

**Certyfikowane -
materiały odniesienia (wzorce)
wytwarzane
w polskiej administracji miar -
Przewodnik -**



Główny Urząd Miar -

Spis treści

Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w polskiej administracji miar – Przewodnik został przygotowany we współpracy z pracownikami Pracowni Wzorców Chemicznych Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi.

Autorzy rozdziałów:

T. Stachurska (wstęp)

E. Lenard (1, 11)

P. Ruśkowska (2, 9)

W. Kozłowski (3, 4, 5)

D. Cieciora, M. Kowalczyk (6)

I. Misiejuk (7, 8)

A. Zoń (10)

H. Szewczyk, E. Szymczak (II)

Materiały odniesienia – wprowadzenie 5 -

I. Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar

1. Wzorce gęstości (densymetryczne) 10 -

2. Wzorce lepkości (wiskozymetryczne) 15 -

3. Wzorce pH – pierwotne 20 -

4. Wzorce pH – wtórne 24 -

5. Wzorce przewodności elektrycznej właściwej (konduktometryczne) – wtórne 27 -

6. -Wzorce gazowe 31 -

7. -Wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne) 35 -

8. -Wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne) 38 -

9. -Wzorce liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego (spektrofotometryczne) 41 -

10. -Wzorce stężenia masowego (ASA) 44 -

11. -Wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne) 47 -

II. Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w Okręgowym Urzędzie

Miar w Łodzi

Wstęp 51 -

1. Wzorce do analizy instrumentalnej 52 -

2. Wzorce do chromatografii gazowej - 57 -

3. Wzorce do analizy wód i ścieków 58 -

4. Wzorce chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ (roztwory) 64 -

5. Wzorce gęstości (densymetryczne) 67 -

...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.

Materiały odniesienia

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 ogólnoswiatową 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 różniące, zaproponowano opracowanie we współpracy międzynarodowej serii tzw. „próbek standardowych” dla różnych gatunków materiałów hutniczych, przeba-

danych 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 własnościami 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 – kolorymetryczne 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, Elek-

trochemii 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 Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii).

Obecnie w Głównym Urzędzie Miar są wytwarzane następujące materiały odniesienia:

- - wzorce gęstości (densymetryczne),
- - wzorce lepkości (wiskozymetryczne),
- - wzorce pH,
- - wzorce przewodności elektrycznej właściwej (konduktometryczne),
- - wzorce gazowe,
- - wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne),
- - wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne),
- - wzorce liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego (spektrofotometryczne),
- - wzorce stężenia masowego (ASA),
- - wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne).

Okręgowy Urząd Miar w Łodzi posiada w swojej ofercie ponad 100 typów materiałów odniesienia 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).

Definicje

Pierwsza definicja materiału odniesienia, uzgodniona na forum międzynarodowym, pojawiła się do-

piero w roku 1981, w Przewodniku ISO 30. Po kilku zmianach, brzmi ona obecnie następująco:

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 [2] 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 [2] określa CRM (5.14) jako materiał odniesienia, któremu towarzyszy dokumentacja wystawiona przez miarodajną instytucję i podająca jedną lub więcej war-

tości określonej wielkości wraz ze związanymi z nimi niepewnościami i spójnością pomiarową, 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 [2] 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 [2] 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 [2] 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 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 [2] 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 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 Przewodniku ISO 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 ISO/REMCO jest ujednoczenie terminologii, metod wytwarzania i zapewnienia jakości, certyfikacji oraz stosowania materiałów odniesienia, głównie poprzez opracowywanie przewodników: Przewodnik ISO 30 – *Terminy i definicje stosowane do określania materiałów odniesienia*;

Przewodnik ISO 31 – *Treść certyfikatów materiałów odniesienia*; -

Przewodnik ISO 32 – *Wzorcowanie w analizie chemicznej*;

Przewodnik ISO 33 – *Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia*; -

Przewodnik ISO 34 – *Wytyczne systemu jakości w produkcji materiałów odniesienia*; -

Przewodnik ISO 35 – *Certyfikacja 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 przekazywanie wartości wielkości zmierzonych lub przypisanych (fizycznych, chemicznych i innych). Podstawową funkcją CRM jest więc zapewnienie spójności, dokładności i poprawności pomiarów, zwłaszcza oznaczeń analitycznych, w skali globalnej.

Materiał odniesienia powinien spełniać następujące kryteria:

- RM i odtwarzana przez niego wartość (wartości) właściwości powinny być stabilne w możliwym do zaakceptowania okresie, w możliwych do zreali-

zowania 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 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] *Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane* (VIM). PKN-ISO/IEC Guide 99.

I. CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA (WZORCE) WYTWARZANE W GŁÓWNYM URZĘDZIE MIAR

1. 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 . Pomiar 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 ULE. 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 $(15 \div 50) \text{ }^\circ\text{C}$, a na życzenie klienta mogą być certyfikowane w szerszym zakresie temperatury.

Wzorce odtwarzające i przekazujące jednostkę miary gęstości stosuje się do pomiarów i do sprawdzania przyrządów do pomiarów gęstości, np. wzorce ciekłe – 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 masy 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 [2] lub w zaleceniach IUPAC [3], powinna być przygotowana bezpośrednio przed użyciem, pozbawiona gazów atmosferycznych, o przewodności właściwej nie większej niż $2 \mu\text{S/cm}$ w $25 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 $(0 \div 100) \text{ }^\circ\text{C}$, oczyszczonej



Rys. 1. Konfekcjonowanie wzorców

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].

Wzorce ciekłe, których certyfikowane wartości gęstości wyznacza się doświadczalnie, konfekcjonuje się w zatopionych ampulkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej. Ampulki, zabezpieczone przed uszkodzeniem (rys. 1), zaopatrzone w etykiety z datą konfekcjonowania oraz wartością odtwarzanej wielkości wyznaczoną przed konfekcjonowaniem, przechowuje się bez dostępu światła. Ampulki wysyła się do klienta w opakowaniach kartonowych lub z tworzyw sztucznych. Na ampulce oraz na zewnętrznym opakowaniu wzorca przykleja się etykiety, na których podaje się m.in. wartość gęstości odtwarzaną przez wzorec w tem-



Rys. 2. Wzorce przed wysłaniem do klientów

peraturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 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. Wzorec powinien być stosowany w warunkach odniesienia oraz w sposób zapewniający niezmiennność 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. Wzorec ciekły powinien być stosowany jednokrotnie, bezpośrednio po otwarciu ampulki.

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. 3. Jeden z gęstościomierzy oscylacyjnych



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 czasochłonność.

W przypadku gdy wzorzec odtwarza wartość gęstości w jednej temperaturze odniesienia, wykonuje się odpowiednią ilość pomiarów w tej temperaturze, przyjmując jako wynik średnią arytmetyczną. W przypadku gdy wzorzec odtwarza wartości gęstości 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 oraz odtwarzane wartości gęstości dla całego przedziału temperatur odniesienia, dla wartości temperatury różniących się nie więcej niż o $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Charakterystyka metrologiczna wzorca uwzględnia jego stabilność, określaną przed wprowadzeniem go do obrotu (katalogu), na podstawie pomiarów gęstości wykonywanych kilkakrotnie w regularnych odstępach czasu w ciągu przewidywanego okresu

ważności wzorca. Niepewność odtwarzanych przez wzorzec wartości wyznacza się zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, 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, powiadamia się klienta.

Certyfikowane wartości gęstości wzorców odniesione są do państwowego wzorca jednostki miary gęstości. Laboratorium dysponuje wzorcami o randze wzorców państwowych od ponad ćwierćwiecza. 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 prostokątności, którego gęstość wyznaczana była dwukrotnie wobec wzorców PTB. WASO 9.2 został uznany za



Rys. 5. Wzorce krzemowe WASO 9.2 i SILO2



Rys. 6. Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku ważenia hydrostatycznego

wzorzec państwowy w 1999 r. Od 2003 r. Laboratorium posiada wykonaną z monokryształu krzemu 1 kg kulę SILO2, która została wywzorcowana metodą flotacji ciśnieniowej wobec wzorców pierwotnych PTB.

Oba wzorce krzemowe (rys. 5) zapewniają spójność z międzynarodowym systemem miar. Wzorce te przekazują jednostkę miary gęstości na stanowisku ważenia hydrostatycznego (rys. 6.) wzorcem 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 kilkadziesiąt 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. i 80. były to porównania w ramach RWPG (pomiarów gęstości wzorców stałych – pływaków kwarcowych i pomiary gęstości cieczy metodą piknometryczną i za pomocą gęstościomierzy oscylacyjnych). W latach 90. prowadzono porównania dwustronne, m.in.

stałych wzorców krzemowych. Od kilkunastu lat Laboratorium uczestniczy w porównaniach prowadzonych przez międzynarodowe organizacje metrologiczne, regionalnych i regionalnych kluczowych, m.in.:

- - EUROMET.M.D-K2 (projekt EUROMET nr 627) „Pomiary gęstości cieczy” (w temperaturze $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- - EURAMET M.D-K2 (projekt EURAMET nr 1019) „Pomiary gęstości cieczy” (w zakresie temperatury od $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $60\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- - EURAMET M.D-K1.1 (projekt EURAMET nr 1031) „Pomiary gęstości ciał stałych – kul krzemowych”.

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 Wąg (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 w miarę publikacji wyników kolejnych porównań międzynarodowych.

