
3.6	Fosforanowy (1:3,5) diwodorofosforan (V) potasu KH_2PO_4 wodorofosforan (V) disodu Na_2HPO_4	0,00870 0,03043	7,41	0,003
3.7	Boraksowy dekahydrat tetraboranu sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,01	9,18	0,005
3.8	Węglanowy węglan (IV) disodu Na_2CO_3 wodorowęglan (IV) sodu NaHCO_3	0,025 0,025	10,01	0,005

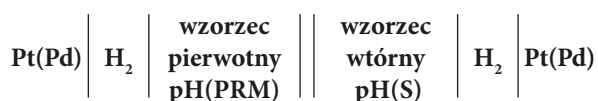
Pierwotne materiały odniesienia pH wymienione w tabeli są wodnymi roztworami ww. soli. Podane wartości pH są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości pH dla danych serii materiałów odniesienia oraz okresy ważności są podawane w *Świadectwach materiału odniesienia*. Deklarowane niepewności nie zawierają udziału niepewności wynikającej z konwencji Batesa-Guggenheima wynoszącej 0,010 ($k = 2$).

Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 500 cm³.

Wzorce pH – wtórne

Wtórne materiały odniesienia pH są wzorcowane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych GUM w odniesieniu do wzorców pierwotnych pH. Do wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH są stosowane dwie metody wzorcowania.

1. Wartość pH wzorca wtórnego jest wyznaczana metodą pośredniego porównania z wzorcem pierwotnym, za pomocą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa dwuwodorowego z przenoszeniem jonów [1, 2]:



Metoda ma zastosowanie do wzorców tego samego typu, w zakresie pH od 1 do 11, których różnica wartości pH nie przekracza 0,02. Wówczas wartość potencjału ciekłego połączenia jest praktycznie równa zero. Niewielka różnica wartości pH pomiędzy wzorcem pierwotnym a wtórnym, ΔpH , jest wyrażona za pomocą następującego wzoru:

$$\Delta\text{pH} = \frac{E}{k}, \quad k = RT \ln 10 / F \quad (1)$$

gdzie:

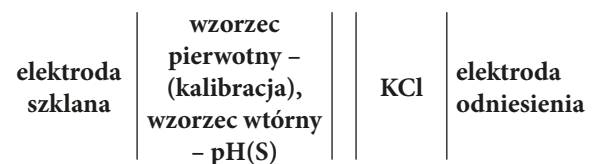
R – stała gazowa,

T – temperatura termodynamiczna,

F – stała Faradaya.

Wzorce wtórne pH wzorcowane za pomocą ogniwa dwuwodorowego z przenoszeniem jonów stanowią materiały odniesienia o takim samym składzie jak wzorce pierwotne pH. Wartości niepewności wzorcowań tą metodą są tak znikome, że w praktyce niepewności rozszerzone wzorców wtórnych mają te same wartości co niepewności analogicznych wzorców pierwotnych.

2. Wartość pH wzorca wtórnego jest wyznaczana za pomocą ogniwa zawierającego elektrodę szklaną [1, 3]:



Metoda polega na kalibracji pehametru wraz z ogniwem zawierającym elektrodę szklaną za pomocą pierwotnych wzorców pH (kalibracja dwupunktowa lub wielopunktowa), a następnie na pomiarach wartości pH wzorca wtórnego. Metodą tą są wzorcowane wtórne materiały odniesienia pH, odtwarzające wartości pH w zakresie od 1 do 13 (tab. 1). Na rys. 1 przedstawiono stanowisko pomiarowe do wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną w GUM.



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną w Pracowni Analiz Elektrochemicznych GUM

Wtórne wzorce pH są wytwarzane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych zgodnie z instrukcją [4]. Do sporządzania wzorców pH są stosowane substancje chemiczne o czystości nie mniejszej niż 99,5 % oraz woda o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż $1,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ w temperaturze 25°C . Spójność pomiarowa z jednostką miary pH wtórnych materiałów odniesienia pH (rys. 2), zarówno wzorcowanych w ogniwie dwuwodorowym, jak i za pomocą ogniwa zawierającego elektrodę szklaną, jest zapewniana poprzez zastosowanie pierwotnych certyfikowanych materiałów odniesienia pH.



Rys. 2. Wtórne materiały odniesienia pH sporządzane i wzorcowane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM

Wtórne materiały odniesienia pH są przeznaczone do wzorcowania układów pomiarowych pH (elektrody pehametryczne, pehametry wraz z elektrodami pehametrycznymi). W celu zminimalizowania błędów w pomiarach pH wzorce pH, stosowane do kalibracji układów pomiarowych pH, powinny mieć zbliżone właściwości do badanych próbek. Szczególnym parametrem jest siła jonowa roztworu: siła jonowa wzorców pH jest bliska $0,1 \text{ mol}/\text{kg}$, czystej wody – ok. $10^{-3} \text{ mol}/\text{kg}$, krwi – ok. $0,16 \text{ mol}/\text{kg}$, a wody morskiej – ok. $0,7 \text{ mol}/\text{kg}$. Różnice wartości sił jonowych wzorców pH i próbek powodują błędy mierzonych wartości pH wynikające z różnic spadków potencjałów na granicy ciełego połączenia w warunkach kalibracji układu oraz podczas pomiarów pH próbek. Duże błędy mierzonych wartości pH cieczy wodno-organicznych i organicznych powstają wówczas, gdy do kalibracji układu pomiarowego są stosowane wodne wzorce pH.

Literatura

- [1] IUPAC Recommendations 2002: „Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures”, Pure Appl. Chem., Vol. 74, 2169 (2002).
- [2] Instrukcja „Wzorcowanie wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą dwuwodorowego ogniwa różnicowego” (IW2-QM.PH).
- [3] Instrukcja „Wzorcowanie wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną” (IW4-QM.PH).
- [4] Instrukcja „Postępowanie przy sporządzaniu pehametrycznych materiałów odniesienia” (IP2-QM.PH).

TAB. 1. WTÓRNE MATERIAŁY ODNIESIENIA pH GUM WZORCOWANE ZA POMOCĄ OGNIWA Z ELEKTRODĄ SZKLANĄ (WZORCE WYTWARZANE DLA AKREDYTOWANYCH LABORATORIÓW WZORCUJĄCYCH ORAZ TERENOWEJ ADMINISTRACJI MIAR)

Nr GUM	Materiał odniesienia	Wartość pH w temperaturze 25 °C	Niepewność rozszerzona
4.1	Szczawianowy roztwór dihydratu diszczawianu potasu $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,68	0,01
4.3	Cytrynianowy roztwór cytrynianu potasu $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	3,78	0,01
4.4	Ftalanowy roztwór wodoroftalanu potasu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	4,01	0,01
4.5	Fosforanowy (1:1) roztwór diwodorofosforanu (V) potasu KH_2PO_4 i wodorofosforanu (V) disodu Na_2HPO_4	6,86	0,01
4.27	Fosforanowy (1:1,37) roztwór diwodorofosforanu (V) potasu KH_2PO_4 i wodorofosforanu (V) disodu Na_2HPO_4	7,00	0,01
4.6	Fosforanowy (1:3,5) roztwór diwodorofosforanu (V) potasu KH_2PO_4 i wodorofosforanu (V) disodu Na_2HPO_4	7,41	0,01
4.7	Boraksowy roztwór dekahydratu tetraboranu sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,18	0,02
4.8	Węglanowy roztwór węglanu (IV) disodu Na_2CO_3 i wodorowęglanu (IV) sodu NaHCO_3	10,01	0,02
4.9	Wapniowy nasycony w temperaturze 25 °C roztwór wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,4	0,1

Wtórne materiały odniesienia pH wymienione w tabeli są wodnymi roztworami ww. soli o takim samym składzie, jak wzorce pierwotne pH. Podane w tabeli wartości pH są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości pH dla danych serii materiałów odniesienia oraz okresy ważności są podawane w *Świadectwach materiału odniesienia*. Okres ważności wtórnych materiałów odniesienia pH o numerach 4.1, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 i 4.27 wynosi 12 miesięcy, zaś 4.7, 4.8 i 4.9 – 6 miesięcy.

Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 100 cm³ i 250 cm³.

Wzorce konduktometryczne – pierwotne

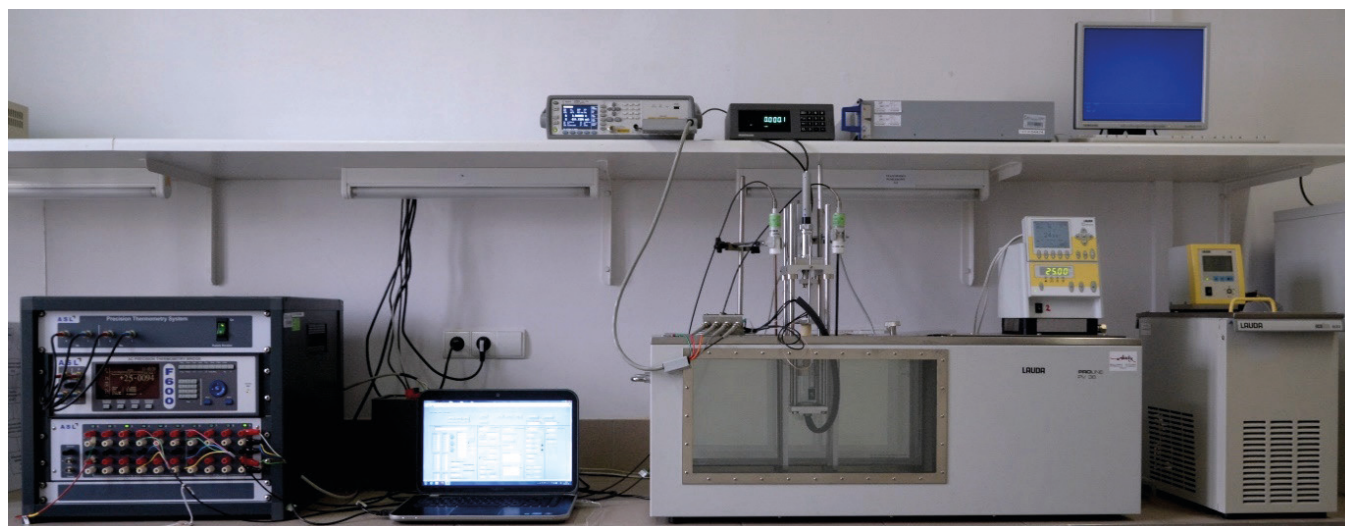
Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów jest miarą zdolności do przewodzenia prądu przez jony zawarte w roztworze. Ponieważ wszystkie jony obecne w roztworze mają swój wkład do przewodności, pomiar przewodności elektrycznej właściwej jest pomiarem niespecyficznym.

Przewodność elektrolitu jest zależna od natury jonów (m.in. ładunek, rozmiar i ruchliwość jonu), właściwości rozpuszczalnika (przenikalność dielektryczna, lepkość) i oddziaływań pomiędzy jonami, a także oddziaływań między jonami a cząsteczkami rozpuszczalnika. Jednostką przewodności elektrycznej właściwej jest S/m, gdzie $S = 1/\Omega$. Zakres przewodności elektrycznej właściwej w roztworach wodnych rozciąga się od 0,000 005 5 S/m (0,055 μ S/cm) dla ultra-czystej wody do powyżej 80 S/m (800 000 μ S/cm) dla np. ok. 30 % kwasu azotowego.

Wartości przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów są odtwarzane przez konduktometryczne materiały odniesienia, czyli wzorce konduktometryczne. W zależności od metody wzorcowania wzorce konduktometryczne dzielimy na wzorce pierwotne i wtórne. Pierwotne wzorce konduktometryczne są wzorcowane metodą podstawową (absolutną). Zasada tej metody, zrealizowanej po raz pierwszy w amerykańskim

instytucie metrologicznym NIST w końcu lat 80. ubiegłego stulecia, polega na pomiarze rezystancji elektrolitu (metoda z zastosowaniem prądu przemiennego) w naczyniu, którego stała została wyznaczona metodą precyzyjnego zwymiarowania geometrycznego [1, 2]. W późniejszych latach zostały zbudowane stanowiska pomiarowe do tego typu pomiarów także w innych NMI, m.in. w DFM (Dania), PTB (Niemcy), SMU (Słowacja) oraz w GUM (Polska).

W GUM są wytwarzane zarówno pierwotne, jak i wtórne konduktometryczne materiały odniesienia. Wyznaczenie wartości przewodności elektrycznej właściwej pierwotnego wzorca konduktometrycznego wykonuje się na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową. Metoda ta (metoda absolutna) polega na wyznaczeniu rezystancji elektrolitu w zwymiarowanym geometrycznie tłokowym naczyniu konduktometrycznym. Wartość rezystancji elektrolitu jest wyznaczana z pomiarów impedancji w funkcji częstotliwości prądu przemiennego dla dwóch położenia elektrody tłokowej. Wartość przewodności elektrycznej właściwej, κ , jest obliczana ze wzoru:



Rys. 1. Państwowy wzorzec jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnej Laboratorium Chemii GUM

$$\kappa = \frac{K}{(R_u - R_l)} \cdot \frac{1}{1 + \alpha(t - t_r)} = \frac{4 \cdot (l_l - l_u)}{(R_u - R_l) \cdot \pi \cdot D^2} \cdot \frac{1}{1 + \alpha(t - t_r)}$$

gdzie:

K – stała naczynia,

R_u – rezystancja elektrolitu (elektroda tłokowa w pozycji górnej),

R_l – rezystancja elektrolitu (elektroda tłokowa w pozycji dolnej),

D – wewnętrzna średnica naczynia konduktometrycznego,

l_u – położenie elektrody w pozycji górnej,

l_l – położenie elektrody w pozycji dolnej,

t – temperatura podczas pomiaru,

t_r – temperatura odniesienia,

α – współczynnik temperaturowy.

Na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów wykonuje się wzorcowania konduktometrycznych materiałów odniesienia w zakresie od 0,005 S/m do 20,0 S/m w temperaturze 25 °C zgodnie z [3]. Pierwotne konduktometryczne materiały odniesienia odtwarzają jednostkę miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów w zakresie od 0,01 S/m do 10 S/m, w którym każdy następny wzorzec odtwarza wartości dziesięciokrotnie większe od poprzedniego. Niepewność rozszerzona pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia zawiera się w granicach od 0,1 % do 0,3 % przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$ [4]. Źródłami niepewności wartości certyfikowanych (podawanych na *Świadectwach materiału odniesienia*) pierwotnych wzorców konduktometrycznych są niepewność wzorcowania

uwzględniająca również niepewność efektu rozpuszczenia CO₂, niepewność wynikająca ze stabilności krótko- oraz długoterminowej wzorca oraz niepewność jednorodności roztworu wzorca [5, 6, 7].

Pierwotne wzorce konduktometryczne, przedstawione w tabeli 1, są wytwarzane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych zgodnie z [8]. Do sporządzania roztworów pierwotnych wzorców konduktometrycznych w GUM używa się chloru potasu o czystości 99,99 % oraz ultra-czystej wody w stanie równowagi z atmosferycznym dwutlenkiem węgla, której przewodność elektryczna właściwa w temperaturze 25 °C nie przekracza 1,4 μS/cm. Okres ważności wzorców wynosi 12 miesięcy.

Pierwotne konduktometryczne materiały odniesienia służą do wzorcowania wtórnych naczyń konduktometrycznych typu Jonesa stosowanych do wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia oraz do wzorcowania konduktometrycznych układów pomiarowych (czujniki konduktometryczne, konduktometry wraz z czujnikami konduktometrycznymi).