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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 (densymetryczne) -

Nr	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 ml cieczy. -

2. Wzorce lepkości (wiskozymetryczne)

Odtwarzaną wielkością fizykochemiczną jest lepkość kinematyczna, określona zależnością:

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

gdzie: -

ρ – gęstość, -

η – lepkość dynamiczna. -

W praktyce laboratoryjnej do wyrażania wartości lepkości stosuje się podwielokrotności jednostek podstawowych układu SI, mm²/s, w celu bezpośredniego odniesienia mierzonych wartości lepkości kinematycznych badanych cieczy do wartości lepkości wody – wzorca pierwotnego w dziedzinie wiskozymetrii, wynoszącej w przybliżeniu 1 mm²/s. Zakres wartości lepkości kinematycznej odtwarzanej przez wzorce lepkości wynosi: (2 ÷ 150 000) mm²/s w temperaturze odniesienia 20 °C [1]. Niepewność rozszerzona względna, szacowana przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$, zawiera się w przedziale (0,1 ÷ 0,7) % (tab. 1, rys. 1a). Wiskozymetryczne materiały odniesienia wzorcowane są także w temperaturach z zakresu: (25 ÷ 80) °C. Osiągane wtedy wartości lepkości są odpowiednio mniejsze, ponieważ lepkość cieczy zależy wykładniczo od temperatury. Pomiar lepkości cieczy, a zwłaszcza wzorcowanie cieczy wiskozymetrycznych, wymaga bardzo dokładnej kontroli temperatury całego układu pomiarowego. Zależność pomiędzy temperaturą a lepkością dynamiczną cieczy opisuje, między innymi, równanie Arrheniusa-Guzmana:

$$\eta = C \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

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 – stała Boltzmanna. -

Pod względem chemicznym, wzorce lepkości są to 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 zbliżonych do doskonałych cieczy newtonowskich [4]. Ze względu na dość dużą odporność chemiczną oraz niską higroskopijność związków wchodzących w skład ww. olejów, stabilność właściwości fizykochemicznych wzorców wiskozymetrycznych jest stosunkowo wysoka, a okres ich trwałości wynosi do 9 miesięcy.

Oleje przed wzorcowaniem poddawane są czynnościom stabilizującym ich właściwości fizykochemiczne: filtracji (o. mineralne) lub wygrzewaniu w temperaturze (40 ÷ 60) °C (o. syntetyczne) [5].

Wzorce przechowuje się w pomieszczeniu klimatyzowanym, w miejscu bez dostępu światła w butlach szklanych (10 dm³) z korkami ze szlifem (rys. 1b), oznaczonych etykietami z informacją dotyczącą: lepkości kinematycznej, dynamicznej oraz gęstości wzorca zmierzonych w określonych temperaturach odniesienia wraz z terminem ważności [5].



Rys. 1. Ciekłe wzorce lepkości

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

$$\nu = \frac{\pi R^4 g h}{8 L \tau} \tau \quad (3)$$

gdzie:

V – objętość cieczy, przepływającej przez kapilarę wiskozymetru,

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

L – długość kapilary,

R – promień kapilary,

g – przyspieszenie ziemskie,

h – wysokość słupa cieczy.

Wielkości geometryczne są charakterystyczne dla danego wiskozymetru i określają stałą wiskozymetru K , wyrażaną w mm^2/s^2 [6] zgodnie z równaniem (4):

$$\nu = K \cdot \tau \quad (4)$$

gdzie:

ν – lepkość kinematyczna cieczy, wyrażana w mm^2/s ,

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

Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej, ISO (*International Organization for Standardization*) [2] oraz Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej, IUPAC (*The International Union Of Pure and Applied Chemistry*) [3], 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: $\eta = 1,0016 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Wartości lepkości kinematycznej wzorców wyznacza się grawitacyjną metodą kapilarną [7]. Wzorcowanie każdego materiału odniesienia (oleju) wykonuje się za pomocą dwóch wiskozymetrów wzorcowych kapilarnych szklanych Master, typu Ubbelohde, o odpowiednich dla danej lepkości stałych K , z kapilarą o długości około 500 mm (rys. 2 i 3).

Wzorcowanie polega na wykonaniu serii 10 pomiarów czasu przepływu oleju, od kresy górnej (E)



Rys. 2. Wiskozymetry szklane kapilarne typu Ubbelohde

do kresy dolnej (F) zbiornika pomiarowego wiskozymetru wzorcowego (rys. 2), w danej temperaturze odniesienia, obliczeniu średniego czasu przepływu t_{sr} , a następnie wyznaczeniu wartości lepkości kinematycznej wzorca na podstawie wzoru (3):

$$\nu = K \cdot t_{sr} \cdot C_{KE} \cdot C_B \cdot C_S \quad (5)$$

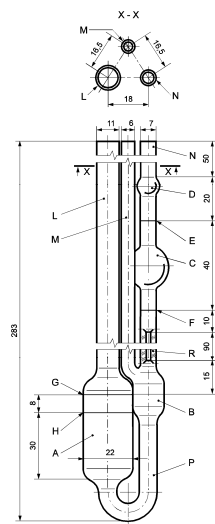
gdzie: -

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

C_B – poprawka na wypór powietrza,

C_S – poprawka na napięcie powierzchniowe badanej cieczy.

Przekazanie jednostki lepkości do coraz wyższych zakresów lepkości kinematycznej odbywa się



Rys. 3. Rzut płaski wiskozymetru kapilarnego szklanego typu Ubbelohde

metodą „step-up”, tj. polegającą w pierwszym kroku na wywzorcowaniu kompletu (3 szt.) wiskozymetrów wodą 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 olejów o bardzo wysokich wartościach 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 temperaturze 20 °C

Zestaw wzorców lepkości cieczy uzyskany metodą „step-up” wykorzystywany jest w Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej Zakładu Fi-



Rys. 5. Stanowisko pomiarowe (S03) do wzorcowania wzorców lepkości cieczy w zakresie temperatur: (25 ± 80) °C

zykochemii GUM do wzorcowań różnego typu wiskozymetrów, a wśród nich kapilarnych szklanych (m.in.: Ubbelohde, Cannon-Fenske routine, Cannon – Fenske opaque, Pinkevitcha) [6, 7], z opadającym ciałem (Höpplera) [8], wiskozymetrów Stabingera oraz kubków wypływowych [9, 10]. Charakterystyka metrologiczna wzorców w temperaturze 20 °C (tab. 1) oraz temperaturach wyższych wyznaczana jest na stanowiskach pomiarowych, odpowiednio: nr S01 (rys. 4) oraz S03 (rys. 5).

Od 1990 r. Laboratorium uczestniczy w porównaniach międzynarodowych (kluczowych, regionalnych i in.) potwierdzając tym samym swoje kompetencje techniczne [12, 13]:

- ▶ - Spring ASTM Viscosity Program – D.02.07.A (organizowane przez Amerykańskie Towarzystwo ds. Badań i Materiałów, ASTM (*American Society for Testing and Materials*));
- ▶ - EUROMET M.V. – K3 (415) „Pomiary lepkości kinematycznej ciekłych 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 ciekłego wzorca A o lepkości kinematycznej: 10 mm^2/s w temp. 20 °C”;
- ▶ - CCM.V-K1.B1 – „Pomiary lepkości ciekłego wzorca B1, lepkość kinematyczna: 1300 mm^2/s w temp. 20 °C”;
- ▶ - CCM.V-K1.B2 – „Pomiary lepkości ciekłego wzorca B2, lepkość kinematyczna: 400 mm^2/s w temp. 40 °C”;
- ▶ - CCM.V-K1.C – „Pomiary lepkości ciekłego wzorca C, lepkość kinematyczna: 40000 mm^2/s w temp. 20 °C”.

W dziedzinie pomiarów lepkości GUM posiada 31 wpisów do bazy BIPM (KCDB) – 31 CMC (*Calibration and Measurement Capability*) (tab. 1 ÷ 5):

- 1) dla wiskozymetrów kapilarnych szklanych typu Ubbelohde w temperaturze 20 °C (tab. 1)

Tab. 1. Zakres stałych K -

Lp.	Stała K (mm ² /s ²)	Niepewność (%)
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)

Tab. 2. Zakres lepkości kinematycznej

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność (%)
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)

Tab. 3. Zakres lepkości kinematycznej

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność (%)
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 ÷ 150000	0,7

- 4) dla cieczy newtonowskich (tab. 4) -

Tab. 4. Zakres lepkości kinematycznej -

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność (%)	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] W. Miecznikowska i in.: *Wiskozymetryczne wzorce miar*, Centralny Urząd Jakości i Miar, 1970.
- [2] Raport Techniczny ISO/TR 3666, 1998.
- [3] K. N. Marsch: IUPAC – *Recommended Reference Materials for the Realization of Physical-chemical Properties, Section Viscosity*, Pure Appl. Chem. 52 (1980), s. 2393-2404.
- [4] *Wzorcowanie wzorców lepkości cieczy (IW2-M.V)*. Instrukcja wzorcowania.
- [5] *Postępowanie podczas wytwarzania wzorców lepkości cieczy (IP1-M.V)*. Instrukcja postępowania.
- [6] *Wzorcowanie wiskozymetrów kapilarnych szklanych (IW1-M.V)*. Instrukcja wzorcowania.
- [7] *Glass capillary kinematic viscometers – Specifications and operating instructions*. Norma ISO 3105: 1994.
- [8] *Wzorcowanie wiskozymetrów Höpplera (IW3-M.V)*. Instrukcja wzorcowania.
- [9] P. Ruśkowska: *Wiskozymetryczne materiały odniesienia i wzorcowanie kubków wypływowych*. Biuletyn Głównego Urzędu Miar, nr 1 (2010).
- [10] *Wzorcowanie kubków wypływowych (IW4-M.V)*. Instrukcja wzorcowania.
- [11] *Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu*. Dokument EA-4/02, 1999.
- [12] Raport PTB-ThEx-22, 2001.
- [13] *Metrologia* 38 (2001), s. 285-287.

Tab. 5. Ciekłe wzorce lepkości (wiskozymetryczne) -

Nr GUM	Substancja	Lepkość kinematyczna w temperaturze 20 °C (mm ² /s)	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	0,3
2.12	Olej mineralny OM-1400	1400	0,3
2.13	Olej mineralny OM-2000	2000	0,3
2.14	Polibuten PB-3	3000	0,5
2.15	Polibuten PB-5	5000	0,5
2.16	Polibuten PB-10	10000	0,5
2.17	Polibuten PB-15	15000	0,5
2.18	Polibuten PB-20	20000	0,7
2.19	Polibuten PB-30	30000	0,7
2.20	Polibuten PB-40	40000	0,7
2.21	Polibuten PB-60	60000	0,7
2.22	Polibuten PB-150	150000	0,7
2.23	Polibuten PB-25	25000	0,7
2.24	Olej mineralny OM-13	13	0,3
2.25	Olej mineralny OM-15	15	0,2
2.26	Olej mineralny OM-800	800	0,3

Okres ważności wzorca do 9 miesięcy 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.

3. 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, określona jest 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 jest równe 6,5.

Wartości pH odtwarzane są 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 dodat-

ków kwasów i zasad oraz przy rozcieńczaniu. Aktualnie w Laboratorium Elektrochemii Zakładu Fizykochemii wytwarzane są 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 Laboratorium Elektrochemii Zakładu Fizykochemii, spełniają wymagania zalecenia IUPAC z roku 2002 [1], a więc:

- - są wzorcowane metodą podstawową w ogniach 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 ogniach z przenoszeniem jonów (np. w ogniu z elektrodą szklaną),
- - substancje buforowe, z których sporządzane są wzorce pH, charakteryzują się długim okresem stabilności.

Zasada wzorcowania pehametrycznych materiałów odniesienia metodą podstawową opiera się na pomiarach siły elektromotorycznej ogni w 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):



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 war-

tości 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) zastosowana jest teoria elektrolitów Debye-Hückela oraz konwencja Bate-sa-Guggenheima [2].

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

- - wyznaczenie wartości potencjałów standardowych elektrod chlorosrebrowych, E^0 , w ogniach Harneda zawierających roztwór kwasu solnego: pomiary sił elektromotorycznych, E , ogni w wodorowo-chlorosrebrowych w roztworze kwasu solnego o precyzyjnie oznaczonej zawartości HCl (ok. 0,01 m/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 ogni 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 $p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0$,
- - obliczenie wartości pH (PRM) wzorca pierwotnego z następującej zależności:

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

gdzie:

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{A\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}} \quad (\text{równanie wynikające z teorii}$$

Debye'a-Hückela z zastosowaniem konwencji Bate-sa - Guggenheima dla elektrolitów o sile jonowej $I \leq 0,1$ m/kg; A – stała zależna od temperatury).

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



Rys. 1. Wzorzec państwowy jednostki miary pH w Laboratorium Elektrochemii GUM

Na stanowisku wzorca państwowego jednostki miary pH wykonywane są wzorcowania pierwotnych pehametrycznych materiałów odniesienia w zakresie pH 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 podane są w deklaracjach zdolności pomiarowych (CMC), znajdujących się w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM). Laboratorium Elektrochemii uczestniczyło w wielu porównaniach międzynarodowych, w tym organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM), w celu potwierdzenia CMC i zapewnienia spójności pomiarowej wzorca państwowego GUM z wzorcami narodowymi innych NMI.

Laboratorium Elektrochemii uczestniczyło, w celu potwierdzenia swych kompetencji, 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 ogniach Harneda – pH ≈ 6,8 i pH ≈ 7,0”
- - CIPM CCQM-K17 – „Wyznaczenie wartości pH buforu ftalanowego za pomocą pomiarów w ogniach 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”.

Laboratorium Elektrochemii potwierdziło także swoje kompetencje w dziedzinie oznaczeń zawartości kwasu solnego:

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

Wzorce pierwotne pH sporządzane są w Laboratorium Elektrochemii (tab. 1), zgodnie z instrukcją [4]. Stosowane są substancje chemiczne o czystości nie mniejszej niż 99,5 % oraz woda o przewodności



Rys. 2. Pierwotne materiały odniesienia pH sporządzane i wzorcowane w Laboratorium Elektrochemii GUM

ści elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm w temperaturze 25 °C.

Okres ważności pierwotnych pehametrycznych materiałów odniesienia wynosi 1 miesiąc. Pierwotne materiały odniesienia pH (rys. 2) przeznaczone są przede wszystkim do wzorcowania wtórnych wzorców pH, a także do wzorcowania układów pomiarowych pH (elektrody pehametryczne, pehametry wraz z elektrodami pehametrycznymi).

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] *Wzorcowanie podstawowych materiałów odniesienia pH. (IW1-QM.PH). Instrukcja wzorcowania.*
- [4] *Postępowanie przy sporządzaniu pehametrycznych materiałów odniesienia (IP2-QM.PH). Instrukcja postępowania.*
- [5] *Wzorcowanie wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą dwu-wodorowego ogniwa różnicowego (IW2-QM.PH). Instrukcja wzorcowania.*
- [6] *Wzorcowanie wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną (IW4-QM.PH). Instrukcja wzorcowania.*

Tabela 1. Pierwotne materiały odniesienia pH GUM i ich dane metrologiczne dla temperatury 25 °C -

Nr GUM	Materiał odniesienia	Wartość pH w temperaturze 25 °C	Niepewność rozszerzona
3.1	Szczawianowy: roztwór dwuszcawianu jednopotasowego $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mol/kg)	1,68	0,007
3.3	Cytrynianowy: roztwór cytrynianu jednopotasowego $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,05 mol/kg)	3,78	0,003
3.4	Ftalanowy: roztwór ftalanu jednopotasowego $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ (0,05 mol/kg)	4,01	0,003
3.5	Fosforanowy (1:1): roztwór fosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 (0,025 mol/kg), i fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 (0,025 mol/kg)	6,86	0,003
3.6	Fosforanowy (1:3,5): roztwór fosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 (0,00870 mol/kg), i fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 (0,03043 mol/kg)	7,41	0,003
3.7	Boraksowy: roztwór czteroboranu sodowego $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol/kg)	9,18	0,005
3.8	Węglanowy: roztwór węglanu sodowego Na_2CO_3 (0,025 mol/kg) i wodorowęglanu sodowego NaHCO_3 (0,025 mol/kg)	10,01	0,005
3.27	Fosforanowy (1:1,37): roztwór fosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 (0,01955 mol/kg) i fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 (0,02687 mol/kg)	7,00	0,003

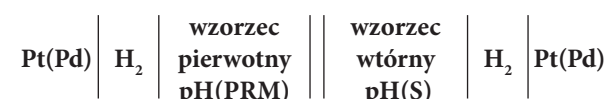
Podane w tabeli wartości pH są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości pH dla danych serii materiałów odniesienia oraz okresy ważności podawane są w *Świadectwach materiałów odniesienia*.

Deklarowane niepewności nie zawierają udziałów niepewności wynikających z konwencji Batesa-Guggenheima. Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 500 cm³.

4. Wzorce pH – wtórne

Wtórne materiały odniesienia pH są wzorcowane w Laboratorium Elektrochemii GUM w odniesieniu do wzorców podstawowych pH. Stosowane są dwie metody wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH.

1. - Wartość pH wzorca wtórnego jest wyznaczana metodą pośredniego porównania z wzorcem pierwotnym, za pomocą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa dwu-wodorowego 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 zeru. 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: -

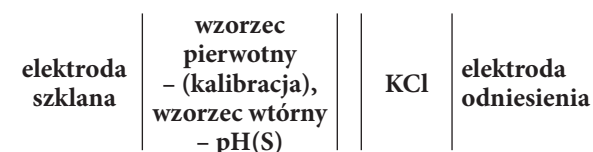
R – stała gazowa,

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 (tab. 1, rozdział 3). Wartości niepewności wzorcowań tą metodą są tak znikome, że w praktyce niepewności rozszerzone wzorców wtórnych mają te same wartości co niepewności analogicznych wzorców pierwotnych (tab. 1, rozdział 3).

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 wzorcowane są 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 szklaną elektrodą w GUM.



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną w Laboratorium Elektrochemii GUM

Wtórne wzorce pH są sporządzane w Laboratorium Elektrochemii, zgodnie z instrukcją [4]. Stosowane są 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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Wtórne materiały odniesienia pH (rys. 2), zarówno wzorcowane w ogniwie dwu-wodorowym, jak i za pomocą ogniwa zawierającego elektrodę szklaną posiadają spójność pomiarową do wzorców pierwotnych pH.



Rys. 2. Wtórne materiały odniesienia pH sporządzane i wzorcowane w Laboratorium Elektrochemii GUM

Wtórne pehametryczne materiały odniesienia przeznaczone są do wzorcowania układów pomiarowych pH (elektrody pehametryczne, pehametry wraz z elektrodami pehametrycznymi).