W celu potwierdzenia kompetencji w dziedzinie pomiarów konduktometrycznych wykonywanych metodą podstawową Pracownia Analiz Elektrochemicznych uczestniczyła w następujących porównaniach międzynarodowych, kluczowych i pilotażowych, organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM):

- IPM CCQM-K105 „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: $\approx 5,3$ S/m”;

- CIPM CCQM-P153: „Przewodność elektryczna właściwa bioetanolu”,
- CIPM CCQM-K36.2016: „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: $\approx 0,5 \text{ S/m}$ i $\approx 5 \text{ mS/m}$ ”.



Rys. 2. Pierwotne konduktometryczne certyfikowane materiały odniesienia GUM

Literatura

- [1] Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch. J. Solution Chem. 18 (1989), 515.
- [2] K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, P. A. Berezansky, Pure Appl. Chem., 73, 1783 (2001).
- [3] Instrukcja „Wzorcowanie pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia” (IW4-QM.C).
- [4] Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, wyd. polskie (1999).
- [5] ISO Guide 31:2015. Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- [6] PN-EN ISO 17034:2017-03. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia
- [7] ISO Guide 35:2017 (E). Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [8] Instrukcja „Postępowanie przy wytwarzaniu pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia” (IP2-QM.C).

TAB. 1. PIERWOTNE KONDUKTOMETRYCZNE MATERIAŁY ODNIESIENIA GUM I ICH DANE METROLOGICZNE DLA TEMPERATURY 25 °C

Nr GUM	Przewodność elektryczna właściwa w temperaturze 25 °C	Względna niepewność rozszerzona
5.01	0,01 S/m	0,3 %
5.02	0,1 S/m	0,1 %
5.03	1 S/m	0,1 %
5.04	10 S/m	0,1 %

Podane w tabeli wartości przewodności elektrycznej właściwej są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości κ dla danych serii materiałów odniesienia są podawane w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 500 cm³.

Wzorce konduktometryczne – wtórne

Wtórne konduktometryczne materiały odniesienia są wzorcowane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii w odniesieniu do pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia. Wzorcowanie, wyznaczanie wartości przewodności elektrycznej właściwej materiału odniesienia κ (S/m), jest oparte na wyznaczeniu rezystancji elektrolitu przy zastosowaniu naczyń konduktometrycznych typu Jonesa (rys. 1) [1, 2]. Wartość rezystancji elektrolitu, R (Ω), jest wyznaczana z pomiarów impedancji badanego układu w funkcji częstotliwości prądu przemiennego [3]. Stała naczynia konduktometrycznego, K (1/m), konieczna do wyznaczenia przewodności elektrycznej właściwej elektrolitu, jest wyznaczana za pomocą pierwotnego konduktometrycznego certyfikowanego materiału odniesienia GUM [4].

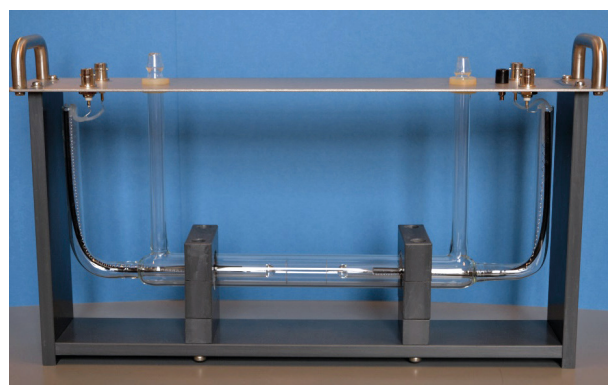
$$\kappa = \frac{K}{R} \quad (1)$$

gdzie:

κ – przewodność elektryczna właściwa (S/m),
 K – stała czujnika konduktometrycznego (1/m),
 R – rezystancja elektrolitu (Ω).

Do pomiaru przewodności elektrycznej właściwej za pomocą konduktometru wraz z czujnikiem konduktometrycznym (pomiar R) konieczna jest znajomość wartości stałej czujnika

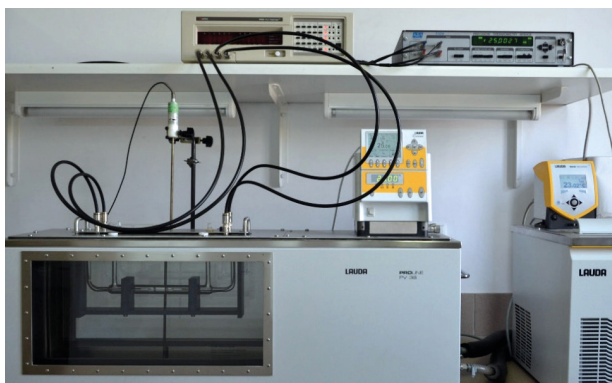
konduktometrycznego (naczynia konduktometrycznego). W praktyce laboratoryjnej stała naczynia pomiarowego jest wyznaczana (wzorcowanie) za pomocą pomiarów rezystancji konduktometrycznych materiałów odniesienia, odzwierciedlających określone wartości przewodności elektrycznej właściwej.



Rys. 1. Naczynie konduktometryczne typu Jonesa (dwuelektrodowe) stosowane do wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM

Na rys. 2 przedstawiono stanowisko pomiarowe, które służy do wzorcowania naczyń konduktometrycznych typu Jonesa oraz wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia. Do pomiarów impedancji badanych roztworów elektrolitów służy precyzyjny mostek RLC, zaś

do pomiarów temperatury – precyzyjny mostek termometryczny.



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów poprzez wzorcowania naczyń konduktometrycznych i wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia

Na stanowisku pomiarowym do przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów są wykonywane wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia w zakresie od 0,015 S/m do 11,5 S/m, w temperaturze 25 °C. Niepewności rozszerzone względne ($k = 2$) wzorców wtórnych w temperaturze 25 °C, przy uwzględnieniu niepewności wzorcowania, niepewności wynikającej ze stabilności wzorców i ich jednorodności oraz efektu rozpuszczania CO₂, wynoszą od 0,1 % do 0,3 % [5, 6, 7]. Niepewności te są podane w deklaracji zdolności pomiarowych (CMC) GUM w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM).

Pracownia Analiz Elektrochemicznych uczestniczyła w wielu porównaniach międzynarodowych w dziedzinie pomiarów konduktometrycznych organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM), w tym – w kluczowych, w celu potwierdzenia ww. deklaracji. Były to następujące porównania:

- CIPM CCQM-P22 „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: $\approx 0,1$ S/m i $\approx 1,28$ S/m”
- CIPM CCQM-P47 „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: $\approx 0,05$ S/m i $\approx 0,005$ S/m”
- CIPM CCQM-K36 „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: $\approx 0,5$ S/m (CCQM-K36a) i $\approx 0,005$ S/m (CCQM-K36b)”

- CIPM CCQM-P111 „Wyznaczenie, z zapewnieniem spójności pomiarowej, zasolenia oraz zawartości głównych składników wody morskiej”
- CIPM CCQM-P83 „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: ≈ 10 mS/m i $\approx 0,5$ mS/m”
- CIPM CCQM-K92 „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: $\approx 0,05$ S/m i ≈ 20 S/m”
- CIPM CCQM-P142 „Porównanie preparatywne konduktometrycznych CRMs”

Wtórne wzorce konduktometryczne są wytwarzane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych (tab. 1), zgodnie z instrukcją [8]. Stanowią je wodne roztwory chlorku potasu. Do sporządzenia roztworów wzorców jest używany KCl o czystości nie mniejszej niż 99,9 % oraz woda o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μ S/cm w temperaturze 25 °C. Okres ważności konduktometrycznych materiałów odniesienia wynosi 12 miesięcy.

Wtórne konduktometryczne materiały odniesienia (rys. 3) są przeznaczone do wzorcowania układów do pomiarów konduktometrycznych (czujniki konduktometryczne, konduktometry wraz z czujnikami konduktometrycznymi), a także mogą służyć jako roztwory kontrolne w pomiarach przewodności elektrycznej właściwej. Współczynniki temperaturowe wytwarzanych wzorców konduktometrycznych wynoszą ok. 2 %/°C.



Rys. 3. Wtórne konduktometryczne materiały odniesienia sporządzane i wzorcowane w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM

Wartości stałych dwuelektrodowych czujników konduktometrycznych mogą się zmieniać w zależności od wartości odtwarzanej przez użyty do wzorcowania konduktometryczny materiał

odniesienia. Dlatego też należy, w miarę możliwości, wzorcować czujniki konduktometryczne za pomocą wzorców konduktometrycznych o wartościach przewodności elektrycznej właściwej w zakresie mierzonych wartości przewodności próbek. Stała czujnika powinna być także dostosowana do zakresu mierzonych wartości przewodności elektrycznej właściwej; czujniki o niskich stałych – do pomiarów niskich konduktywności, czujniki o wysokich stałych – do pomiarów wysokich konduktywności.

Na wyniki pomiarów konduktometrycznych ma istotny wpływ temperatura: współczynnik temperaturowy przewodności elektrycznej właściwej typowych elektrolitów wynosi ok. 2 %/°C, a wody ultra-czystej – nawet ok. 5 %/°C. Innym ważnym czynnikiem, szczególnie przy pomiarach niskich przewodności, jest atmosferyczny CO₂, który w wyniku absorpcji w roztworze

i reakcji z cząsteczkami wody wywołuje wzrost przewodności elektrycznej właściwej.

Literatura

- [1] Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch. J. Solution Chem. 18 (1989), 515.
- [2] K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, P. A. Berezansky, Pure Appl. Chem., 73, 1783 (2001).
- [3] Instrukcja „Wzorcowanie wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia” (IW6-QM.C).
- [4] Instrukcja „Wzorcowanie wtórnych naczyń konduktometrycznych typu Jonesa” (IW5-QM.C).
- [5] ISO Guide 31:2015. Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- [6] PN-EN ISO 17034:2017-03. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [7] ISO Guide 35:2017 (E). Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [8] Instrukcja „Postępowanie przy sporządzaniu konduktometrycznych materiałów odniesienia” (IP1-QM.C).

TAB. 1. WTÓRNE KONDUKTOMETRYCZNE MATERIAŁY ODNIESIENIA GUM I ICH DANE METROLOGICZNE DLA TEMPERATURY 25 °C

Nr GUM	Materiał odniesienia	Wartość przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze 25 °C (S/m)	Niepewność rozszerzona względna (%)
5.1	1D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,95 mol/kg roztworu)	11,13	0,1
5.2	0,1D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,1 mol/kg roztworu)	1,28	0,1
5.3	0,01 D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,01 mol/kg roztworu)	0,141	0,1
5.4	0,001 D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,001 mol/kg roztworu)	0,015	0,3
5.5	0,005 D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,005 mol/kg roztworu)	0,072	0,2
5.6	0,002 D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,002 mol/kg roztworu)	0,029	0,2

Podane w tabeli wartości przewodności elektrycznej właściwej są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości κ dla danych serii materiałów odniesienia są podawane w *Świadectwach materiału odniesienia*. Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 100 cm³ i 250 cm³.

Wzorce ilości substancji – pierwotne

Wzorce pierwotne ilości substancji, substancje chemiczne o wysokiej czystości, odtwarzają jednostkę podstawową Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI), mol, oraz służą do przekazywania tej jednostki w celu zapewnienia spójności pomiarowej wyników pomiarów chemicznych.

Zgodnie z nową (2019) definicją jednostki miary ilości substancji jeden mol zawiera dokładnie $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ obiektów elementarnych. Liczba ta jest ustaloną wartością liczbową stałej Avogadra N_A wyrażonej w jednostce mol^{-1} i jest zwana liczbą Avogadra. Ilość substancji, symbol n , układu jest miarą liczby obiektów elementarnych danego rodzaju. Obiektem elementarnym może być atom, cząsteczka, jon, elektron, każda inna cząstka lub danego rodzaju grupa cząstek.

Odtwarzanie jednostki miary ilości substancji jest, w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM, wykonywane metodą kulometryczną na stanowisku pomiarowym do precyzyjnego stałoprądowego miareczkowania kulometrycznego substancji o wysokiej czystości z potencjometryczną lub amperometryczną detekcją punktu końcowego. Odtwarzanie jednostki miary ilości substancji jest realizowane za pomocą jednostki miary natężenia prądu (ampera), jednostki

miary czasu (sekundy), jednostki miary masy (kilograma) i stałej Faradaya zgodnie z następującym równaniem:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (1)$$

gdzie:

n – liczba moli oznaczanej substancji,

Q – ładunek elektryczny (C),

I – natężenie prądu elektrycznego (A),

t – czas elektrolizy (s),

z – wartościowość jonu,

F – stała Faradaya (C/mol) $F = N_A \cdot e$, gdzie e jest ładunkiem elektronu.

Zawartość (czystość) analizowanej substancji wyraża następujący wzór:

$$v = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F \cdot m_{\text{próbka}}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F \cdot m_{\text{próbka}}} \quad (2)$$

gdzie:

v – zawartość (czystość) substancji (%),

M – masa cząsteczkowa oznaczanej substancji (g/mol),

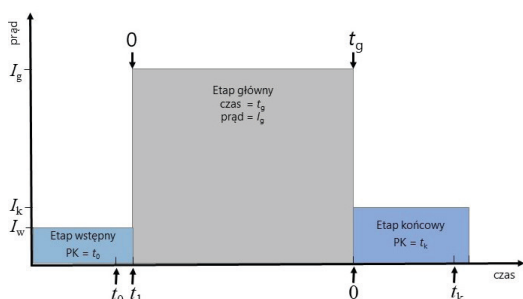
$m_{\text{próbka}}$ – masa próbki (g).

Metoda kulometryczna, po spełnieniu szeregu wymogów oraz zastosowaniu odpowiednich



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia jednostki miary ilości substancji w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM

procedur pomiarowych, jest uznawana za metodę podstawową. Główne wymagania to wydajność reakcji elektrodowej wynosząca 100 %, wyeliminowanie efektów chemicznych (np. związanych z obecnością CO_2 , O_2 w roztworze), wysoka czystość elektrolitu podstawowego i gazu (zwykle argonu), wyznaczenie zawartości śladów zanieczyszczeń w analizowanej substancji chemicznej. Na rysunku 1 przedstawiono przebieg typowego miareczkowania kulometrycznego, składającego się z trzech etapów: miareczkowania wstępnego, miareczkowania głównego, podczas którego reakcji elektrodowej ulega ok. 99,5 % analizowanej substancji oraz miareczkowania końcowego, podczas którego jest wyznaczony punkt końcowy miareczkowania.



Rys. 1. Przebieg typowego precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego

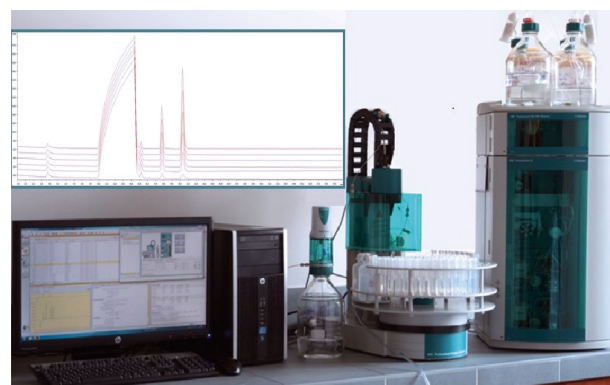
Zawartość (czystość) analizowanej substancji jest obliczana według następującego wzoru:

$$v = \frac{M \cdot [I_w \cdot (t_1 - t_0) + I_g \cdot t_g + I_k \cdot t_k]}{z \cdot F \cdot m_{\text{próbka}}} \quad (3)$$

Na rysunku 2 przedstawiono stanowisko pomiarowe do wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia o wysokiej czystości (wzorców pierwotnych ilości substancji) metodą kulometryczną w Głównym Urzędzie Miar. W skład stanowiska pomiarowego wchodzi precyzyjne źródło prądu stałego wraz z licznikiem czasu, układ wskaźnikowy do detekcji punktu końcowego

miareczkowania metodą potencjometryczną lub amperometryczną, naczynie pomiarowe wraz z odpowiednimi elektrodami, układ zaworów i biureta m.in. do odpowietrzania roztworów, komputer oraz oprogramowanie do sterowania procesem analizy i obliczeń. W skład stanowiska wchodzi także (nie przedstawione na rysunku) ultramikrowaga i waga analityczna oraz wzorce masy.