W celu zminimalizowania błędów w pomiarach pehametrycznych istotne jest aby wzorce pH, stosowane do kalibracji układów pomiarowych pH, miały zbliżone właściwości do badanych próbek. Szczegół-

nie ważnym parametrem jest siła jonowa roztworu: siła jonowa wzorców pH jest bliska ok. $0,1 \text{ mol}/\text{kg}$, zaś np. czystej wody ok. $10^{-3} \text{ mol}/\text{kg}$, krwi – ok. $0,16 \text{ mol}/\text{kg}$, a wody morskiej – ok. $0,7 \text{ mol}/\text{kg}$. Takie różnice w wartościach sił jonowych powodują duże różnice w wartościach ciekłego połączenia w warunkach kalibracji układu oraz podczas pomiarów pH próbek. Ważnym jest także, w celu uniknięcia znacznych błędów pomiarów pH, aby nie stosować wodnych wzorców pH do kalibracji układów pomiarowych używanych do pomiarów pH cieczy wodno-organicznych lub organicznych.

Literatura

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

Tabela 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 dwuszcawianu jednopotasowego $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mol/kg)	1,68	0,01
4.3	Cytrynianowy: roztwór cytrynianu jednopotasowego $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,05 mol/kg)	3,78	0,01
4.4	Ftalanowy: roztwór ftalanu jednopotasowego $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ (0,05 mol/kg)	4,01	0,01
4.5	Fosforanowy (1:1): roztwór fosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 (0,025 mol/kg), i fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 (0,025 mol/kg)	6,86	0,01
4.6	Fosforanowy (1:3,5): roztwór fosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 (0,00870 mol/kg), i fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 (0,03043 mol/kg)	7,41	0,01
4.7	Boraksowy: roztwór czteroboranu sodowego $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol/kg)	9,18	0,02
4.8	Węglanowy: roztwór węglanu sodowego Na_2CO_3 (0,025 mol/kg) i wodorowęglanu sodowego NaHCO_3 (0,025 mol/kg)	10,01	0,02
4.9	Wapniowy: nasycony w temperaturze 25 °C roztwór wodorotlenku wapniowego $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,4	0,1
4.27	Fosforanowy (1:1,37): roztwór fosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 (0,01955 mol/kg) i fosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 (0,02687 mol/kg)	7,00	0,01

Podane w tabeli wartości pH są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości pH dla danych serii materiałów odniesienia oraz okresy ważności podawane są w *Świadectwach materiałów odniesienia*.

Okres ważności pehametrycznych materiałów odniesienia 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.

5. Wzorce przewodności elektrycznej właściwej (konduktometryczne) – wtórne

Przewodność elektryczna właściwa (konduktowność elektryczna) 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 (np. przenikalność dielektryczna, lepkość) i oddziaływań między jonami a cząsteczkami rozpuszczalnika, a także oddziaływań między jonami. Jednostką przewodności elektrycznej właściwej jest S/m, gdzie $S = 1/\Omega$. Zakres przewodności elektrycznej właściwej w roztworach wodnych rozciąga się od 0,0000055 S/m (0,055 μS/cm) dla ultra-czystej wody do powyżej 80 S/m (800 000 μS/cm) dla np. ok. 30 % kwasu azotowego.

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

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

gdzie:

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

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

W zależności od metody wzorcowania materiałów odniesienia wzorce konduktometryczne dzielimy na wzorce pierwotne (podstawowe) 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-tych 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). W Głównym Urzędzie Miar prace nad budową takiego stanowiska (państwowy wzorec jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej) są zaawansowane, jednakże w chwili obecnej GUM nie oferuje jeszcze pierwotnych wzorców konduktometrycznych.

Wtórne wzorce konduktometryczne są wzorcowane w Laboratorium Elektrochemii Zakładu Fizykochemii za pomocą naczyń konduktometrycznych typu Jonesa (rys. 1), wzorcowanych za pomocą podstawowych konduktometrycznych materiałów odniesienia wytworzonych w duńskim instytucie metrologicznym DFM [3, 4]. Wtórne wzorce konduktometryczne wytwarzane przez GUM mają więc spójność pomiarową do jednostek układu SI



Rys. 1. Naczynie konduktometryczne typu Jonesa (dwuelektrodowe) stosowane do wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia w Laboratorium Elektrochemii GUM



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe w Laboratorium Elektrochemii GUM do wzorcowania naczyń konduktometrycznych i wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia

(S i m), poprzez zastosowanie wzorców podstawowych DFM.

Na rys. 2 przedstawiono stanowisko pomiarowe, które służy do wzorcowania naczyń konduktometrycznych typu Jonesa i innych czujników konduktometrycznych oraz wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia. Do pomiarów rezystancji elektrolitów służy precyzyjny mostek RLC, zaś do pomiarów temperatury – precyzyjny mostek termometryczny.

Na stanowisku konduktometrycznym wykonywane są wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia w zakresie od 0,015 S/m do 11,5 S/m, w temperaturze 25 °C. Niepewności rozszerzone względne ($k = 2$) wzorcowania wzorców wtórnych w temperaturze 25 °C, w Laboratorium Elektrochemii GUM, wynoszą od 0,1 % do 0,15 % i podane są w deklaracjach zdolności pomiarowych (CMC) znajdujących się w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM).

Laboratorium Elektrochemii GUM uczestniczyło w wielu porównaniach międzynarodowych w dziedzinie pomiarów konduktometrycznych orga-

nizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM), w tym – w kluczowych, w celu potwierdzenia ww. deklaracji oraz utrzymania spójności pomiarowej z wzorcami innych NMI, realizujących metodę podstawową pomiaru przewodności elektrycznej właściwej. 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-K36 a) i $\approx 0,005$ S/m (CCQM-K36b)”,
- CIPM-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”.

Wtórne wzorce konduktometryczne wykonywane są w Laboratorium Elektrochemii Zakładu Fizykochemii (tab. 1), zgodnie z instrukcją [5]. Stanowią je wodne roztwory chlorku potasowego. Używany jest KCl o czystości nie mniejszej niż 99,9 % oraz woda o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż $1,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ w temperaturze 25 °C. Okres ważności konduktometrycznych materiałów odniesienia wynosi 12 miesięcy.

Wtórne konduktometryczne materiały odniesienia (rys. 3) przeznaczone są do wzorcowania układów do pomiarów konduktometrycznych (czujniki



Rys. 3. Wtórne konduktometryczne materiały odniesienia sporządzone i wzorcowane w Laboratorium Elektrochemii GUM

konduktometryczne, konduktometry wraz z czujnikami konduktometrycznymi), a także mogą służyć jako roztwory kontrolne w pomiarach przewodności elektrycznej właściwej. Współczynniki temperaturowe wytwarzanych wzorców konduktometrycznych są bliskie ok. 2 %/ °C.

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 konduktowności, czujniki o wysokich stałych – do pomiarów wysokich konduktowności.

Na wyniki pomiarów konduktometrycznych ma istotny wpływ temperatura: współczynnik tem-

peraturowy 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 CO_2 , 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 (2001), 1783.
- [3] Wzorcowanie konduktometrycznych materiałów odniesienia (IW2-QM.C). Instrukcja wzorcowania.
- [4] Wzorcowanie czujników konduktometrycznych (IW1-QM.C). Instrukcja wzorcowania.
- [5] Postępowanie przy sporządzaniu konduktometrycznych materiałów odniesienia (IP1-QM.C). Instrukcja postępowania.

Tabela 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 potasowego (ok. 0,95 mol/kg roztworu)	11,13	0,1
5.2	0,1D roztwór wodny chlorku potasowego (ok. 0,1 mol/kg roztworu)	1,28	0,1
5.3	0,01 D roztwór wodny chlorku potasowego (ok. 0,01 mol/kg roztworu)	0,141	0,1
5.4	0,001 D roztwór wodny chlorku potasowego (ok. 0,001 mol/kg roztworu)	0,015	0,2
5.5	0,005 D roztwór wodny chlorku potasowego (ok. 0,005 mol/kg roztworu)	0,072	0,2
5.6	0,002 D roztwór wodny chlorku potasowego (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 podawane są w *Świadectwach materiałów odniesienia*. - Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 100 cm³ i 250 cm³. -

6. Wzorce gazowe

Wielkością odtwarzaną przez gazowe materiały odniesienia (wzorce gazowe) jest ułamek molowy składnika w mieszaninie gazowej. Jest on scharakteryzowany jako iloraz liczby moli jednego składnika do całkowitej liczby moli wszystkich składników w mieszaninie:

$$x_A = \frac{n_A}{\sum_{i=1}^a n_i} \quad (1)$$

gdzie: -

- x_A – ułamek molowy składnika A w mieszaninie, -
- n_A – ilość moli składnika A w mieszaninie, -
- $\sum_{i=1}^a n_i$ – ilość moli w mieszaninie gazowej zawierającej liczbę a substancji.