Miareczkowanie kulometryczne pozwala na wyznaczenie zawartości głównego składnika czystej substancji chemicznej, natomiast ślady zanieczyszczeń jonowych w analizowanej próbce są oznaczane metodą chromatografii jonowej z detekcją konduktometryczną, optyczną lub spektrometrii masowej. Na rys. 3 przedstawiono chromatograf jonowy zastosowany do oznaczenia śladów zanieczyszczeń.



Rys. 3. Stanowisko pomiarowe do oznaczania jonów metodą chromatografii jonowej w Samodzielnym Laboratorium Chemii GUM

W Samodzielnym Laboratorium Chemii metoda precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego wraz z metodą chromatografii jonowej służy do certyfikacji pierwotnych materiałów odniesienia substancji o wysokiej czystości, które są źródłem spójności metrologicznej umożliwiając zwiększenie porównywalności i dokładności wielu oznaczeń analitycznych – przede

wszystkim oznaczeń analitycznych wykorzystujących reakcje alkacymetryczne, kompleksometryczne, redoksymetryczne i strąceniowe. Materiały te są przeznaczone przede wszystkim do wzorcowania układów pomiarowych użytkownikom ale także do sporządzania roztworów wzorcowych, walidacji metod pomiarowych, przypisaniu wartości właściwości wtórnym materiałom odniesienia.

Określanie zawartości substancji (analiza ilościowa) jest powszechne w laboratoriach praktycznie każdej dziedziny gospodarki, ochrony zdrowia i środowiska. Samodzielne Laboratorium Chemii opracowało nowy pierwotny materiał odniesienia o wysokiej czystości – chlorek potasu. Wzorzec ten może być stosowany w laboratoriach do oznaczeń chemicznych wykorzystujących reakcje strąceniowe, służyć do sporządzania roztworów kalibracyjnych i konduktometrycznych materiałów odniesienia. Drugi wzorzec pierwotny, aktualnie certyfikowany w Samodzielnym Laboratorium Chemii GUM, to wodoroftalan potasu – wzorzec wykorzystywany w analizach alkacymetrycznych.

Do wyznaczenia zawartości halogenków (Cl^- i Br^-) w KCl zastosowano precyzyjne miareczkowanie kulometryczne stosując procedurę miareczkowania przedstawioną na rysunku 1 [1, 3]. Jonami miareczkującymi jony halogenkowe były kationy srebra powstające w wyniku rozpuszczania anody Ag o czystości 99,999 % a punkt końcowy miareczkowania wyznaczono metodą potencjometryczną. Elektrolitem podstawowym był roztwór HClO_4 . Śladową zawartość jonów Br^- wyznaczono metodą chromatografii jonowej z detekcją optyczną [2, 3]. Zbadano także jednorodność materiału odniesienia [4, 5, 6]. Na rysunku 4 przedstawiono pierwotny CRM GUM – chlorek potasu. W tabeli 1. podano jego właściwości. Samodzielne Laboratorium Chemii uczestniczy w porównaniach

kluczowych organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM) w celu potwierdzenia kompetencji pomiarowych dziedzinie analiz nieorganicznych:

- CCQM-K114 „Określenie zawartości chloru potasu”,
- CCQM-K34.2016 „Określenie zawartości wodoroftalanu potasu”,
- CCQM-K122 „Określenie zanieczyszczeń anionowych (bromków, siarczanów) oraz ołowiu w wodnych roztworach soli”,
- CCQM-P135.1 „Określenie zanieczyszczeń anionowych (azotanów) w wodnych roztworach soli”.



Rys. 4. Pierwotny materiał odniesienia ilości substancji – chlorek potasu

Literatura

- [1] Instrukcja wzorcowania: „Wyznaczanie zawartości (czystości) chlorku potasu metodą precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego” (IW3-QM.HPC).
- [2] Instrukcja wzorcowania: „Oznaczanie śladowych ilości zanieczyszczeń anionowych w KCl ” (IW4-QM.HPC).
- [3] Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, wyd. polskie (1999).
- [4] ISO Guide 31:2015. Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- [5] PN-EN ISO 17034:2017-03. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [6] ISO Guide 35:2017 (E). Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.

TAB. 1. PIERWOTNE CRMS ILOŚCI SUBSTANCJI (SUBSTANCJE CHEMICZNE O WYSOKIEJ CZYSTOŚCI)

Nr GUM	Typ wzorca	Zawartość, mol/kg	Czystość, %
0.1	Chlorek potasu	Zawartość Cl^- i Br^- wyrażona jako KCl : $13,4135 \pm 0,0017$ Zawartość Br^- w KCl : $0,000012 \pm 0,000005$	$99,997 \pm 0,013$

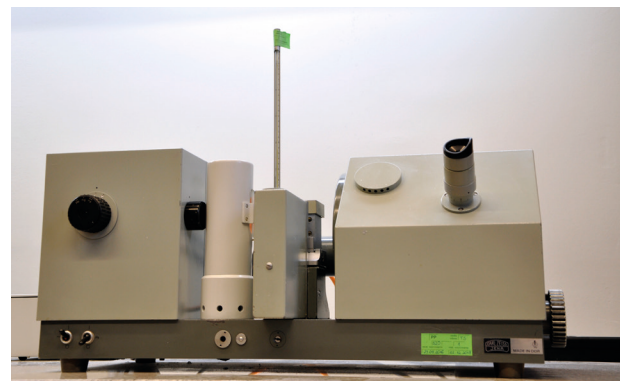
Wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne)

Wzorce refraktometryczne odtwarzają wartość współczynnika załamania światła n z określoną niepewnością w warunkach odniesienia, w okresie ważności wzorca. Wzorce służą do wzorcowania refraktometrów wizualnych i fotoelektrycznych w zakresie pomiarowym od 1,30 do 1,70. Odtwarzaną wielkość fizykochemiczną wyraża się poprzez stosunek sinusa kąta padania α do sinusa kąta załamania β :

$$n'_\lambda = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

gdzie indeksy λ i t oznaczają zależność od długości fali świetlnej λ i temperatury t .

W zależności od wartości granicznych niepewności przypisanych wartościom wzorcowym, wzorce dzieli się na trzy rodzaje. Stałe wzorce refraktometryczne wzorcowane metodą goniometryczną odtwarzają wartości współczynnika załamania światła w zakresie 1,3 ÷ 1,9 z niepewnością rozszerzoną od $8 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-5}$. Służą one do wzorcowania refraktometru typu Pulfricha (rys. 1) stanowiącego wzorzec odniesienia pozwalający na wyznaczenie wartości współczynnika załamania światła wzorców stałych i ciekłych.



Rys.1. Refraktometr typu Pulfricha

Zakres pomiarowy n tego refraktometru zależy od zastosowanego pryzmatu pomiarowego i wynosi:

- 1,30 ÷ 1,83 dla pryzmatu Vo przeznaczonego do cieczy i ciał stałych,
- 1,45 ÷ 1,75 dla pryzmatu Go przeznaczonego do ciał stałych [1].

Stałe i ciekłe wzorce refraktometryczne służące do wzorcowania użytkowych refraktometrów wizualnych i fotoelektrycznych oraz stosowane przez użytkowników we własnych sprawdzaniach odtwarzają wartość n z niepewnością rozszerzoną od $2 \cdot 10^{-5}$ do $3 \cdot 10^{-5}$.

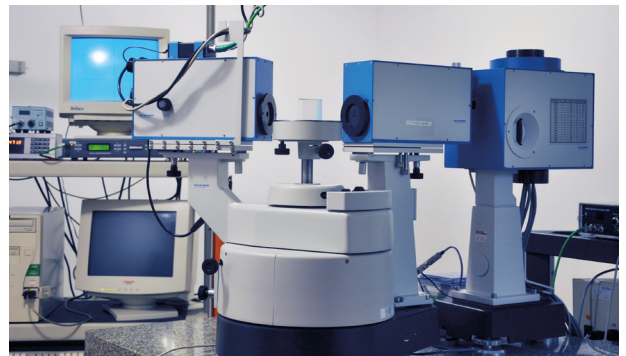
Substancje przeznaczone na wzorce ciekłe powinny być mało lotnymi i nietoksycznymi substancjami organicznymi o dużej gęstości, łatwo

zmywalnymi z pryzmatów refraktometru. Substancje te powinny być tak oczyszczone, by ich czystość, określona jako ułamek masowy głównego składnika, wynosiła co najmniej 99,5 %. Wartości współczynników załamania światła wzorców ciekłych wyznaczone są na refraktrometrze Pulfricha znormalizowaną metodą pomiaru kąta odchylenia w pryzmacie Vo dla temperatur wybranych z zakresu $(15 \div 40)^\circ\text{C}$ przy długości fali $\lambda_D = 589,3 \text{ nm}$ dubletu sodu oraz $\lambda_e = 546,1 \text{ nm}$ zielonej linii rtęci [2].

Materiały odniesienia sporządza się w Pracowni Kąta Samodzielnego Laboratorium Długości zgodnie z Instrukcją postępowania z wzorcami refraktometrycznymi [1]. Wartości współczynników załamania światła wzorców w trzech różnych temperaturach wyznacza się za pomocą refraktometru Pulfricha. Wzorce przechowywane są w szklanych i plastikowych butelkach zaopatrzonych w identyfikujące je naklejki.

Wzorce stałe mają kształt pryzmatów lub płytek płaskorównoległościennych i są wykonane ze szkła optycznego, jednorodnego, wolnego od smug, pęcherzy, naprężeń i zanieczyszczeń. Płaskość powierzchni pomiarowych oceniono na podstawie pomiarów interferometrycznych [3]. Wzorce te są stosowane do wzorcowania refraktometrów uniwersalnych i wizualnych typu Abbego i odtwarzają jednostkę miary współczynnika załamania światła w zakresie pomiarowym $1,46 \div 1,65$ [4]. Wzorce przechowywane są w tekturowych pudełkach zaopatrzonych w identyfikujące je naklejki.

Pracownia Kąta Samodzielnego Laboratorium Długości wykonuje wzorcowanie stałych wzorców refraktometrycznych za pomocą refraktometru typu Pulfricha (pryzmaty i płytki) lub za pomocą goniometru (pryzmaty) stanowiącego państwowy wzorec jednostki miary współczynnika załamania światła (rys. 2).



Rys. 2. Goniometr – spektrometr UV-VIS-IR

GUM wytwarza i oferuje Klientom certyfikowany materiał odniesienia – glicerynę (rys. 3), której charakterystykę metrologiczną przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Gliceryna (nr kat. GUM 7.5)

W tabeli znajdują się również dane metrologiczne wzorców refraktometrycznych wykorzystywanych w administracji miar. Wartości współczynnika załamania światła wzorców są odniesione do państwowego wzorca jednostki miary współczynnika załamania światła.

Literatura

- [1] Instrukcja „Postępowanie z wzorcami refraktometrycznymi” (nr systemowy IP8-L.DM).
- [2] Zalecenia IUPAC Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-chemical Properties, 1987.
- [3] Tarasiuk M., Wnukowski W. Badania nad stałymi wzorcami refraktometrycznymi. Pomiary, Automatyka, Kontrola nr 3/1973.
- [4] Tarasiuk M., Patej K., Warzec K. Nowe stałe wzorce refraktometryczne I rzędu w postaci pryzmatów, Warszawa 1993.
- [5] PN-EN ISO 17034:2018 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia”, 2018.

TAB. 1. CIEKŁE WZORCE WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA (REFRAKTOMETRYCZNE)

Nr GUM	Materiał odniesienia	Współczynnik załamania światła** $n_D^{20^\circ\text{C}}$	Niepewność rozszerzona $n_D^{20^\circ\text{C}}$
7.1	Woda	1,332..	$2 \cdot 10^{-5}$
7.2	2,2,4 - Trimetylopentan	1,391..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.3	Olej metylosilikonowy	1,404..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.4	Cykloheksan	1,426..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.5	Gliceryna	1,452..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.7	Olej parafinowy	1,476..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.8	Chlorobenzen	1,524..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.10	1-Bromonaftalen	1,657..	$3 \cdot 10^{-5}$

Podane w tabeli wartości współczynnika załamania światła n są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości n dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Okres ważności materiałów odniesienia o numerach 7.1, 7.3, 7.7 wynosi 12 miesięcy, a materiałów odniesienia o numerach 7.2, 7.4, 7.5, 7.8, 7.10 6 miesięcy.

Ilość wzorca – 10 cm³.

Wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne)

Wzorcami skręcalności optycznej są wzorce polarymetryczne odtwarzające kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła α wyrażony w stopniach kątowych ($^{\circ}$) w funkcji długości fali λ i temperatury t oraz stanowiące podstawę do ustalenia Międzynarodowej Skali Cukrowej (sacharymetrycznej) ICUMSA opartej na liniowej zależności kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła od stężenia roztworu. Skala ta jest wyrażona w jednostkach stężenia sacharozy $^{\circ}\text{Z}$ (dawniej $^{\circ}\text{S}$) [1]. Możliwość arytmetycznego przeliczenia skali kątowej i cukrowej umożliwia zastosowanie wzorców polarymetrycznych zarówno do wzorcowania polarymetrów, jak i sacharymetrów.

Międzynarodowa Skala Cukrowa, zalecana także przez OIML [2], wyznaczona jest w oparciu o punkt 100°Z , ustalony dla skręcalności optycznej normalnego roztworu czystej sacharozy w świetle o długości fali zielonej linii widmowej izotopu rtęci ^{198}Hg ($\lambda = 546,2271\text{ nm}$ w próżni) w temperaturze $20,00^{\circ}\text{C}$ w rurce polarymetrycznej o długości $200,000\text{ mm}$. W tych warunkach punkt 100°Z odpowiada skręcalności optycznej równej $(40,777 \pm 0,001)^{\circ}$ [3].

Normalny roztwór cukrowy zawiera $26,0160\text{ g}$ czystej sacharozy ważonej w próżni (odpowiada to odważce $26,000\text{ g}$ ważonej w powietrzu) i rozpuszczonej w czystej wodzie w $20,00^{\circ}\text{C}$, dopełnionej

do końcowej objętości $100,000\text{ cm}^3$ [4]. Skręcalność właściwa roztworu sacharozy jest określana wzorem:

$$[\alpha]_{546\text{ nm}}^{20^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha_{\text{sr}} \cdot 100}{26,016 \cdot l} \quad (1)$$

gdzie:

α_{sr} – wartość średnia kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła w ($^{\circ}$),

l – grubość warstwy roztworu (długość rurki polarymetrycznej) w dm,

$26,0160$ – stężenie roztworu w $\text{g}/100\text{ cm}^3$.

Skręcalność optyczną α w stopniach kątowych ($^{\circ}$) dla długości fali innych niż zielonej linii widmowej izotopu rtęci ^{198}Hg ($546,2271\text{ nm}$) w zakresie od 546 nm do 900 nm oblicza się według wzoru [5]:

$$\frac{\alpha_{\lambda}}{\alpha_{0,5462271\mu\text{m}}} = \frac{1}{a + b \cdot \lambda^2 + c \cdot \lambda^4 + d \cdot \lambda^6} \quad (2)$$

gdzie:

α – długość fali w μm ,

$a = -0,075\ 047\ 659$;

$b = 3,588\ 221\ 904\ 585$;

$c = 0,051\ 946\ 178\ 3$;

$d = -0,006\ 515\ 194\ 377$.