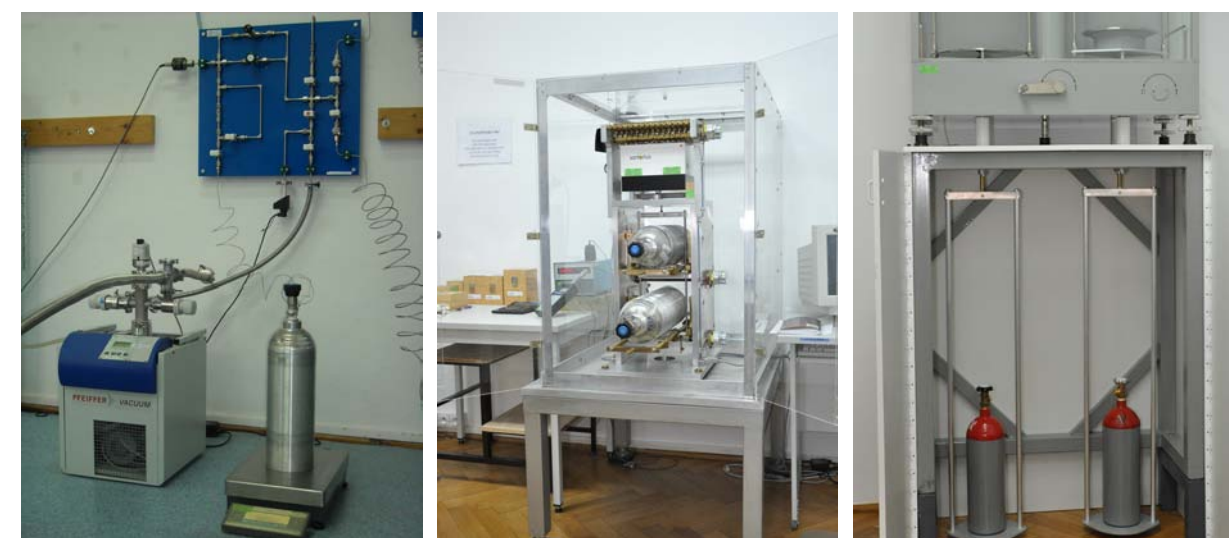
Suma ułamków molowych wszystkich składników jest równa jedności.

Gazowe materiały odniesienia wytwarzane są metodą grawimetryczną, zgodnie z normą [1], w zbiornikach ciśnieniowych (butlach gazowych) o pojemności wodnej do 50 dm³ oraz na maksymalne ciśnienie końcowe 15 MPa. W mieszaninach gazowych wytwarzanych w zbiornikach o pojemności 5 dm³ lub 10 dm³ zawartość składników określana jest bezpośrednio z metody grawimetrycznej, z za-

chowaniem spójności pomiarowej do państwowego wzorca jednostki miary masy (poprzez zastosowanie wzorców masy I rzędu oraz wagi nieautomatycznej klasy dokładności I). Zawartość składników w mieszaninach w zbiornikach o innej pojemności wyznaczana jest z zachowaniem spójności pomiarowej do gazowych materiałów odniesienia GUM.

Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM wytwarza mieszaniny gazowe, napełniając butle gazowe gazem czystym lub znaną mieszaniną w odpowiedniej ilości. W trakcie kolejnych napełnień kontroluje się masę wprowadzanej próbki na wadze pomostowej, następnie waży się na wadze legalizacyjnej lub komparatorze mas. Można ważyć butlę napełnianą lub napełniającą, w zależności od wymaganych warunków.

Kolejność wprowadzanych składników zależy od ich składu, zawartości i prężności par. Odważki poszczególnych składników dodawane są do zbiornika ciśnieniowego z wykorzystaniem różnicy ciśnień pomiędzy mieszaniną napełnianą i napełniającą (bez użycia pomp lub sprężarek), dzięki czemu uzyskiwana jest powtarzalność i dokładność metody. Przy wytwarzaniu gazowych materiałów odniesienia ważna jest czystość stosowanych gazów, rodzaj użytej butli oraz czystość i szczelność instalacji gazowej służącej



Rys. 1. Stanowisko do wytwarzania mieszanin gazowych metodą grawimetryczną



Rys. 2. Stanowiska do sprawdzania i wyznaczania zawartości składników w mieszaninach gazowych

do wytwarzania mieszanin. Wytwarzając mieszaniny gazowe wieloskładnikowe, o niskich zawartościach składników, wykonuje się premieszanie, które następnie rozcieńcza się dożądanego poziomu stężeń.

Do wytwarzania mieszanin gazowych używa się wagi nieautomatycznej klasy dokładności I – mechanicznej WL 25.2, o obciążeniu maksymalnym do 25 kg, działce elementarnej 20 mg i działce legalizacyjnej 20 mg lub komparatora masy CC 10000, o obciążeniu maksymalnym do 10 kg i działce elementarnej 1 mg. Butla gazowa napełniana jest specjalnie do tego celu wykonanym stanowisku, składającym się z układu kapilar i zaworów umożliwiających wprowadzenie składników gazowych do zbiornika ciśnieniowego oraz ważona w następującej kolejności:

- butla pusta (po odpompowaniu na pompie turbomolekularnej do ciśnienia rzędu $1 \cdot 10^{-9}$ bar),
- butla po napełnieniu pierwszym składnikiem,
- butla po napełnieniu kolejnymi składnikami (aż do gazu dopełniającego).

Po wykonaniu mieszaniny gazowej zapewniona jest jej jednorodność.

Gazy są bardzo ważne w przemyśle jako surowce, paliwa, produkty główne i uboczne. Mają wielkie znaczenie dla środowiska, a ich mieszaniny wdychamy w każdej minucie naszego życia. Analiza gazów jest wykorzystywana w kontroli jakości pomiarów fizykochemicznych, w kontroli procesów, ocenie ich wydajności oraz w monitoringu zanieczyszczeń środowiska (m.in. gazów cieplarnianych). Odbiorcami materiałów odniesienia wyprodukowanych w La-

boratorium Gazowych Materiałów Odniesienia są m.in. laboratoria z branży samochodowej, przemysłu wydobywczego, chemicznego, farmaceutycznego oraz laboratoria naukowo-badawcze. Gazowe materiały odniesienia wykorzystywane są do:

- wzorcowania i sprawdzania analizatorów gazów (w tym do prawnej kontroli metrologicznej analizatorów spalin samochodowych),
- analiz chromatograficznych jako wzorce,
- kontroli zanieczyszczenia powietrza (zanieczyszczenia imisyjne i emisyjne),
- kontroli warunków na stanowiskach pracy,
- kontroli jakości powietrza w kopalniach,
- kontroli jakości gazu ziemnego,
- kontroli warunków procesów technologicznych.

Wykonane gazowe materiały odniesienia poddawane są walidacji metodą chromatograficzną lub przy użyciu analizatorów gazowych. Analiza wykonywana jest zgodnie z normą [2], w której wzorcami są materiały odniesienia GUM. W przypadku analiz chromatograficznych wykorzystywany jest detektor cieplno-przewodnościowy TCD (czuły na takie gazy jak CO, CO₂, O₂, H₂) oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny FID (do oznaczania węglowodorów). Analizatory gazów do określenia zawartości składników takich jak CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, wykorzystują metody niedispersyjnej absorpcji w podczerwieni (NDIR) i metodę chemiluminescencyjną.

W celu potwierdzenia posiadanych kompetencji pomiarowych Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia uczestniczyło w następujących porównaniach międzynarodowych:

- CCQM-K3 – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych do legalizacji analizatorów spalin samochodowych,
- CCQM-P23 – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych zawierających tlenek węgla w azocie,
- CCQM-P49 – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych o składzie gazu ziemnego typ IV i V,
- CCQM P41 – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazów cieplarnianych (CH₄ i CO₂ w powietrzu),
- CCQM K23a/K23b/K23c – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych o składzie gazu ziemnego,
- EUROMET.QM-K1c – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych zawierających tlenek azotu w azocie,
- CCQM K51 – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych zawierających tlenek węgla w azocie,
- CCQM K76 – w zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych zawierających ditlenek siarki w azocie.

Literatura

- [1] PN-EN ISO 6142:2010 *Analiza gazu – Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda wagowa.*
- [2] PN-EN ISO 6143:2010 *Analiza gazu – Metody porównawcze do określania i sprawdzania składu gazowych mieszanin wzorcowych.*

Tab. 1. Gazowe materiały odniesienia (wzorce gazowe)

Nr GUM	Materiał odniesienia	Ułamek molowy (mol/mol)	Niepewność rozszerzona względna (%)
6.1	Tlenek węgla CO	0,00001 ÷ 0,15	1
6.2	Dwutlenek węgla CO ₂	0,0005 ÷ 0,15	1
6.3	Metan CH ₄	0,0005 ÷ 1	1
6.4	Etan C ₂ H ₆	0,005 ÷ 0,20	1
6.5	Etylen C ₂ H ₄	0,01 ÷ 0,05	1
6.6	Propan C ₃ H ₈	0,0002 ÷ 0,05	1
6.7	Wodór H ₂	0,005 ÷ 0,75	1
6.8	Tlen O ₂	0,005 ÷ 0,42	1
6.9	Tlenek azotu NO	0,0001 ÷ 0,01	1

Podane wartości ułamków molowych są wartościami nominalnymi. Wartości odtwarzane podane są w *Świadectwie materiału odniesienia*. Wzorce wytwarzane wyłącznie w wysokociśnieniowych opakowaniach klienta.

Gaz dopełniający: azot lub powietrze syntetyczne. Wytwarzane mieszaniny mogą zawierać jeden składnik w gazie dopełniającym lub ich kombinacje w zależności od potrzeb klienta i możliwości technologicznych Laboratorium. Okres ważności: 1 rok.

7. 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 :

$$n'_\lambda = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (1)$$

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

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, stanowiącego wzorzec odniesienia pozwalający na wyznaczenie wartości współczynnika załamania światła. Zakres pomiarowy n 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 [2].