Sacharoza, przeznaczona do sporządzania roztworów wzorcowych, powinna zawierać co

najmniej 99,80 % wagowych składnika głównego. Wzorzec polarymetryczny – sacharozę wzorcuje się za pomocą polarymetru fotoelektrycznego (rys. 1) o niepewności rozszerzonej $0,002^\circ$ przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.



Rys. 1. Polarymetr fotoelektryczny

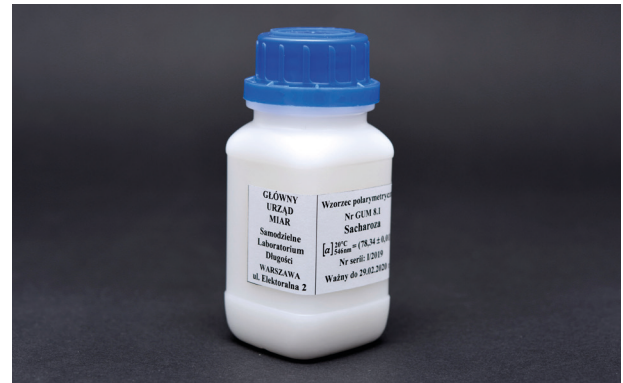
Polarymetr fotoelektryczny wzorcowany jest za pomocą kompletu pięciu kwarcowych płytek kontrolnych stanowiących państwowy wzorzec jednostki miary kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła (rys. 2). Wartości kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła państwowego wzorca zostały wyznaczone w 2011 roku w PTB za pomocą precyzyjnego polarymetru, z niepewnością rozszerzoną $0,001^\circ$ przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.



Rys. 2. Państwowy wzorzec jednostki miary kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła

Materiał odniesienia – sacharoza (rys. 3) wykonany zgodnie z instrukcją [6] jest dostępny w ilości umożliwiającej użytkownikowi wykonanie wzorcowania polarymetru (sacharymetru) z niepewnością rozszerzoną do $0,05^\circ$, za pomocą pomiarów wykonanych przy różnych stężeniach i przy użyciu rurek polarymetrycznych o różnych długościach. Charakterystykę

metrologiczną materiału odniesienia przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Sacharoza (nr kat. GUM 8.1)

Stałe wzorce polarymetryczne – kwarcowe płytki kontrolne są stabilniejsze od wzorców ciekłych. Pracownia Kąta Samodzielnego Laboratorium Długości wykonuje wzorcowania takich wzorców z niepewnością rozszerzoną $0,005^\circ$.

Wartości skręcalności optycznej wzorców polarymetrycznych są odniesione do państwowego wzorca jednostki miary kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła.

Literatura

- [1] Proc. 19th Session ICUMSA, 1986.
- [2] International Recommendation, Polarimetric saccharimeters graduated in accordance with the ICUMSA International Sugar Scale, OIML R 14, Edition 1995.
- [3] Specification and Standard SPS-1 Polarimetry and the International Sugar Scale – Official, 2009.
- [4] Proc. 20th Session ICUMSA, 1990.
- [5] Proc. 22nd Session ICUMSA, 1998.
- [6] Instrukcja „Postępowanie przy wzorcowaniu sacharozy” (nr systemowy IP7-L.DM.).
- [7] PN-EN ISO 17034:2018 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia”, 2018.

TAB. 1. STAŁY WZORZEC SKĘCALNOŚCI OPTYCZNEJ (POLARYMETRYCZNY)

NrGUM	Materiał odniesienia	Skęcalność właściwa		Niepewność rozszerzona
		$[\alpha]_{546\text{ nm}}^{20^{\circ}\text{C}}$	$[\alpha]_{589\text{ nm}}^{20^{\circ}\text{C}}$	
8.1	(+)Sacharoza 26 g/100 cm ³	78,3...°	66,5...°	0,01°

Podane w tabeli wartości skęcalności właściwej $[\alpha]$ są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości $[\alpha]$ dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Okres ważności – 1 rok

Ilość wzorca – 100 g

Wzorce stężenia masowego (ASA)

Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) jest jedną z najczęściej stosowanych technik w nieorganicznej analizie chemicznej. Przy pomiarach w tej technice wykorzystuje się oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym lub bliskiego nadfioletu z atomami pierwiastków wchodzących w skład próbki. Do tej pory opisano w literaturze procedury oznaczeń ok. 70 pierwiastków. ASA jest metodą preferowaną do oznaczania mikroelementów oraz śladowych ilości pierwiastków chemicznych obecnych w produktach przemysłu chemicznego lub metalurgicznego, oraz w wodzie pitnej, ściekach, czy też w próbkach pochodzenia biologicznego. Ze względu na fakt, iż metoda ASA należy do metod porównawczych, ilościowe oznaczenie pierwiastków polega na pomiarze porównawczym absorpcji promieniowania próbki o nieznanym stężeniu analizowanego pierwiastka z próbką o zdefiniowanym jego stężeniu.

W celu uwiarygodnienia stosowanej w oznaczeniach procedury, każde laboratorium musi dysponować certyfikowanymi materiałami odniesienia, które zawierają badaną substancję w ilości dokładnie znanej i podobnej do oznaczanej w próbkach. Przy tworzeniu spójnego na skalę ogólnoswiatową programu, dotyczącego

przygotowywania materiałów odniesienia, decydującą rolę odegrała Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna ISO. Zgodnie z jej zaleceniami [1, 2, 3] materiały odniesienia do ASA (najczęściej w postaci roztworów wodnych) są przygotowywane z surowców wejściowych o wysokiej klasie czystości i zaopatrzone w odpowiednie świadectwo, w którym podana jest niepewność przy określonym prawdopodobieństwie rozszerzenia (95 %) i współczynniku rozszerzenia ($k = 2$).



Rys. 1. Wzorcowe roztwory stężenia masowego do ASA

Jednopierwiastkowe roztwory wzorcowe stężenia masowego wytwarzane są w postaci 33 różnych roztworów o nr serii GUM 10.01 ÷ 10.33.

Wartość stężenia masowego wynosi 1 g jonów metalu w 1 dm³ roztworu:

$$\rho_B = \frac{m \cdot P}{V} \quad (1)$$

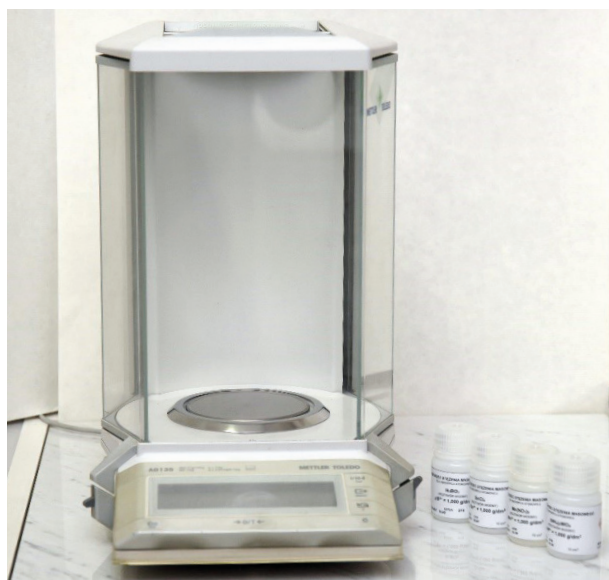
gdzie:

m – masa odważki składnika B, wyrażona w kg,
 P – czystość składnika B, wyrażona w kg/kg,
 V – objętość roztworu, wyrażona w m³.

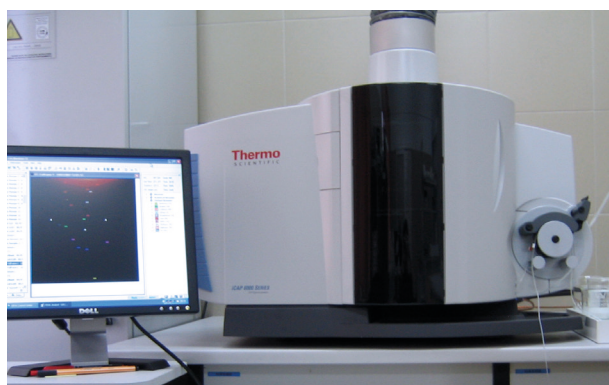
Niepewność rozszerzona wartości stężenia jest zależna od rodzaju jonu w roztworze i zawiera się w granicach 0,0012 g/dm³ do 0,0020 g/dm³. Materiałem wejściowym stosowanym do ich wytworzenia jest zazwyczaj metal, jego tlenek lub sól posiadające wysoki stopień czystości (na poziomie 99,9 % i wyższy). Matrycę roztworów wzorcowych stanowi ultra czysta woda (o przewodności elektrycznej właściwej ok. 18 MΩ·cm w temperaturze 25 °C) z dodatkami kwasów nieorganicznych (przeważnie HNO₃ lub HCl o spektralnej czystości) [4]. Właściwie przechowywany roztwór wzorcowy zachowuje swoją trwałość przez okres 1 roku. Do każdego wytworzonego roztworu wzorca dołączone jest świadectwo materiału odniesienia, a także jego karta charakterystyki zgodna z wymaganiami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) REACH [5].

Roztwory wzorcowe sporządzane są metodą grawimetryczną poprzez odważenie odpowiedniej ilości substancji wejściowej i rozpuszczenie jej w kolbie miarowej (klasy A), w roztworze stosownej matrycy, w temperaturze (22 ± 1) °C.

Wartość stężenia masowego, odtwarzana przez wzorzec, została odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej, elektronicznej typu AG 135, klasy dokładności I, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy klasy dokładności E₁. Z kolei pojemność kolby miarowej została wyznaczona metodą wagową z zastosowaniem wagi nieautomatycznej, elektronicznej typu LA 8200S, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy klasy dokładności E₂.



Rys. 2. Waga analityczna klasy dokładności I wraz z wzorcami stężenia masowego do ASA



Rys. 3. Stanowisko pomiarowe wyposażone w atomowy spektrometr emisyjny z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)

W procesie certyfikacji wytwarzanych materiałów odniesienia wykorzystuje się metodę optycznej spektrometrii emisyjnej w plazmie wzbudzonej indukcyjnie (ICP-OES).

W roku 2011 Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej GUM uczestniczyło w międzynarodowym porównaniu kluczowym organizowanym w ramach BIPM: CCQM-K87/P124: Jednopierwiastkowe roztwory kalibracyjne (roztwory wzorcowe: chromu, kobaltu i ołowiu) [6].

W latach 2015–2018 obecna Pracownia Analiz Nieorganicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM brała udział w projekcie EMPIR 14RPT03 ENVCRM „Matrix reference materials for environmental analysis” dotyczącym rozwoju potencjału badawczego 7 europejskich NMIs i DIs: TUBITAK UME – NMI/Turcja (koordynator), IMBiH – NMI/Bośnia i Hercegowina, MoE – NMI/Serbia, GUM – NMI/Polska, BAM – DI/Niemcy, IJS – DI/Słowenia, SYKE – DI/

Finlandia oraz 2 placówek naukowych: CNBCh – Uniwersytet Warszawski/Polska, NTUA – Politechnika Ateńska/Grecja, w dziedzinie wytwarzania i certyfikacji matrycowych materiałów odniesienia przeznaczonych do analizy związanej z ochroną środowiska naturalnego. Zakres prowadzonych prac był związany z wytwarzaniem i badaniem metodami analizy spektralnej (między innymi: jednorodności oraz trwałości krótko i długookresowej), a także certyfikacją nowych typów matrycowych materiałów odniesienia stosowanych do analizy związków nieorganicznych i organicznych w próbkach ciekłych i stałych. Wytworzone w ramach projektu matrycowe certyfikowane materiały odniesienia znajdują zastosowanie do badań jakości wód naturalnych, ścieków, osadów i gleb, prowadzonych przez laboratoria zajmujące się monitoringiem ochrony środowiska naturalnego w krajach Unii Europejskiej [7, 8]. Jednym z istotnych etapów projektu EMPIR 14RPT03 ENVCRM był proces certyfikacji wytworzonych kandydatów na matrycowe CRMs. Badanie charakterystyki jednego z kandydatów, zostało zrealizowane poprzez międzynarodowe porównanie zorganizowane w drugiej połowie 2017 roku w ramach Komitetu Technicznego „Metrologia w Chemii” Europejskiego Stowarzyszenia Krajowych Instytutów Metrologicznych (EURAMET). Koordynatorem porównania uzupełniającego EURAMET.QM-S11 „Pierwiastki w wodzie rzecznej” był turecki krajowy instytut metrologiczny (TUBITAK UME) we współpracy z NMI z Bośni i Hercegowiny (IMBIH). Charakteryzowany w porównaniu materiał stanowiła naturalna woda rzeczna, pochodząca ze strumienia zasilającego Darlık Dam – zbiornik wody pitnej dla Istanbuhu, zawierająca związki nieorganiczne na poziomie od 0,1 do 20 µg/kg w zależności od rodzaju pierwiastka z dodatkiem 2 % (v/v) kwasu azotowego (V). Pracownia Analiz Nieorganicznych Laboratorium Chemii GUM wzięła udział w tym porównaniu wykonując oznaczenia śladowych zawartości As, Cd, Ni, Pb metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) przy zastosowaniu nebulizacji pneumatycznej. Badania prowadzono zgodnie z wymaganiami opisanymi w normie PN-EN ISO 11885:2009 [9].

Dzięki udziałowi w projekcie EMPIR 14RPT03 ENVCRM „Matrycowe materiały odniesienia

dla potrzeb analizy związanej z ochroną środowiska” Pracownia Analiz Nieorganicznych uzyskała następujące korzyści: zdobyła nową wiedzę dotyczącą metod wytwarzania, badania i certyfikacji matrycowych materiałów odniesienia wykorzystywanych do badań wód, osadów i gleb zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 17034:2017-03 wersja polska (w początkowej fazie realizacji projektu – przewodnika ISO Guide 34:2009), a także uczestniczyła w międzynarodowym porównaniu uzupełniającym EURAMET.QM-S11, po którego ukończeniu będzie mogła się ubiegać o uzyskanie wpisu w tabelach CMC w nowej kategorii 5 – „Woda” [10].

Laboratorium Chemii GUM posiada również licencję do umieszczania informacji o krajowych materiałach odniesienia w Międzynarodowym Banku Danych o Materiałach Odniesienia COMAR.

Literatura

- [1] Norma ISO 17034:2016 (E) General requirements for the competence of reference material producer.
- [2] Przewodniki: ISO Guide 30:2015; ISO Guide 31:2015; ISO Guide 32:1997; ISO Guide 33:2015 i ISO Guide 35:2017.
- [3] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane. PKN-ISO/IEC Guide 99:2007.
- [4] A. Zoń, Metody wytwarzania materiałów odniesienia stosowanych w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Biuletyn GUM, nr 1 (2008), s. 3-14.
- [5] Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/830 z dn. 28 maja 2015 r. zmieniającym rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów REACH (Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej nr L.132 z 29.05.2015 r.).
- [6] Final report on CCQM-K87: Mono-elemental calibration solutions; Metrologia, Volume 49, Technical Supplement; 2012.
- [7] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej wraz z Załącznikiem X Wykaz substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
- [8] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 85/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- [9] Norma PN-EN ISO 11885:2009 Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- [10] A. Zoń i B. Warzywoda, „Matrycowe materiały odniesienia dla potrzeb analizy związanej z ochroną środowiska” – udział Głównego Urzędu Miar w projekcie badawczym w metrologii EMPIR 14RPT03 ENVCRM, Metrologia i Probiernictwo Biuletyn Głównego Urzędu Miar, nr 1 (20)/2018.