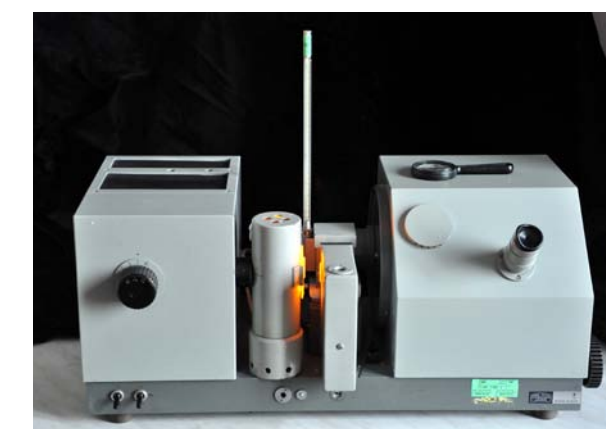
Stałe i ciekłe wzorce refraktometryczne służą do wzorcowania użytkowych refraktometrów wizualnych i fotoelektrycznych oraz stosowane przez użytkowników we wzorcowaniach własnych (rys. 1) odtwarzają wartość n z niepewnością rozszerzoną $(2 \div 3) \cdot 10^{-5}$.

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, aby ich czystość, określona jako ułamek masowy głównego składnika, wynosiła co najmniej 99,5 %. Wartości współczynników załamania światła wzorców ciekłych wyznaczone są za pomocą refraktometru Pulfricha znormalizowaną metodą pomiaru kąta odchylenia w pryzmacie Vo dla temperatur wybranych z zakresu (15 ÷ 40) °C, przy długości fali $\lambda_D = 589,3$ nm dubletu sodu oraz $\lambda_e = 546,1$ nm zielonej linii rtęci [1].

Materiał odniesienia – glicerynę sporządza się w Laboratorium Kąta zgodnie z instrukcją postępowania z wzorcami refraktometrycznymi [2]. Wartości współczynnika załamania światła wzorca w trzech różnych temperaturach wyznacza się za pomocą refraktometru typu Pulfricha (rys. 2).



Rys. 1. Gliceryna (Nr GUM 7.5)



Rys. 2. Refraktometr typu Pulfricha



Rys. 3. Goniometr

Sprawdzanie okresowe wzorców ciekłych, polegające na pomiarze wartości wzorcowej dla 20 °C, przeprowadzane jest raz w miesiącu. 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 oszacowano na podstawie pomiarów interferometrycznych [3]. Stosowane do wzorcowania refraktometrów odtwarzają jednostkę współczynnika załamania światła w zakresie pomiarowym 1,46 ÷ 1,65 [4].

Wartości wzorcowe wyznaczone są dla wzorców stałych raz na pięć lat. Sprawdzenia okresowe wzorców, polegające na pomiarze wartości wzorcowej dla

20 °C, wykonywane są raz w roku. Wzorce przechowywane są w tekturowych pudełkach zaopatrzonych w identyfikujące naklejki. Laboratorium Kąta wykonuje wzorcowanie refraktometrycznych płytek płaskorównoległościennych i pryzmatów za pomocą refraktometru typu Pulfricha lub za pomocą goniometru stanowiącego państwowy wzorzec jednostki współczynnika załamania światła (rys. 3).

GUM wytwarza i oferuje Klientom certyfikowany materiał odniesienia – glicerynę, której charakterystykę metrologiczną przedstawiono w tabeli 1. W tabeli znajdują się również dane metrologiczne wzorców refraktometrycznych wykorzystywanych w administracji miar. Wartości współczynnika załamania światła wzorców są odniesione do państwowego wzorca jednostki współczynnika załamania światła.

Literatura

- [1] IUPAC Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-chemical Properties, 1987.
- [2] *Postępowanie z wzorcami refraktometrycznymi* (IP8-L. DM). Instrukcja postępowania.
- [3] - M. Tarasiuk, W. Wnukowski: *Badania nad stałymi wzorcami refraktometrycznymi*. PAK nr 3 (1973).
- [4] M. Tarasiuk, K. Patej, K. Warzec: *Nowe stałe wzorce refraktometryczne I rzędu w postaci pryzmatów*. Warszawa 1993.

Tab. 1. Ciekłe wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne) -

Nr GUM	Materiał odniesienia	Współczynnik załamania światła $n_D^{20\text{ }^\circ\text{C}}$	Niepewność rozszerzona $n_D^{20\text{ }^\circ\text{C}}$
7.1	Woda	1,33298	$2 \cdot 10^{-5}$
7.2	2,2,4-Trimetylopentan	1,39144	$2 \cdot 10^{-5}$
7.3	Olej metylosilikonowy	1,40473	$2 \cdot 10^{-5}$
7.4	Cykloheksan	1,42636	$3 \cdot 10^{-5}$
7.5	Gliceryna	1,45190	$2 \cdot 10^{-5}$
7.6	Olej silikonowy CR 500	1,47104	$2 \cdot 10^{-5}$
7.7	Olej parafinowy	1,47637	$2 \cdot 10^{-5}$
7.8	Chlorobenzen	1,52449	$3 \cdot 10^{-5}$
7.9	Olej silikonowy AN-140	1,56009	$2 \cdot 10^{-5}$
7.10	1-Bromonaftalen	1,65776	$2 \cdot 10^{-5}$

Podane w tabeli wartości współczynnika załamania światła są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości n dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w *Świadectwach wzorcowania*. Okres ważności materiałów odniesienia o numerach 7.1, 7.3, 7.6, 7.7, 7.9 wynosi 12 miesięcy, zaś materiałów odniesienia o numerach 7.2, 7.4, 7.5, 7.8, 7.10 wynosi 6 miesięcy. Ilość wzorca – 10 cm³.

8. 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 $^{\circ}Z$ (dawniej $^{\circ}S$) [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 $^{\circ}Z$, ustalony dla skręcalności optycznej normalnego roztworu czystej sacharozy w świetle o długości fali zielonej linii widmowej izotopu rtęci ^{198}Hg ($\lambda = 546,2271$ nm w próżni) w temperaturze 20,00 $^{\circ}C$ w rurce polarymetrycznej o długości 200 mm. W tych warunkach punkt 100 $^{\circ}Z$ odpowiada skręcalności optycznej równej $(40,777 \pm 0,001)^{\circ}$ [3].

Normalny roztwór cukrowy zawiera 26,0160 g czystej sacharozy ważonej w próżni (odpowiada to odważce 26,000 g ważonej w powietrzu) i rozpuszczonej w czystej wodzie w 20,00 $^{\circ}C$, dopełnionej do końcowej objętości 100,000 cm^3 [4]. Skręcalność właściwa $[\alpha]$ roztworu sacharozy jest określana wzorem:

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

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 g/100 cm^3 .

Skręcalność optyczną α w stopniach kątowych ($^{\circ}$) dla długości fali innych niż zielonej linii widmowej izotopu rtęci ^{198}Hg (546,2271 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 , -

$a = -0,075047659$, -

$b = 3,588221904585$, -

$c = 0,0519461783$, -

$d = -0,006515194377$. -

Sacharoza przeznaczona do sporządzania roztworów wzorcowych powinna zawierać co najmniej 99,80 % wagowych składnika głównego. Wzorzec polarymetryczny – sacharozę wzorcuje się za pomocą polarymetru fotoelektrycznego o niepewności rozszerzonej 0,007 $^{\circ}$, wywzorcowanego za pomocą zestawu pięciu sztuk kwarcowych płytek kontrolnych stanowiących państwowy wzorzec jednostki kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła (rys. 1). Wartości kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła państwowego wzorca zostały wyzna-



Rys. 1. Państwowy wzorzec jednostki kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła



Rys. 2. Sacharoza (8.1)

czony w 2011 roku w PTB za pomocą polarymetru fotoelektrycznego, z niepewnością rozszerzoną 0,001 $^{\circ}$ przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.

Materiał odniesienia 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 polaryme-

trycznych o różnych długościach (rys. 2). Charakterystykę metrologiczną materiału odniesienia przedstawiono w tabeli 1.

Stałe wzorce polarymetryczne – kwarcowe płytki kontrolne są stabilniejsze od wzorców ciekłych. Laboratorium Kąta wykonuje wzorcowania takich wzorców z niepewnością rozszerzoną 0,01 $^{\circ}$.

Wartości skręcalności optycznej wzorców polarymetrycznych są odniesione do państwowego wzorca jednostki 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] Zbiór przepisów analitycznych, Drugi suplement, STC, Warszawa 2001.
- [4] Proc. 20th Session ICUMSA, 1990.
- [5] SPS-1, Polarimetry and the International Sugar Scale. ICUMSA Methods Book, 1998.
- [6] *Postępowanie przy wzorcowaniu sacharozy (IP8-L.DM)*. Instrukcja postępowania.

Tab. 1. Stały wzorzec skręcalności optycznej (polarymetryczny) -

Nr GUM	Materiał odniesienia	Skręcalność właściwa		Niepewność rozszerzona
		$[\alpha]_{546\text{ nm}}^{20\text{ }^\circ\text{C}}$	$[\alpha]_{589\text{ nm}}^{20\text{ }^\circ\text{C}}$	
8.1	(+)Sacharoza 26 g/100 cm ³	78,34°	66,52°	0,01°

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

Okres ważności – 1 rok. -

Ilość wzorca – 100 g. -

9. Wzorce liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego (spektrofotometryczne)

Odtwarzaną wielkością fizykochemiczną jest liczba falowa $\tilde{\nu}$, wyrażana w cm⁻¹. Zakres spektralny wytwarzanych w GUM wzorców spektrofotometrycznych mieści się w przedziale (400 ÷ 4000) cm⁻¹ promieniowania podczerwonego. Definitywnie liczba falowa jest odwrotnością długości fali λ [1]:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

Wzorce liczb falowych stosowane są do sprawdzania i wzorcowania wskazań spektrofotometrów do podczerwieni. Stałe wzorce spektrofotometryczne GUM stanowią filtry wykonane z „Estrofolu”, którym jest dwukierunkowo orientowana folia z politereftalanu etylenowego, charakteryzująca się dobrą wytrzymałością mechaniczną, dielektryczną oraz termiczną stabilnością wymiarową (rys. 1). Folia nie zmienia swoich właściwości w zakresie temperatur od -60 °C do 130 °C. Wytwarzany w

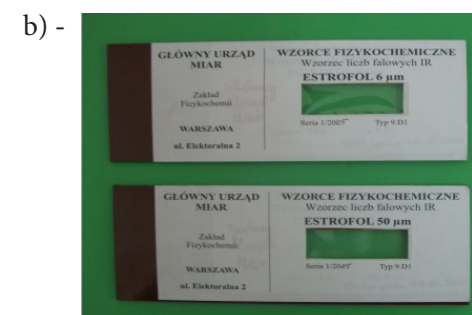
Zakładzie Fizykochemii GUM wzorzec liczb falowych składa się z dwóch filtrów o grubości: 6 μm i 50 μm, co obejmuje zakres spektralny spektrofotometru „Spectrum 2000”, a jego okres ważności wynosi 3 lata (tab. 1, rys. 4).