**TAB. 1. WZORCE STĘŻENIA MASOWEGO DO ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII
ATOMOWEJ (ROZTWORY WODNE)**

Nr GUM	Substancja		Dane metrologiczne wzorca	
	Metal	Matryca	Stężenie jonów metalu (g/dm ³)	Niepewność (g/dm ³)
10.01	Antymon	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.02	Arsen	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.03	Bar	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.04	Bizmut	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.05	Bor	Woda	1,0000	1,0000
10.06	Chrom	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.07	Cyna	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.08	Cynk	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.09	Cyrkon	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.10	Gal	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.11	German	Wodorotlenek amonu	1,0000	1,0000
10.12	Glin	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.13	Ind	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.14	Kadm	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.15	Kobalt	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.16	Lantan	Kwas solny	1,0000	1,0000
10.17	Lit	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.18	Magnez	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.19	Mangan	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.20	Miedź	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.21	Molibden	Wodorotlenek amonu	1,0000	1,0000
10.22	Nikiel	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.23	Ołów	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.24	Potas	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.25	Rtęć	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.26	Sód	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.27	Srebro	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.28	Stront	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.29	Tal	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.30	Wanad	Wodorotlenek amonu	1,0000	1,0000
10.31	Wapń	Kwas azotowy	1,0000	1,0000
10.32	Wolfram	Wodorotlenek amonu	1,0000	1,0000
10.33	Żelazo	Kwas azotowy	1,0000	1,0000

Okres ważności: 1 rok.

Ilość wzorca: pojemniki zawierają 15 cm³ wodnego roztworu wzorca.

Ciekłe wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne)

Napięcie powierzchniowe cieczy, będące właściwością warstwy powierzchniowej cieczy, jest to energia dostarczona cieczy w celu zwiększenia o jednostkę pola powierzchni fazy ciekłej lub siła działająca stycznie do powierzchni cieczy w kierunku prostopadłym do przekroju powierzchni na jednostkę długości, wyrażana najczęściej w mN/m. Pomiary napięcia powierzchniowego wykonuje się w wielu dziedzinach nauki i przemysłu w celu określenia właściwości materiałów, parametrów procesów technologicznych, ilości i jakości produktów (przemysł chemiczny, petrochemiczny, środków powierzchniowo-czynnych, farmaceutyczny, spożywczy). Wielkością wpływającą na wartość napięcia powierzchniowego jest temperatura.

Materiały odniesienia zwane wzorcami napięcia powierzchniowego to substancje ciekłe, odtwarzające wartości napięcia powierzchniowego na granicy faz ciecz-gaz, z określoną niepewnością, w sposób niezmienny podczas ich stosowania. Wzorcami są substancje, dla których określa się dane odniesienia i metody otrzymywania (np. woda, benzen) oraz takie, których certyfikowane wartości wyznacza się doświadczalnie (najczęściej węglowodory alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne i ich pochodne [1]).

Warunki odniesienia dla wzorca określa temperatura odniesienia, w której wzorzec odtwarza wartość napięcia powierzchniowego albo zakres temperatur odniesienia, w którym wzorzec odtwarza wartości napięcia powierzchniowego na zasadzie funkcyjnego przyporządkowania temperaturze. Parametrem uzupełniającym charakteryzującym wzorzec ciekły jest gęstość w temperaturze odniesienia (najczęściej 20 °C).

Wytwarzane w GUM wzorce odtwarzają wartości napięcia powierzchniowego w zakresie (18 ÷ 65) mN/m, w temperaturze 20 °C, na życzenie klienta mogą być certyfikowane w innych temperaturach, bądź w zakresie temperatury. Wzorce, odtwarzające i przekazujące jednostkę miary napięcia powierzchniowego, stosuje się do sprawdzania przyrządów do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy na granicy faz ciecz-gaz, głównie do wzorcowania tensjometrów.

Do sporządzania wzorców stosuje się substancje stabilne, obojętne chemicznie, nietoksyczne i nie wykazujące higroskopijności. Zakres temperatur, w którym substancja jest w stanie ciekłym, powinien być szerszy od zakresu temperatur określonych dla warunków odniesienia wzorca. Czystość substancji, określona jako ułamek masowy głównego składnika, powinna być nie mniejsza niż 99,5 % i wykluczać zmiany

składu chemicznego w trakcie właściwego stosowania wzorca, mogące wynikać np. z różnic lotności pomiędzy głównym składnikiem wzorca a jego zanieczyszczeniami.

Dla wzorców zalecanych przez IUPAC: wody i benzenu, stosuje się metody otrzymywania i liczbowe dane odniesienia podane w zaleceniu IUPAC [2], dla wody również w zaleceniu IAPWS [3]. Metody otrzymywania i właściwości wody stosowanej przy pomiarach środków powierzchniowo czynnych określa norma ISO 2456:1986 [4]. Wzorcami pierwotnymi/podstawowymi, których napięcie powierzchniowe można wyznaczyć metodą bezwzględną, np. wzniesienia kapilarnego, są ciecze o niskiej lepkości i kącie zwilżania szkła bliskim zeru (np. benzen, izooktan).

Wzorce ciekłe konfekcjonuje się w zatopionych ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej. Ampułki, zaopatrzone w etykiety z datą konfekcjonowania oraz wartością odtwarzanej wielkości wyznaczoną przed konfekcjonowaniem, przechowuje się w miejscu bez dostępu światła, zabezpieczone przed uszkodzeniem. Ampułki wysyła się do klienta w opakowaniach kartonowych lub z tworzyw sztucznych. Na ampułce oraz na zewnętrznym opakowaniu wzorca przykleja się etykiety, na których podaje się m.in. wartości odtwarzane przez wzorzec w temperaturze 20 °C, numer serii, datę ważności wzorca oraz dodatkowe oznaczenia i informacje, zgodnie z obowiązującymi przepisami (rys. 1). Wzorce odtwarzają wartości napięcia powierzchniowego w granicach podanych niepewności co najmniej przez rok. W uzasadnionych przypadkach dopuszcza się krótszy termin ważności wzorca.

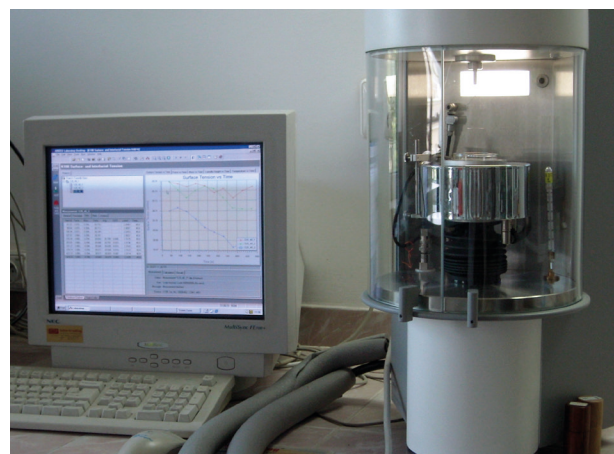
Wzorzec powinien być stosowany w warunkach odniesienia oraz w sposób zapewniający niezmienną jego składu chemicznego. Wartość napięcia powierzchniowego wzorca powinna zawierać się w granicach zakresu pomiarowego wzorcowanego lub sprawdzanego przyrządu. Jeżeli sprawdzany przyrząd jest stosowany do pomiarów napięcia powierzchniowego określonego rodzaju cieczy, wartość napięcia powierzchniowego wzorca powinna być zbliżona do wartości napięcia powierzchniowego tych cieczy. Gęstość, współczynnik cieplnej rozszerzalności oraz inne parametry fizykochemiczne

(np. lotność, higroskopijność, stała dielektryczna) charakteryzujące wzorce oraz badane ciecze, powinny mieć wartości możliwie zbliżone do siebie. Wzorzec ciekły powinien być stosowany jednokrotnie, bezpośrednio po otwarciu ampułki.

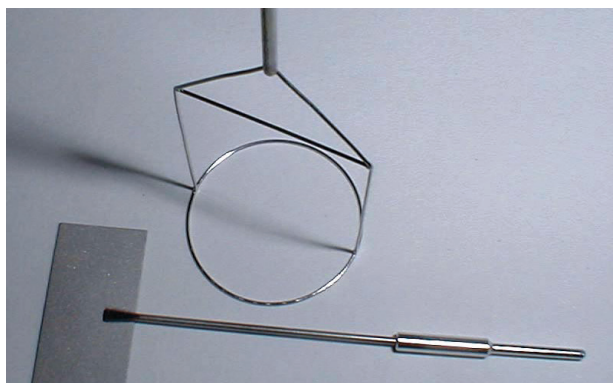


Rys. 1. Wzorce przed wysłaniem do klientów

Charakterystykę metrologiczną wzorca wyznacza się metodą wzniesienia kapilarnego, stosując zestaw kapilar kwarcowych i szklanych o znanych wartościach promieni przekroju wewnętrznego (ciecze niskiej lepkości i kącie zwilżania szkła bliskim zeru) lub metodą tensjometryczną, za pomocą tensjometru (rys. 2, 3, 4) z pierścieniem platynowym i płytką (dowolne ciecze).



Rys. 2. Tensjometr K100 z pierścieniem platynowym i płytką, firmy Krüss



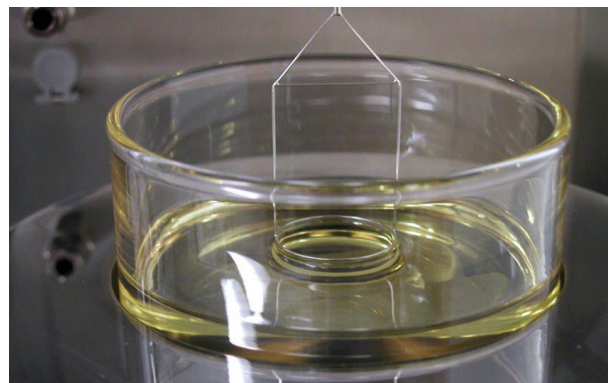
Rys. 3. Pierścień i płytka

Jeżeli wzorzec odtwarza wartość w jednej temperaturze odniesienia, wykonuje się odpowiednią ilość pomiarów w tej temperaturze, przyjmując jako wynik średnią arytmetyczną. Jeżeli wzorzec odtwarza wartości w zakresie temperatur odniesienia, to na podstawie wstępnych pomiarów albo danych literaturowych ustala się najniższy stopień n wielomianu dla zależności odtwarzanej przez wzorzec wielkości od temperatury, wystarczający do aproksymacji matematycznej wyników pomiarów. Przeprowadza się pomiary w co najmniej $(n + 1)$ temperaturach, rozmieszczonych równomiernie w zakresie temperatury odniesienia wzorca, w tym w temperaturach granicznych tego zakresu, wykonując odpowiednią ilość pomiarów dla każdej temperatury. Następnie oblicza się współczynniki wielomianu (stopień wielomianu n może być równy 1) oraz odtwarzane wartości dla całego przedziału temperatur odniesienia, dla wartości temperatury różniących się nie więcej niż o 5°C .

Charakterystyka metrologiczna wzorca uwzględnia jego stabilność. Przed wprowadzeniem wzorca do obrotu (katalogu), pomiary napięcia powierzchniowego powtarza się trzykrotnie w regularnych odstępach czasu w ciągu przewidywanego okresu ważności wzorca. Stabilność wzorca określa się jako liniową funkcję czasu oraz okresu ważności wzorca.

Niepewność odtwarzanych przez wzorzec wartości wyznacza się zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013, uwzględniając niepewność pomiaru napięcia powierzchniowego, w tym wzorców stosowanych do adiustacji przyrządu pomiarowego, temperatury oraz stabilność wzorca.

Po wprowadzeniu do obrotu (katalogu), każdą partię wzorca sprawdza się dwukrotnie w ciągu



Rys. 4. Pomiar za pomocą pierścienia platynowego

zadeklarowanego okresu ważności albo w odstępach czasu, w jakich zaobserwowano zmianę wartości odtwarzanej wielkości wynoszącą około 20 % deklarowanej wartości niepewności.

W przypadku gdy zmiany odtwarzanej wielkości w ciągu deklarowanego okresu ważności wzorca przekraczają 90 % deklarowanej niepewności, to podejmuje się odpowiednie działania: wstrzymuje się wprowadzenie danej partii do obrotu, albo skraca się okres ważności deklarowany w świadectwie (w porozumieniu z klientem), albo, w odniesieniu do wzorców sprzedanych których termin ważności nie minął, informuje się klienta.

Certyfikowane wartości napięcia powierzchniowego wzorców odniesione są do państwowego wzorca jednostki miary masy. Laboratorium Głównego Urzędu Miar zajmujące się pomiarami napięcia powierzchniowego cieczy wytwarza certyfikowane materiały odniesienia od blisko trzydziestu lat. Do tej pory nie było porównań międzynarodowych w tej dziedzinie i brak wpisów w bazie danych dotyczących porównań kluczowych (KCDB), dostępnej na stronie Międzynarodowego Biura Miar i Wąg (BIPM), zawierającej informacje o porównaniach oraz o możliwościach pomiarowych i zakresie usług (CMC) ich uczestników

Literatura

- [1] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM) PKN-ISO/IEC Guide 99.
- [2] Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Section: Surface Tension, 1974. Zalecenia IUPAC.
- [3] IAPWS Release of Surface Tension of Ordinary Water Substance, September 1994.
- [4] ISO 2456: 1986 (E) Surface active agents – Water used as a solvent for tests – Specification and test methods.

TAB. 1. CIEKŁE WZORCE NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO (TENSJOMETRYCZNE)

Nr GUM	Materiał odniesienia	Wartość napięcia powierzchniowego w temperaturze 20 °C (mN/m)	Niepewność rozszerzona (mN/m)
11.1	2,2,4-Trimetylopentan	19	0,1
11.2	Benzen	29	0,1
11.3	Gliceryna	62	0,2
11.4	n-Nonan	23	0,1

W tabeli 1 podano nominalne wartości napięcia powierzchniowego wzorców w temperaturze 20 °C. Wartości napięcia powierzchniowego odtwarzane przez wzorzec z danej serii w temperaturze odniesienia oraz okres ważności wzorca podaje się w *Świadectwie materiału odniesienia*.

Wzorce dostarczane są w zatopionych szklanych ampułkach, zawierających po 30 cm³ cieczy.

**Certyfikowane materiały odniesienia (CRM)
wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych
Laboratorium Chemii OUM w Łodzi**

Wstęp

Pracownia Wzorców Chemicznych Laboratorium Chemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi zajmuje się wytwarzaniem Certyfikowanych Materiałów Odniesienia (CRM) od początku lat 90-tych. Obecnie posiada w swojej ofercie ponad 100 typów CRM z przeznaczeniem do różnych metod analizy chemicznej. Przekrojową prezentację materiałów odniesienia wytwarzanych w Pracowni Wzorców Chemicznych przedstawiono na fotografii 1. CRM wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych można podzielić na poniższe grupy.

Wzorce do analizy instrumentalnej

- Wzorce jednoskładnikowe o certyfikowanej wartości stężenia danego jonu równej 1 g/dm^3 . Wykaz wzorców o numerach 13.01 ÷ 13.32.b zawiera tabela 1.
- Wzorce trójskładnikowe o certyfikowanej wartości stężenia trzech kationów lub jonów zawierających azot. Wykaz wzorców o numerach 13.36 ÷ 13.39 zawiera tabela 2.

Wzorce do chromatografii gazowej

Wzorce substancji organicznych o certyfikowanej zawartości głównego składnika powyżej 99,5 % z przeznaczeniem do chromatografii gazowej. Wzorce do chromatografii gazowej są wykorzystywane jako materiały odniesienia

w ilościowej analizie chromatograficznej. Wykaz wzorców o numerach 16.1 ÷ 16.33 zawiera tabela 3.

Wzorce do analizy wód i ścieków

Wzorce fizykochemiczne właściwości wody

- Wzorce twardości ogólnej wody odpowiadające twardości równej: $3,57 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$, $35,7 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$, $10 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$.
- Wzorzec barwy o numerze 20.AF.2a przeznaczony jest do oznaczeń barwy wody w skali dwuchromianowo-kobaltowej. Wzorzec barwy o numerze 20.AF.2b do oznaczeń barwy wody w skali platynowo-kobaltowej.
- Wzorce mętności wody odpowiadające mętności wyrażonej w nefelometrycznej jednostce zmętnienia NTU: 100 NTU; 200 NTU; 500 NTU; 800 NTU.

Wykaz wzorców o numerach od 20.AF.1 ÷ 20.AF.3 zawiera tabela 4.

Zestawy analityczne są przeznaczone do półilościowej analizy stężenia określonego jonu w wodzie lub ściekach. Wykaz zestawów o numerach 20.AZ.2 ÷ 20.AZ.30 zawiera tabela 5.

Wzorce wieloskładnikowe. Ta grupa CRM przeznaczona jest do analiz porównawczych kilku

jonów (kationów i/lub anionów) w wodzie lub ściekach. Pracownia Wzorców Chemicznych wytwarza trzy rodzaje kompletów wzorcowych o numerach od 20.WG.1 do 20.WG.5.

Każdy komplet składa się z pięciu typów materiałów odniesienia oznaczonych literami A ÷ E, ponadto każdy z nich zawiera mieszaninę jonów (kationów i/lub anionów) w pięciu różnych zakresach stężeń. Wzorce wieloskładnikowe są rozprowadzane w postaci koncentratów o objętości 20 cm³ w szklanych ampułkach, których zawartość należy rozcieńczyć ilościowo w kolbie pomiarowej, w zależności od zakresu stosowanej metody pomiarowej.

Wykaz wszystkich wytwarzanych kompletów wzorców wieloskładnikowych zawiera tabela 6.

Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂

Roztwory wzorcowe NaCl, KCl, CaCl₂ o certyfikowanej wartości stężenia chlorku sodu, chlorku potasu, chlorku wapnia równej 10 mmol/dm³ lub 20 mmol/dm³.

Wykaz wzorców o numerach 21.1 ÷ 21.3 zawiera tabela 7.

Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne)

Wielkością odtwarzaną przez tę grupę materiałów odniesienia jest gęstość wyrażana w kg/m³ certyfikowana w przedziale temperatur (15 ÷ 50) °C.

Wykaz ciekłych wzorców gęstości o numerach 22.1 ÷ 22.9 zawiera tabela 8.

Ciekłe wzorce refraktometryczne

Wzorce refraktometryczne wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych odtwarzają wielkość fizyczną – współczynnik załamania światła – certyfikowaną w przedziale temperatur (20 ÷ 30) °C.

Wykaz ciekłych wzorców refraktometrycznych o numerach 23.1 ÷ 23.6 zawiera tabela 9.

Na życzenie klienta, Pracownia Wzorców Chemicznych może wykonać wzorce o stężeniu wyższym niż podane w tabelach, ale wymaga to każdorazowo szczegółowego uzgodnienia.

Wszystkie wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych certyfikowane materiały odniesienia są zaopatrzone w *Świadectwo materiału odniesienia*, w którym podana jest pełna charakterystyka metrologiczna oraz numer serii, data ważności, sposób użycia wraz z warunkami użytkowania i przechowywania.



Fot. 1. Przekrojowa prezentacja materiałów odniesienia wytwarzanych w Pracowni Wzorców Chemicznych

Należy podkreślić, że Pracownia Wzorców Chemicznych posiada akredytację PCA certyfikat numer AP 087 (fot. 2) na wytwarzanie wzorców jednoskładnikowych, wzorców twardości ogólnej wody, roztworów wzorcowych NaCl, KCl, CaCl₂, ciekłych wzorców gęstości oraz ciekłych wzorców refraktometrycznych.



Fot. 2. Certyfikat akredytacji Nr AP 087

Wzorce do analizy instrumentalnej

Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe

Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe (wzorce jednoskładnikowe) – certyfikowane materiały odniesienia znajdują szerokie zastosowanie w wielu metodach analizy instrumentalnej, a w szczególności w metodach spektrofotometrycznych w zakresie UV i VIS, spektrometrycznych (ICP, ASA), metodach elektrochemicznych (kulometria, amperometria, woltamperometria itd.).

Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe są najczęściej wykorzystywane do analizy ilościowej badanej próbki w celu wyznaczenia zawartości określonego składnika metodą krzywej wzorcowej lub metodą miareczkową jako titrany. Mogą być również wykorzystywane do ustalania miana titrantów.

Wielkością odtwarzaną przez wzorce jednoskładnikowe jest stężenie masowe danego jonu w roztworze równe 1 g/dm^3 .

Wymienione certyfikowane materiały odniesienia w zależności od własności chemicznych stosowanych substancji oraz od metody analitycznej, dla której wzorzec jest przeznaczony są przygotowywane przez rozpuszczenie odważki

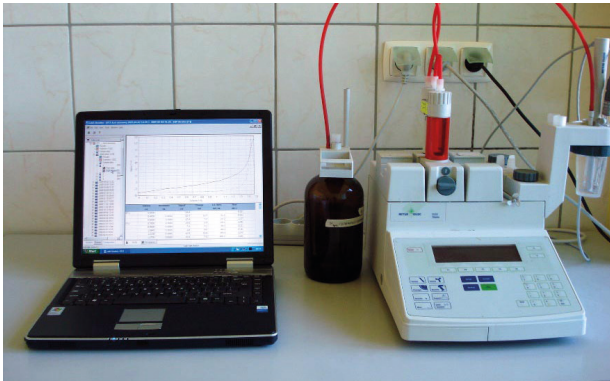
odpowiedniej soli nieorganicznej lub metalu o czystości nie mniejszej niż 99,5 % w:

- wodzie dejonizowanej o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż $1,4 \mu\text{S/cm}$ w temperaturze 25°C ,
- wodnym roztworze kwasu nieorganicznego azotowego HNO_3 lub solnego HCl o stopniu czystości ultraczysty,
- małej ilości stężonego kwasu azotowego HNO_3 o wymienionym stopniu czystości, a następnie rozcieńczenie otrzymanego roztworu wodą dejonizowaną o wymienionych parametrach.

Roztwory wzorcowe przygotowuje się w kolbach pomiarowych i termostatyzuje w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Wartość stężenia masowego danego jonu w roztworze wzorcowym jest wyznaczana z wykorzystaniem następujących bezpośrednich metod pomiarowych:

- miareczkowania kompleksometrycznego za pomocą mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$),
- miareczkowania potencjometrycznego za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO_3 ,
- grawimetrycznie.

Na fotografii 3 przedstawiono stanowisko do miareczkowania potencjometrycznego wykorzystywanego do wykonywania analiz stężenia danego jonu w roztworze wzorcowym za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO_3 .



Fot. 3. Stanowisko do miareczkowania potencjometrycznego

Wartość odtwarzana przez roztwór wzorcowy jednoskładnikowy jest odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności 1-analitycznej, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy I rzędu oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A.

Na fotografii 4 przedstawiono roztwory wzorcowe jednoskładnikowe we wszystkich przykładowych objętościach w jakich są one rozprowadzane.

Laboratorium uczestniczyło w następujących porównaniach międzylaboratoryjnych w zakresie roztworów wzorcowych jednoskładnikowych:

- 2006 r. – porównania z Centrum Chemicznym Słowackiego Instytutu Metrologicznego (SMU),
- 2010 r. – porównania z Centrum Chemicznym Słowackiego Instytutu Metrologicznego (SMU),

- 2014 r. – porównania z Centrum Chemicznym Słowackiego Instytutu Metrologicznego (SMU),
- 2016 r. – porównania z Centrum Chemicznym Słowackiego Instytutu Metrologicznego (SMU),
- 2018 r. – porównania z Centrum Chemicznym Słowackiego Instytutu Metrologicznego (SMU).



Fot. 4. Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe

W tabeli 1 podany jest wykaz roztworów wzorcowych jednoskładnikowych wytwarzanych w OUM w Łodzi.

Podane wartości stężenia masowego są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości stężenia dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Wartości niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 1. WZORCE JEDNOSKŁADNIKOWE

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancja wyjściowa	Dane metrologiczne wzorca	
			Wartość stężenia masowego g/dm ³	Niepewność rozszerzona g/dm ³
13.01	Antymon (Sb ³⁺)	5 mol/l HCl, SbCl ₃	1,000	0,005
13.02	Arsen (As ³⁺)	1 mol/l HCl, As ₂ O ₃	1,000	0,005
13.03.a	Azot amonowy (NH ₄ ⁺)	H ₂ O, NH ₄ Cl	1,000	0,005
13.03.b	Azot azotynowy (NO ₂ ⁻)	H ₂ O, NaNO ₂	1,000	0,004
13.03.c	Azot azotanowy (NO ₃ ⁻)	H ₂ O, KNO ₃	1,000	0,004
13.03.d	Amon (NH ₄ ⁺)	H ₂ O, NH ₄ Cl	1,000	0,005
13.03.e	Azotyny (NO ₂ ⁻)	H ₂ O, NaNO ₂	1,000	0,004
13.03.f	Azotany (NO ₃ ⁻)	H ₂ O, KNO ₃	1,000	0,004
13.04	Bar (Ba ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Ba(NO ₃) ₂	1,000	0,004
13.07	Brom (Br)	H ₂ O, KBr	1,000	0,004
13.08.a	Chlor (Cl)	H ₂ O, NaCl	1,000	0,004
13.09.a	Chrom (Cr ³⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Cr(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	1,000	0,006
13.09.b	Chrom (Cr ⁶⁺)	H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇	1,000	0,004
13.10	Cyna (Sn ²⁺)	5 mol/l HCl, SnCl ₂	1,000	0,005
13.11	Cynk (Zn ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Zn metal	1,000	0,004
13.12	Fluor (F ⁻)	H ₂ O, NaF	1,000	0,005
13.13	Fosforany (PO ₄ ³⁻)	H ₂ O, KH ₂ PO ₄	1,000	0,005
13.14	Glin (Al ³⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	1,000	0,004

13.15	Jod (I ⁻)	H ₂ O, KI	1,000	0,005
13.16	Kadm (Cd ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Cd metal	1,000	0,004
13.17	Kobalt (Co ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Co metal	1,000	0,005
13.19	Magnez (Mg ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	1,000	0,004
13.20.a	Mangan (Mn ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Mn metal	1,000	0,004
13.20.b	Mangan (Mn ²⁺)	1 mol/l HCl, Mn metal	1,000	0,004
13.20.c	Mangan (MnO ₄ ⁻)	0,04 mol/l H ₂ SO ₄ , KMnO ₄	1,000	0,005
13.21	Miedź (Cu ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Cu metal	1,000	0,004
13.22	Nikiel (Ni ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Ni metal	1,000	0,004
13.23	Ołów (Pb ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Pb metal	1,000	0,004
13.24	Potas (K ⁺)	H ₂ O, KCl	1,000	0,005
13.25	Rtęć (Hg ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1,000	0,005
13.26	Siarczany (SO ₄ ²⁻)	H ₂ O, K ₂ SO ₄	1,000	0,004
13.27	Sód (Na ⁺)	H ₂ O, NaCl	1,000	0,004
13.28	Srebro (Ag ⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , AgNO ₃	1,000	0,005
13.31	Wapń (Ca ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1,000	0,004
13.32.a	Żelazo (Fe ²⁺)	0,1 mol HCl, Fe metal	1,000	0,005
13.32.b	Żelazo (Fe ³⁺)	0,2 mol/l HNO ₃ , Fe metal	1,000	0,004

Pogrubioną czcionką zaznaczono materiały odniesienia akredytowane przez PCA.

Okresy ważności wzorców są następujące: dla wzorców o numerach; 13.01; 13.03.b; 13.03.e; 13.07; 13.10; 13.15; 13.20.c; 13.28 ważność wynosi 6 miesięcy, dla pozostałych wzorców ważność wynosi 12 miesięcy.

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE w ilościach: 10 ml, 50 ml, 100 ml.

Roztwory wzorcowe trójskładnikowe

Roztwory wzorcowe trójskładnikowe (wzorce trójskładnikowe) – certyfikowane materiały odniesienia przeznaczone są do analizy zawartości danego jonu w obecności innych jonów, a więc w warunkach zbliżonych do naturalnych, stąd ich zastosowanie do analizy skał, gleby, rud metali, wód naturalnych i ścieków, materiałów roślinnych i biologicznych itp.

Znajdują zastosowanie w laboratoriach zajmujących się badaniem środowiskowym powietrza, wody i gleby, w laboratoriach przemysłowych badających surowce i gotowe wyroby itd.

Wymienione certyfikowane materiały odniesienia są powszechnie stosowane w wielu metodach analizy instrumentalnej podobnie jak roztwory wzorcowe jednoskładnikowe.

Wielkością odtwarzaną przez wzorce trójskładnikowe jest stężenie masowe danego jonu dla każdego składnika w mieszaninie.

Pracownia Wzorców Chemicznych wytwarza trzy wzorce trójskładnikowe metali ciężkich o numerach 13.36 ÷ 13.38 oraz wzorec trójskładnikowy, który jest mieszaniną trzech jonów zawierających azot o numerze 13.39 (fot. 5).



Fot. 5. Roztwory wzorcowe trójskładnikowe

Wzorce trójskładnikowe są przygotowywane przez zmieszanie ze sobą w odpowiednich proporcjach roztworów „pierwotnych” zawierających odpowiedni jon (składnik) o większym stężeniu tak, aby po zmieszaniu stężenie każdego składnika w roztworze trójskładnikowym wynosiło wartość w g/dm^3 podaną w tabeli 2.

Roztwór wzorcowy „pierwotny” jonu jest roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie odważki odpowiedniej soli nieorganicznej lub metalu o czystości nie mniejszej niż 99,5 % w:

- wodzie dejonizowanej o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż $1,4 \mu\text{S/cm}$ w temperaturze 25°C ,
- wodnym roztworze kwasu nieorganicznego azotowego HNO_3 o stopniu czystości ultraczysty,
- małej ilości stężonego kwasu azotowego HNO_3 o wymienionym stopniu czystości, a następnie rozcieńczenie otrzymanego roztworu wodą dejonizowaną o wymienionych parametrach.

Roztwory przygotowuje się w kolbach pomiarowych i termostatyzuje w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Wartość stężenia danego jonu w roztworze wzorcowym „pierwotnym” jest wyznaczana z wykorzystaniem następujących bezpośrednich metod pomiarowych:

- miareczkowania kompleksometrycznego za pomocą mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$),
- miareczkowania potencjometrycznego za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO_3 ,
- grawimetrycznie.

Wartość odtwarzana przez roztwór wzorcowy trójskładnikowy jest odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności 1-analitycznej, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy I rzędu oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A.

W tabeli 2 podany jest wykaz roztworów wzorcowych trójskładnikowych wytwarzanych w OUM w Łodzi.