Rys. 2. Spektrofotometryczne wzorce odniesienia: NIST SRM 1921 i 1921b dla zakresu podczerwieni

Wzorce stałe są mniej dokładne od wzorców gazowych [2], z powodu dość szerokich i często niesymetrycznych pasm absorpcji IR, mimo to są wygodniejsze do praktycznego stosowania, czyli wzorcowania wskazań spektrofotometrów w dużym przedziale skali $\tilde{\nu}$. Spójność pomiarowa w dziedzinie spektroskopii w podczerwieni jest zapewniona dzięki odniesieniu do wzorca spektrofotometrycznego NIST SRM-1921 b (rys. 2).

Wzorce liczb falowych GUM są certyfikowane zgodnie ze standardowymi danymi odniesienia publikowanymi przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej – IUPAC (*The International Union Of Pure and Applied Chemistry*). Charakterystyka metrologiczna stałych wzorców spektrofotometrycznych GUM jest wyznaczana na stanowisku QM.IR [4], którego podstawowym przyrządem, służącym do detekcji i sprawdzania wartości liczb falowych (długości fal) stałych spektrofotometrycznych wzorców, jest spektrofotometr IR-SPECTRUM 2000



Rys. 1. Folia „Estrofol”: a) w rolce, b) wzorce odniesienia liczb falowych w zakresie podczerwieni GUM



Rys. 3. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania spektrofotometrycznych wzorców liczb falowych (długości fal) dla zakresu podczerwieni: spektrofotometr IR-SPECTRUM 2000 wraz z jednostką sterującą

firmy PERKIN-ELMER. Parametry techniczne tego spektrofotometru, określone w specyfikacji, są następujące:

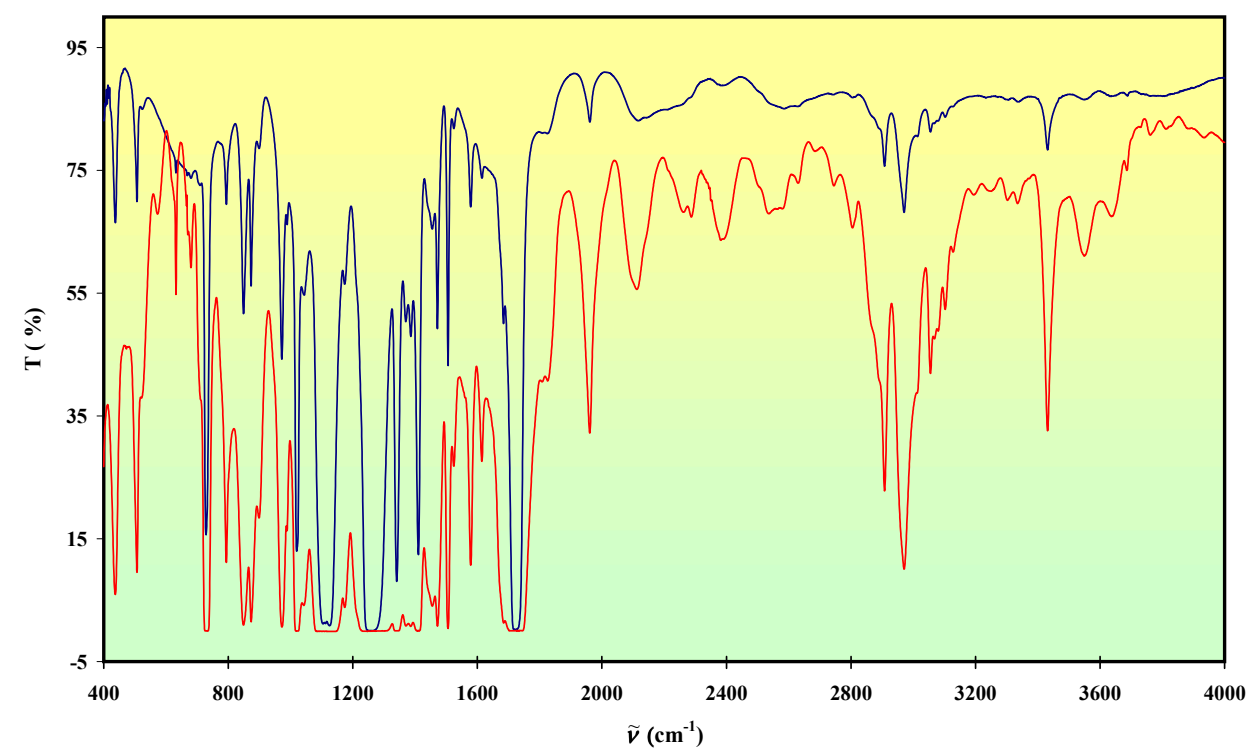
- dostępny zakres pomiarowy: $(7800 \div 370) \text{ cm}^{-1}$,
- rozdzielczość wyższa niż: $0,5 \text{ cm}^{-1}$,
- dokładność fotometryczna: $0,5 \%$,

- dokładność wskazań liczb falowych: $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$,
- szybkość skanowania: $(0,05 \div 5,0) \text{ cm/s}$.

Wzorce odniesienia GUM, wywzorcowane metodą bezpośredniego pomiaru zależności liczb falowych badanego wzorca od transmitancji lub absorpcji, są wykorzystywane do wzorcowania spektrofotometrów niższej dokładności w laboratoriach badawczych oraz analitycznych w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, papierniczym i innych.

Literatura

- [1] W. Zieliński, A. Rajca: *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, wyd. drugie, WNT 2000.
- [2] A. R. H. Cole: *Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers*. IUPAC – Second Edition, Pergamon Press 1977.
- [3] *Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu*. Dokument EA-4/02, 1999.
- [4] *Wzorcowanie liczb falowych (IW3-QM.IR)*. Instrukcja wzorcowania.



Rys. 4. Krzywe spektrofotometryczne wzorca odniesienia liczb falowych GUM, nr 9.D1: (---) – krzywa uzyskana dla filtra o grubości $6 \mu\text{m}$, (--) – krzywa uzyskana dla filtra o grubości $50 \mu\text{m}$

Tab. 1. Wzorce spektrofotometryczne liczb falowych dla zakresu podczerwieni

Wartości liczb falowych wzorców są certyfikowane zgodnie ze standardowymi danymi odniesienia opublikowanymi przez IUPAC				
Nr GUM	Substancja	Liczba falowa ν (cm^{-1})	Niepewność rozszerzona (cm^{-1})	Ilość
9.D1	Estrofol (folia)	$400 \div 4000$	$0,2 \div 0,6$	2 szt. *)

*) Wzorzec składa się z dwóch filtrów o grubości: $6 \mu\text{m}$ i $50 \mu\text{m}$.

Okres ważności wzorca wynosi 3 lata.

Filtry (wzorce) są konfekcjonowane w postaci okładek z okienkiem, wykonanych z tworzywa sztucznego.

10. 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 promienia 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. Aby uwiarygodnić stosowaną w oznaczeniach procedurę, 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 ogólnosiwiatową programu, dotyczącego przygotowywania materiałów odniesienia, decydującą rolę odegrała Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna ISO. Zgodnie z jej zaleceniami [1] materiały



Rys 1. Wzorcowe roztwory stężenia masowego do ASA

odniesienia [2] 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 poziomie ufności (95 %) i współczynnika rozszerzenia ($k = 2$).

Jednopierwiastkowe wzorcowe roztwory wodne do spektrometrii absorpcyjnej wytwarzane są w postaci 33 różnych roztworów o nr GUM 10.10 ÷ 10.33. Wszystkie one charakteryzują się tą samą wartością stężenia masowego na poziomie 1,000 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. -

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 rezystancji elektrycznej właściwej ok. 18 MΩ · cm w temperaturze 25 °C) z dodatkami kwasów nieorganicznych (przeważnie HNO₃ lub HCl o spektralnej czystości) [3]. 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.