Podane wartości stężenia masowego każdego składnika są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości stężenia dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 2. WZORCE TRÓJSKŁADNIKOWE

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancje wyjściowe	Dane metrologiczne wzorca	
			Wartość stężenia masowego każdego składnika g/dm ³	Niepewność rozszerzona g/dm ³
13.36	Wzorzec trójskładnikowy Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	0,1 mol/l HNO ₃ , Fe metal, Mn metal, Cr(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	1,000	0,005
13.37	Wzorzec trójskładnikowy Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	0,1 mol/l HNO ₃ , Cr metal, Zn metal, Cu metal	1,000	0,005
13.38	Wzorzec trójskładnikowy Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺	0,1 mol/l HNO ₃ , Ni metal, Pb metal, Cd metal	1,000	0,005
13.39	Wzorzec trójskładnikowy NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	H ₂ O, NH ₄ Cl, NaNO ₃ , KNO ₃	(NH ₄ ⁺) 1,000 (NO ₂ ⁻) 0,1000 (NO ₃ ⁻) 40,0	0,005 0,0005 0,2

Okresy ważności wzorców są następujące: dla wzorca o numerze 13.39 ważność wynosi 6 miesięcy, dla pozostałych wzorców ważność wynosi 12 miesięcy.

Wzorce są rozprowadzane w buteleczkach polietylenowych HDPE w ilości: 10 ml.

Wzorce do chromatografii gazowej

Wzorce do chromatografii gazowej przeznaczone są do analiz porównawczych metodą chromatografii gazowej.

Stosowane są zarówno w analizie jakościowej do identyfikacji składników mieszanin jak i w analizie ilościowej do określania zawartości składników lub zanieczyszczeń w materiałach chemicznych, biologicznych, w glebie, powietrzu, wodach naturalnych i ściekach.

Wielkością odtwarzaną przez materiał odniesienia jest czystość substancji P wyrażona w procentach %, którą wyznacza się na stanowisku pomiarowym do analizy chromatograficznej. (fot. 6).

Wzorce przygotowuje się z substancji organicznych o wysokim stopniu czystości i zawartości głównego składnika powyżej 99,5 %. Czystość wzorców nie powinna ulegać zmianom podczas przechowywania. W przypadku, gdy oznaczona czystość substancji wyjściowej jest niższa od wymaganej, oczyszcza się ją poprzez wielokrotną destylację lub rektyfikację kolumnową.

Materiałami przeznaczonymi na wzorce do chromatografii gazowej powinny być substancje stosunkowo lotne o maksymalnej temperaturze wrzenia 400 °C. Wartość wielkości odtwarzanej sprawdzana jest metodą

normalizacji wewnętrznej, która polega na wyznaczeniu udziału procentowego wszystkich substancji w próbce. Zawartość głównego składnika określa się jako stosunek powierzchni pików głównego składnika A_1 do sumarycznej powierzchni pików wszystkich składników zgodnie z zależnością (1):

$$P = \frac{A_1}{\sum_{i=1}^n A_i} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie:

P – zawartość głównego składnika (czystość),

A_1 – powierzchnia pików głównego składnika,

$\sum_{i=1}^n A_i$ – sumaryczna powierzchnia pików wszystkich składników,

i – liczba wszystkich składników w próbce od 1 do n .



Fot. 6. Stanowisko pomiarowe do chromatografii gazowej

Wartość wielkości odtwarzanej przez materiał odniesienia oraz warunki, w których odtwarzana jest wartość czystości są podawane w *Świadectwie materiału odniesienia*.

Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatonionych) ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności chemicznej (fot. 7).



Fot. 7. Wzorce do chromatografii gazowej

Wykaz wzorców do chromatografii gazowej wytwarzanych w OUM w Łodzi podano w tabeli 3.

Wzorce do chromatografii gazowej znajdują zastosowanie w przemyśle petrochemicznym, ochronie środowiska, kryminalistyce, farmakologii oraz w przemyśle spożywczym.

Podane wartości czystości wzorca są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości czystości dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 3. WZORCE DO CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Nr	Materiał odniesienia	Dane metrologiczne wzorca	
		Wartość czystości %	Niepewność rozszerzona %
16.1	n – Heksan	99,7	0,3
16.2	n – Heptan	99,7	0,3
16.3	n – Oktan	99,9	0,1
16.4	Izooktan	99,7	0,3
16.5	Cykloheksan	99,7	0,3
16.6	n – Dekan	99,5	0,5
16.7	Benzen	99,9	0,1
16.8	Toluen	99,7	0,3
16.9	p – Ksylen	99,5	0,5
16.10	n – Propylobenzen	99,8	0,2
16.11	o – Ksylen	99,5	0,5
16.12	m – Ksylen	99,5	0,5
16.13	Etylobenzen	99,7	0,3
16.14	Izopropylobenzen	99,7	0,3
16.15	1,2,4 – Trójmetylobenzen	99,7	0,3
16.16	Metanol	99,7	0,3
16.17	Izopropanol	99,7	0,3
16.18	1 – Butanol	99,5	0,5
16.24	Chlorek metylenu	99,5	0,5
16.25	Chlorobenzen	99,8	0,2
16.28	Chloroform	99,5	0,5
16.29	Octan metylu	99,7	0,3
16.30	Octan etylu	99,7	0,3
16.32	Cykloheksanon	99,7	0,3
16.33	Aceton	99,7	0,3

Wzorce rozprowadzane są w szklanych ampułkach, zawierających po 5 ml cieczy.

Okresy ważności wzorców wynoszą 36 miesięcy.

Wzorce do analizy wód i ścieków

Wzorce fizykochemicznych właściwości wody

Wzorce fizykochemicznych właściwości wody są stosowane do oceny jakości różnego rodzaju wód i ścieków w monitoringu środowiska. Do tej grupy wzorców należą: wzorce twardości ogólnej wody, wzorce barwy wody oraz wzorce mętności (fot. 8).



Fot. 8. Wzorce fizykochemicznych właściwości wody.

Wzorce twardości ogólnej wody 20.AF.1a ÷ 20.AF.1c (fot. 9) są wodnymi roztworami azotanu wapnia o certyfikowanej wartości stężenia wyrażonego w $\text{mmol/dm}^3 \text{CaCO}_3$ lub w niemieckich stopniach twardości $^\circ\text{DH}$. Jeden stopień niemiecki 1°DH odpowiada stężeniu $0,1785 \text{ mmol/dm}^3 \text{CaCO}_3$. Wielkością odtwarzaną przez wzorzec jest twardość ogólna wody

definiowana jako $3,57 \text{ mmol/dm}^3 \text{CaCO}_3$ co odpowiada 20°DH .

Wzorcowy roztwór wodny twardości ogólnej wody przygotowuje się przez rozpuszczenie odważki azotanu wapnia czterowodnego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o zawartości głównego składnika min. 99,5 % w 1 dm^3 $0,4 \text{ mol/dm}^3$ kwasu azotowego w kolbie pomiarowej o pojemności 1 dm^3 termostatowanej w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Do sporządzania wzorca stosuje się wodę dejonizowaną o przewodności nie większej niż $1,4 \mu\text{S/cm}$ w temperaturze 25°C oraz kwas azotowy o stopniu czystości ultraczysty.

Stężenie w roztworze wyznacza się metodą miareczkowania kompleksometrycznego mianowanym roztworem EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).

Wartość odtwarzana przez wzorzec została odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności 1-analitycznej, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy I rzędu oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A.

Wartości niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie

rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

Na życzenie klienta może być wykonany wzorzec o wyższym stężeniu.



Fot. 9. Wzorce twardości ogólnej wody

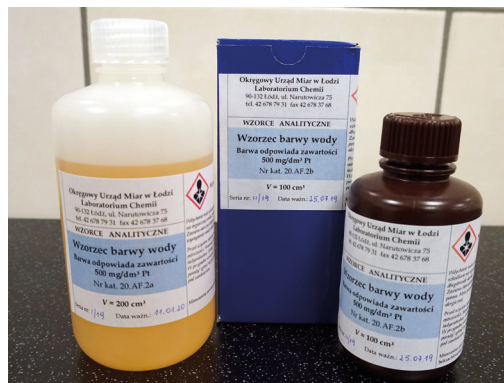
Wzorzec barwy wody 20.AF.2a jest wodnym roztworem dwuchromianu potasu – $K_2Cr_2O_7$ i siarczany kobaltu (II) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Matrycą wzorca jest kwas siarkowy o stężeniu $0,036 \text{ mol/dm}^3$.

Wzorzec barwy wody 20.AF.2b jest wodnym roztworem mieszaniny sześciochloroplatynianu potasu K_2PtCl_6 i chlorku kobaltu (II) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Matrycą wzorca jest kwas solny o stężeniu $1,2 \text{ mol/dm}^3$. Czystość odczynników stosowanych do wytworzenia wzorców wynosi minimum 99,5 %.

Stosuje się wodę dejonizowaną o przewodności nie większej niż $1,4 \mu\text{S/cm}$ w 25°C oraz ww. kwasy o stopniu czystości ultraczyste.

Roztwory wzorcowe barwy (fot. 10) przygotowuje się w kolbach pomiarowych termostatowanych w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Wielkością odtwarzaną przez wzorzec jest barwa wody definiowana jako $500 \text{ mg/dm}^3 \text{ Pt}$. Jednostka barwy wyrażona jest w skali platynowo – kobaltowej Hazena. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

Wzorce barwy stosuje się w analizie wody i ścieków do określania barwy wody metodą spektrofotometryczną sporządzając krzywe kalibracyjne: w skali dwuchromianowo-kobaltowej wzorzec 20.AF.2a lub w skali platynowo-kobaltowej wzorzec 20.AF.2b.



Fot. 10. Wzorce barwy wody

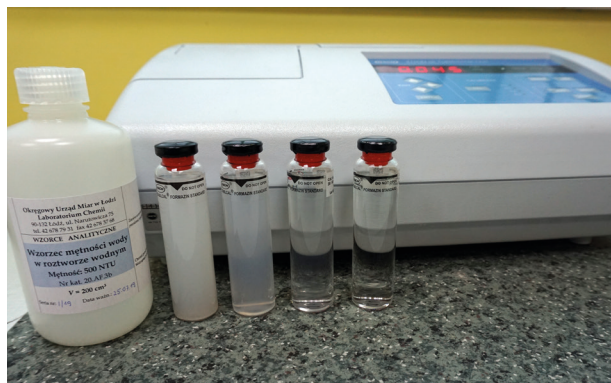
Wzorce mętności wody 20.AF.3a ÷ 20.AF.3d są wodnymi roztworami formazyny ($C_2H_4N_2$) przygotowanymi poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach wodnego roztworu siarczany hydrazyny ($N_2H_6SO_4$) oraz urotropiny ($C_6H_{12}N_4$).

Do sporządzenia wzorca stosuje się odczynniki o czystości minimum 99,5 % oraz wodę dejonizowaną o przewodności nie większej niż $1,4 \mu\text{S/cm}$ w 25°C . Wzorzec mętności przygotowuje się w temperaturze $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Wielkością odtwarzaną przez wzorzec jest mętność wody wyrażona w nefelometrycznej jednostce mętności NTU.

Wzorce mętności stosuje się w analizach wody i ścieków do wykonania krzywej wzorcowej wykazującej współzależność między wartością mętności deklarowaną przez skalę wzorców referencyjnych, a wartością zmierzoną na mętnościomierzu (nefelometrze).

Wartości wielkości odtwarzanej sprawdza się metodą pomiaru bezpośredniego na mętnościomierzu laboratoryjnym 2100 N IS firmy HACH stosując jako wzorce odniesienia zestaw kalibracyjny wzorców formazynowych firmy HACH (fot. 11).



Fot. 11. Stanowisko do pomiaru mętności oraz wzorzec mętności wody

Wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi wzorców fizykochemicznych właściwości wody przedstawia tabela 4.

Podane wartości wielkości odtwarzanych przez wzorce fizykochemicznych właściwości wody są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości wielkości mierzonej dla danej serii

określonego materiału odniesienia podane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 4. WZORCE FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI WODY

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancja wyjściowa	Dane metrologiczne wzorca	
			Wartość wielkości odtwarzanej przez materiał odniesienia	Niepewność rozszerzona
20. AF.1a	Wzorzec twardości ogólnej wody	0,04 mol/dm ³ HNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	3,57 mmol/dm ³ CaCO ₃	0,02 mmol/dm ³ CaCO ₃
20. AF.1b	Wzorzec twardości ogólnej wody	0,08 mol/dm ³ HNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	35,7 mmol/dm ³ CaCO ₃	0,15 mmol/dm ³ CaCO ₃
20. AF.1c	Wzorzec twardości ogólnej wody	0,08 mol/dm ³ HNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	10 mmol/dm ³ CaCO ₃	0,04 mmol/dm ³ CaCO ₃
20.AF.2a	Wzorzec barwy wody	0,036 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ CoSO ₄ · 7H ₂ O	500 mg/dm ³ Pt	50 mg/dm ³ Pt
20. AF.2b	Wzorzec barwy wody	1,2 mol/dm ³ HCl K ₂ PtCl ₆ CoCl ₂ · 6H ₂ O	500 mg/dm ³ Pt	50 mg/dm ³ Pt
20.AF.3a	Wzorzec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	200 NTU	20 NTU
20.AF.3b	Wzorzec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	500 NTU	50 NTU
20.AF.3c	Wzorzec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	800 NTU	80 NTU
20.AF.3d	Wzorzec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	100 NTU	10 NTU

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE o pojemności: 20.AF.1a ÷ 20.AF.1c – 100 ml, 20.AF.2a – 200 ml, 20.AF.2b – 100 ml, 20.AF.3a ÷ 20.AF.3d – 200 ml.

Okresy ważności wzorców: 20.AF.1a ÷ 20.AF.1c – 12 miesięcy, 20.AF.2a – 12 miesięcy, 20.AF.2b – 6 miesięcy, 20.AF.3a – 3 miesiące, 20.AF.3b – 6 miesięcy, 20.AF.3c – 6 miesięcy, 20.AF.3d – 3 miesiące.

Zestawy do analizy wód i ścieków

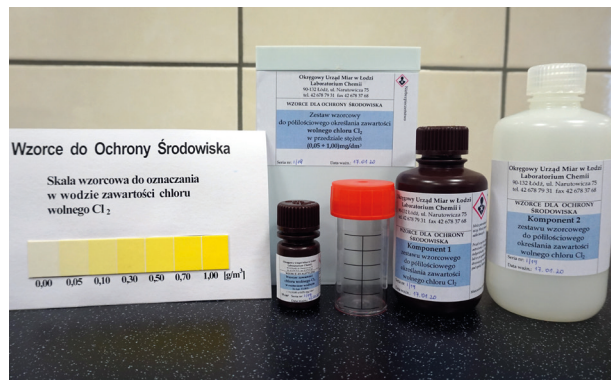
Pracownia Wzorców Chemicznych wykorzystuje certyfikowane materiały odniesienia – wodne roztwory jednoskładnikowe do wytwarzania zestawów analitycznych (szybkich testów kolorymetrycznych) przeznaczonych do półilościowej analizy zawartości badanego jonu w próbkach wody lub ścieku. Zestawy analityczne (fot. 12) umożliwiają w sposób prosty i szybki wykonanie analiz.

W skład zestawu wchodzi:

- wodny roztwór wzorcowy odpowiedniego jonu o stężeniu 1 g/dm^3 – certyfikowany materiał odniesienia wraz ze Świadectwem materiału odniesienia, umożliwiające wykonanie oznaczenia ilościowego w warunkach laboratoryjnych, metodami spektrofotometrycznymi lub innymi metodami instrumentalnymi,
- odczynniki chemiczne: wywołujące barwne reakcje chemiczne, odczynniki maskujące ujemny wpływ innych jonów na analizę oraz odczynniki utrzymujące właściwe pH roztworu,
- naczynie reakcyjne służące do wykonania oznaczenia zawartości jonu,
- skala barwna, która jest gradientem barw odpowiadających wzrastającym stężeniom analizowanego jonu. Porównanie barwy analizowanej próbki wody z wybranym polem na skali pozwala odczytać stężenie w mg/dm^3 ,

- instrukcja użytkowania zestawu zawierająca opis czynności, które należy wykonać w celu określenia stężenia oraz sposób odczytu wyniku.

Zestawy do analizy wód i ścieków skracają czas analizy, umożliwiają wykonanie oznaczenia składu badanej próbki w miejscu pobrania eliminując tym samym błędy związane ze zmianą składu wody w czasie transportu próbek do właściwego laboratorium. Znalazły zastosowanie w różnorodnych laboratoriach przemysłowych zajmujących się badaniem wód i ścieków.



Fot. 12. Zestaw do określania zawartości chloru wolnego Cl_2 w wodzie lub ściekach

W tabeli 5 podany jest wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi zestawów do analizy wód i ścieków oraz zakres stężeń, w którym można wyznaczyć zawartość danego jonu. Dostosowując ofertę do zapotrzebowania, obecnie Laboratorium Chemii wytwarza trzy zestawy analityczne.

TAB. 5. ZESTAWY ANALITYCZNE

Nr	Nazwa zestawu	Zakres stężeń dla oznaczanego jonu (mg/dm^3) (g/m^3)
20.AZ.2	Zestaw do oznaczania zawartości jonów żelaza (Fe^{2+} , Fe^{3+})	0,10 – 2,00
20.AZ.6a	Zestaw do oznaczania zawartości chloru wolnego Cl_2	0,05 – 1,00
20.AZ.30	Zestaw do oznaczania zawartości jonów siarczanów SO_4^{2-}	5,0 – 500,0

Zestawy do analizy wód i ścieków są rozprowadzane w pudełkach z tworzywa polietylenowego.

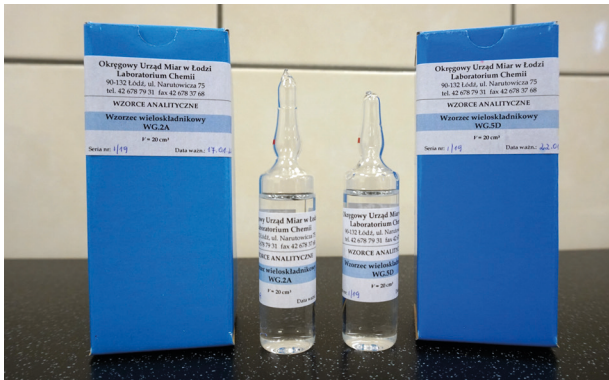
Składniki zestawów konfekcjonowane są w buteleczki polietylenowe HDPE.

Okresy ważności zestawów: 12 miesięcy.

Wzorce wieloskładnikowe do analizy wód i ścieków

Wzorce wieloskładnikowe przeznaczone są do analiz porównawczych podczas określania stężenia jonów (kationów lub anionów) w roztworach wodnych metodami instrumentalnymi.

Wzorce mogą być wykorzystane do określania zawartości każdego ze składników w warunkach zbliżonych do naturalnych, czyli w otoczeniu innych zanieczyszczeń zakłócających wyniki analiz. Wielkością odtwarzaną przez materiał odniesienia jest stężenie masowe jonu (składnika) w roztworze wyrażone w mg/dm^3 lub g/m^3 .



Fot. 13. Wzorce wieloskładnikowe do analizy wód i ścieków

Wzorce wieloskładnikowe (fot. 13) sporządza się przez zmieszanie ze sobą w odpowiednich proporcjach roztworów „pierwotnych” zawierających odpowiedni jon (składnik) o większym stężeniu, tak aby po zmieszaniu zawartość każdego składnika odpowiadała wartości stężenia podanej w tabeli 6.

Zakres stężeń jonów w mieszaninie jest dobrany do zastosowań i odpowiada najwyższym dopuszczalnym zawartościom zanieczyszczeń w wodzie do picia, wodach śródlądowych i w ściekach.

Mieszaniny sporządza się w kolbach pomiarowych i termostatuje w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Do rozcieńczenia wzorca stosuje się wodę dejonizowaną o przewodności nie większej niż $1,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ w temperaturze 25°C . Wzorce jednoskładnikowe „pierwotne” przygotowuje się z substancji o czystości min 99,5 %.

Wartości odtwarzane przez wzorce wieloskładnikowe zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności 1-analitycznej, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy I rzędu oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A.

W tabeli 6 podany jest wykaz wszystkich wytwarzanych w OUM w Łodzi wzorców wieloskładnikowych.

Podane wartości wielkości odtwarzanych przez wzorce wieloskładnikowe są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości stężenia masowego dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 6. WZORCE WIELOSKŁADNIKOWE DO ANALIZY WÓD I ŚCIEKÓW

Nr	Składniki				
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	F ⁻	CN ⁻
	Wartość stężenia masowego wraz z niepewnością rozszerzoną mg/dm ³ lub g/m ³				
20.WG.1A	2500 ± 12	5000 ± 25	0,500 ± 0,005	25,00 ± 0,13	0,5000 ± 0,0025
20.WG.1B	7500 ± 37	12500 ± 62	1,250 ± 0,006	50,00 ± 0,25	1,5000 ± 0,0075
20.WG.1C	15000 ± 75	25000 ± 125	2,500 ± 0,013	75,00 ± 0,38	2,5000 ± 0,0125
20.WG.1D	25000 ± 125	37500 ± 187	3,750 ± 0,019	100,00 ± 0,50	3,7500 ± 0,0188
20.WG.1E	35000 ± 175	50000 ± 250	5,000 ± 0,025	150,00 ± 0,75	5,0000 ± 0,0250

Nr	Składniki			
	PO ₄ ³⁻	N NO ₃ ⁻	N NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻
	Wartość stężenia masowego wraz z niepewnością rozszerzoną mg/dm ³ lub g/m ³			
20.WG.2A	5,000 ± 0,025	25,00 ± 0,12	10,00 ± 0,05	2500,0 ± 12,5
20.WG.2B	10,000 ± 0,050	100,00 ± 0,05	25,00 ± 0,12	7500,0 ± 3,75
20.WG.2C	25,000 ± 0,125	350,00 ± 1,75	50,00 ± 0,25	10000,0 ± 50,0
20.WG.2D	50,000 ± 0,250	500,00 ± 2,50	150,00 ± 0,75	15000,0 ± 75
20.WG.2E	75,000 ± 0,375	750,00 ± 3,75	300,00 ± 1,50	25000,0 ± 125

Nr	Składniki					
	Fe ³⁺	Mn ²⁺	N NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
	Wartość stężenia masowego wraz z niepewnością rozszerzoną mg/dm ³ lub g/m ³					
20.WG.5A	50,00 ± 0,25	5,000 ± 0,025	50,00 ± 0,25	12500 ± 62	7500 ± 38	10,00 ± 0,05
20.WG.5B	75,00 ± 0,38	15,000 ± 0,075	150,00 ± 0,75	15000 ± 75	10000 ± 50	25,00 ± 0,13
20.WG.5C	100,00 ± 0,50	40,000 ± 0,200	300,00 ± 1,50	20000 ± 10	12500 ± 63	50,00 ± 0,25
20.WG.5D	25,00 ± 0,13	5,000 ± 0,025	25,00 ± 0,13	15000 ± 75	10000 ± 50	25,00 ± 0,13
20.WG.5E	125,00 ± 0,63	25,000 ± 0,130	300,00 ± 1,50	5000 ± 25	20000 ± 100	75,00 ± 0,38

Wzorce wieloskładnikowe rozprowadzane są w szklanych ampułkach, zawierających po 20 ml cieczy.

Okresy ważności wzorców: 20.WG.1A-E – 6 miesięcy, pozostałe – 12 miesięcy.

Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂

Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ – certyfikowane materiały odniesienia (fot. 14) są przeznaczone do wykonywania analiz zawartości jonów w roztworach wodnych badanych próbek metodami analizy instrumentalnej podobnie jak roztwory wzorcowe jednoskładnikowe.

Znajdują zastosowanie w laboratoriach zajmujących się monitorowaniem środowiska, a także mogą być stosowane w analityce lekarskiej.

Wielkością odtwarzaną przez roztwór wzorcowy chlorku sodu NaCl jest stężenie molowe NaCl równe 10 mmol/dm³ lub 20 mmol/dm³. Wielkością odtwarzaną przez roztwór wzorcowy chlorku potasu KCl jest stężenie molowe KCl równe 10 mmol/dm³ lub 20 mmol/dm³. Wielkością odtwarzaną przez roztwór wzorcowy chlorku wapnia CaCl₂ jest stężenie molowe CaCl₂ równe 10 mmol/dm³ lub 20 mmol/dm³.

Wymienione roztwory wzorcowe są przygotowywane przez rozpuszczenie odważki odpowiedniej soli nieorganicznej o czystości nie mniejszej niż 99,5 % w wodzie dejonizowanej o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm w temperaturze 25 °C.



Fot. 14. Roztwory wzorcowe NaCl, CaCl₂

Roztwory przygotowuje się w kolbach pomiarowych i termostatyzuje w temperaturze (20 ± 1) °C. Wartość stężenia molowego danego chlorku (NaCl, KCl, CaCl₂) w roztworze wzorcowym wyznaczana jest metodą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO₃.

Wartość odtwarzana przez roztwór wzorcowy jest odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności 1-analitycznej, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy I rzędu oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A. W tabeli 7 podany jest wykaz roztworów wzorcowych chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ wytwarzanych w OUM

w Łodzi. Podane wartości stężenia masowego są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości stężenia dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 7. ROZTWORY WZORCOWE NaCl, KCl, CaCl₂

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/Substancja	Dane metrologiczne wzorca	
			Wartość stężenia molowego mmol/dm ³	Niepewność rozszerzona mmol/dm ³
21.1.a	NaCl	H ₂ O, NaCl	10	0,05
21.1.b	NaCl	H ₂ O, NaCl	20	0,10
21.2.a	KCl	H ₂ O, KCl	10	0,05
21.2.b	KCl	H ₂ O, KCl	20	0,10
21.3.a	CaCl ₂	H ₂ O, CaCl ₂	10	0,05
21.3.b	CaCl ₂	H ₂ O, CaCl ₂	20	0,10

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE w ilościach: 50 ml.

Okresy ważności wzorców wynoszą: 12 miesięcy.

Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne)

Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne) wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi są wzorcami wtórnymi i przeznaczone są do wzorcowania i sprawdzania przyrządów do pomiaru gęstości cieczy.

Wielkością fizykochemiczną odtwarzaną przez materiał odniesienia jest gęstość ρ wyrażona w kg/m^3 lub w g/cm^3 .

Wzorce gęstości przygotowuje się z substancji organicznych o wysokim stopniu czystości, niskiej higroskopijności oraz możliwie wysokiej obojętności chemicznej. Cieczami przeznaczonymi do sporządzania wzorców gęstości są węglowodory alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne i ich pochodne. Gęstość cieczy zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Pomiary gęstości przeprowadzane są na stanowisku pomiarowym do gęstości (fot. 15) w zakresie temperatur od 15°C do 50°C lub na życzenie klienta w zakresie temperatur od 15°C do 30°C . Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatopionych) ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolitycznej (fot. 16).



Fot. 15. Stanowisko do pomiaru gęstości

Wartość gęstości odniesiona jest do państwowego wzorca jednostki miary gęstości poprzez zastosowanie gęstościomierza oscylacyjnego firmy Anton Paar typu DMA 5000 wzorcowanego w Głównym Urzędzie Miar w Warszawie.

W latach 2009, 2010 i 2015 Pracownia Wzorców Chemicznych OUM w Łodzi uczestniczyła w porównaniach międzylaboratoryjnych wykonywanych z Laboratorium Gęstości Lepkości i Analizy Spektralnej w Głównym Urzędzie Miar w Warszawie.



Fot. 16. Ciekłe wzorce gęstości wytwarzane w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi

Wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi ciekłych wzorców gęstości podano w tabeli 8.

Podane wartości gęstości wzorca w temperaturze 20°C są wartościami przykładowymi. Odtwarzane wartości gęstości dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwie materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 8. CIEKŁE WZORCE GĘSTOŚCI (DENSOMETRYCZNE)

Nr	Materiał odniesienia	Dane metrologiczne wzorca	
		Wartość gęstości w 20°C kg/m ³	Niepewność rozszerzona kg/m ³
22.1	n-Heksan	659,69	0,05
22.2	n-Heptan	683,74	0,05
22.3	n-Oktan	702,97	0,05
22.4	n-Nonan	717,83	0,05
22.5	Metylocykloheksan	769,19	0,05
22.6	Cykloheksan	778,55	0,05
22.7	Toluen	866,83	0,05
22.8	Chlorobenzen	1106,45	0,05
22.9	2,4-Dichlorotoluen	1249,52	0,05

Wzorce rozprowadzane są w szklanych ampulkach, zawierających po 10 ml cieczy.

Okresy ważności wzorców wynoszą 12 miesięcy.

Ciekłe wzorce refraktometryczne

Ciekłe wzorce refraktometryczne wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi są wzorcami wtórnymi.

Wielkością fizykochemiczną odtwarzaną przez wzorzec refraktometryczny jest współczynnik załamania światła n definiowany zgodnie z prawem Snelliusa jako stosunek sinusa kąta padania α do sinusa kąta załamania β .

Wartość współczynnika załamania światła zależy od temperatury pomiaru t oraz od długości fali świetlnej λ stąd wynik pomiaru w temperaturze $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz przy długości fali żółtego światła dubletu sodowego (D) $\lambda = 589,3\text{ nm}$ można zapisać w postaci n_D^{20} .

Wartości współczynnika załamania światła ciekłych wzorców refraktometrycznych wyznaczone są na stanowisku pomiarowym (fot. 17) poprzez bezpośredni pomiar na refraktometrze typu Abbemat 550 przy długości fali $\lambda = 589,3\text{ nm}$, w temperaturach $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Spójność pomiarowa jest zachowana poprzez wzorcowanie refraktometru Abbemat 550 wzorcami 3 rzędu GUM mającymi odniesienie do państwowego wzorca jednostki miary współczynnika załamania światła.

W 2014 r. Laboratorium uczestniczyło w porównaniach międzylaboratoryjnych z Laboratorium Kąta Zakładu Długości i Kąta Głównego Urzędu Miar.



Fot. 17. Stanowisko do pomiaru współczynnika załamania światła

Wzorce refraktometryczne mogą być wykorzystywane do wzorcowania refraktometrów wizualnych i fotoelektrycznych w zakresie pomiarowym od 1,30 do 1,70.

Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatkanymi) ampułkach wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolitycznej lub w buteleczkach polietylenowych HDPE (fot. 18).



Fot. 18. Ciekłe wzorce refraktometryczne wytwarzane w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi

Wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi ciekłych wzorców refraktometrycznych podano w tabeli 9.

Podane w tabeli wartości współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C są wartościami przykładowymi. Odtwarzane wartości wielkości mierzonej dla danej serii CRM podawane są w *Świadectwie materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2013 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 9. CIEKŁE WZORCE REFRAKTOMETRYCZNE

Nr	Materiał odniesienia	Dane metrologiczne wzorca	
		Współczynnik załamania światła n_D^{20}	Niepewność rozszerzona n_D^{20}
23.1	Woda	1,333..	0,00005
23.2	2,2,4-Trimetylopentan	1,391..	0,00005
23.3	Cykloheksan	1,426..	0,00005
23.4	Toluen	1,496..	0,00005
23.5	Chlorobenzen	1,524..	0,00005
23.6	1-Bromonaftalen	1,657..	0,00005

Wzorce rozprowadzane są w szklanych ampulkach lub buteleczkach polietylenowych HDPE, zawierających po 10 ml cieczy.

Okresy ważności wzorców: 23.1 – 6 miesięcy, 23.2 ÷ 23.6 – 12 miesięcy.



Główny
Urząd
Miar

Główny Urząd Miar
ul. Elektoralna 2, 00-139 Warszawa
T: 22 581 93 99
M: gum@gum.gov.pl
NIP: 525-10-08-361