Roztwory wzorcowe sporządzane są metodą gravimetryczną 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 wzorec, została odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej, elektronicznej typu Mettler To-

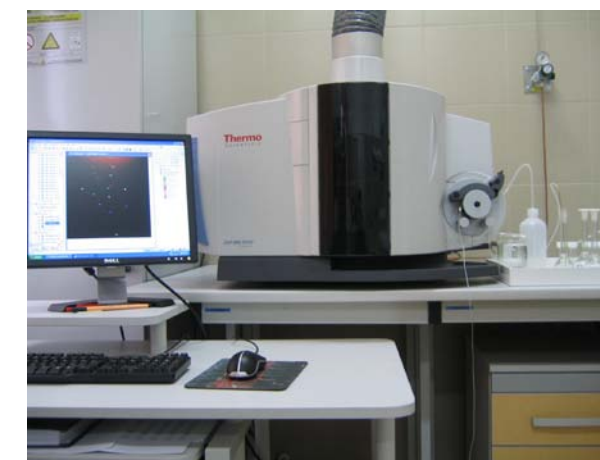


Rys 2. Waga analityczna klasy dokładności I wraz z wzorcami stężenia masowego do ASA

ledo 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 Sartorius LA 8200S, wzorcowanej za pomocą wzorców masy klasy dokładności E₂.

Na stanowisku pomiarowym wyposażonym w atomowy spektrometr emisyjny z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES) wyznacza się stężenia głównych składników roztworów wzorcowych oraz określa poziom zanieczyszczeń ich roztworów.

W 2011 roku Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej GUM uczestniczyło w międzynarodowym porównaniu kluczowym organizowanym w ramach BIPM: CCQM-K87/P124: Jed-



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

nopierwiastkowe roztwory kalibracyjne (roztwory wzorcowe: chromu, kobaltu i ołowiu). Laboratorium posiada także licencję do umieszczania informacji o krajowych materiałach odniesienia w Międzynarodowym Banku Danych o Materiałach Odniesienia COMAR.

Literatura

- [1] Przewodniki: ISO Guide 30:1992 / Amd 1:2008; ISO Guide 31:2000; ISO Guide 32:1997; ISO Guide 33:2000; ISO Guide 34:2009 i ISO Guide 35:2006
- [2] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane. PKN-ISO/IEC Guide 99:2007
- [3] A. Zoń: Metody wytwarzania materiałów odniesienia stosowanych w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Biuletyn GUM, nr 1 (2008), s. 3-14.

Tab. 1. Wzorce do absorpcyjnej spektrometrii atomowej (roztwory wodne) -

Nr GUM	Materiał odniesienia		Dane metrologiczne wzorca	
	Metal	Matryca	Wartość stężenia masowego jonów metalu (g/dm ³)	Niepewność rozszerzona (g/dm ³)
10.01	Antymon	HCl	1,0000	0,0013
10.02	Arsen	HNO ₃	1,0000	0,0012
10.03	Bar	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.04	Bizmut	HNO ₃	1,0000	0,0012
10.05	Bor	H ₂ O	1,0000	0,0013
10.06	Chrom	HCl	1,0000	0,0013
10.07	Cyna	HCl	1,0000	0,0013
10.08	Cynk	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.09	Cyrkon	HCl	1,0000	0,0013
10.10	Gal	HCl	1,0000	0,0013
10.11	German	NH ₃ × H ₂ O	1,0000	0,0012
10.12	Glin	HCl	1,0000	0,0013
10.13	Ind	HNO ₃	1,0000	0,0010
10.14	Kadm	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.15	Kobalt	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.16	Lantan	HCl	1,0000	0,0020
10.17	Lit	HNO ₃	1,0000	0,0012
10.18	Magnez	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.19	Mangan	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.20	Miedź	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.21	Molibden	NH ₃ × H ₂ O	1,0000	0,0013
10.22	Nikiel	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.23	Ołów	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.24	Potas	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.25	Rtęć	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.26	Sód	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.27	Srebro	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.28	Stront	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.29	Tal	HNO ₃	1,0000	0,0012
10.30	Wanad	NH ₃ × H ₂ O	1,0000	0,0013
10.31	Wapń	HNO ₃	1,0000	0,0013
10.32	Wolfram	NH ₃ × H ₂ O	1,0000	0,0013
10.33 -	Żelazo -	HNO ₃	1,0000 -	0,0013 -

Okres ważności wzorca: 1 rok.
Ilość wzorca: 15 cm³.

11. Wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne)

Napięcie powierzchniowe 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. Pomiar 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). 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 wzorec odtwarza wartość napięcia powierzchniowego albo zakres temperatur odniesienia, w którym wzorec odtwarza wartości napięcia powierzchniowego na zasadzie funkcyjnego przyporządkowania temperaturze. Parametrem uzupełniającym charakteryzującym wzorec 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 lub w zakresie temperatury. Wzorce, odtwarzające i przekazujące jednostkę miary napięcia powierzchniowego, stosuje się do sprawdzania przy-

rządów 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 [4]. Wzorcami pierwotnymi/podstawowymi, których napięcie powierzchniowe można wyznaczyć metodą bezwzględną, np. wzniesienia kapilarnego, są cieczy o niskiej lepkości i kącie zwilżania szkła bliskim zeru (np. benzen, izo-oktan).

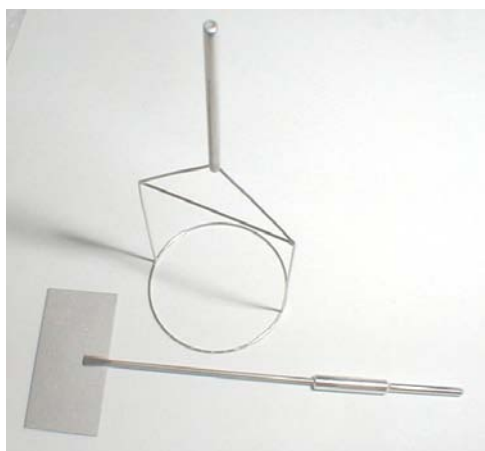
Wzorce ciekłe konfekcjonuje się w zatopionych ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej. Ampułki, zaopatrzone w etykiety z datą konfekcjonowania oraz wartością odtwarzanej wielkości wyznaczoną przed konfekcjonowaniem, przechowuje się bez dostępu światła, zabezpieczone przed 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 napięcia powierzchniowego odtwarzane przez wzorec w temperaturze 20 °C, numer serii, datę ważności wzorca



Rys. 1. Wzorce przed wysłaniem do klientów

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.

Wzorec powinien być stosowany w warunkach odniesienia oraz w sposób zapewniający niezmiennosc 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.



Rys. 3. Pierścień i płytki

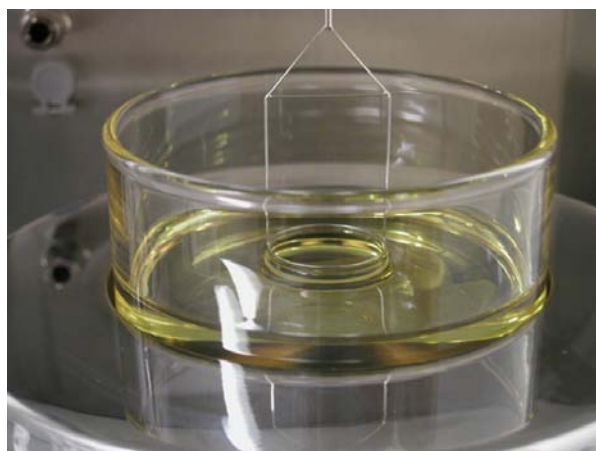
lotność, higroskopijność, stała dielektryczna) charakteryzujące wzorce oraz badane ciecze, powinny mieć wartości możliwie zbliżone do siebie. Wzorec ciekły powinien być stosowany jednokrotnie, bezpośrednio po otwarciu ampułki.

Charakterystykę metrologiczną wzorca wyznacza się metodą wzniesienia kapilarnego, stosując zestaw kapilar kwarcowych i szklanych o znanych wartościach promieni przekroju wewnętrznego (ciecze o 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).

Jeżeli wzorec odtwarza wartość napięcia powierzchniowego w jednej temperaturze odniesienia, wykonuje się odpowiednią ilość pomiarów w tej temperaturze, przyjmując jako wynik średnią arytmetyczną.



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



Rys. 4. Pomiar za pomocą pierścienia platynowego

metryczną. Jeżeli 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 (stopień wielomianu n może być równy 1) oraz odtwarzane wartości napięcia powierzchniowego dla całego przedziału temperatur odniesienia, dla wartości temperatury różniących się nie więcej niż o $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Charakterystyka metrologiczna wzorca uwzględnia jego stabilność, określaną przed wprowadzeniem go do obrotu (katalogu), na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego wykonywanych trzykrotnie w regularnych odstępach czasu w ciągu przewidywanego okresu ważności wzorca.

Niepewność odtwarzanych przez wzorec wartości napięcia powierzchniowego wyznacza się zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, 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 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, powiadamia 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 ponad dwudziestu 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 Wag (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.

II. CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA (WZORCE) WYTWARZANE W OKRĘGOWYM URZĘDZIE MIAR W ŁODZI

Wstęp

Pracownia Wzorców Chemicznych (PWCh) Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi zajmuje się wytwarzaniem CRM od początku lat 90-tych. Obecnie posiada w swojej ofercie ponad 100 typów CRM z przeznaczeniem do różnych metod analizy chemicznej. Przekrojącą prezentację materiałów odniesienia wytwarzanych w PWCh przedstawiono na rysunku 1. CRM wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych można podzielić na następujące grupy.

1. Wzorce do analizy instrumentalnej

1.1. Wzorce jednoskładnikowe o certyfikowanej wartości stężenia masowego danego jonu równej 1 g/dm³. Wykaz wzorców o numerach od 13.01 do 13.32.b zawiera tabela 1.

1.2. Wzorce trójskładnikowe o certyfikowanej wartości stężenia masowego trzech kationów lub jonów zawierających azot. Wykaz wzorców o numerach od 13.33 do 13.39 zawiera tabela 2.

2. Wzorce do chromatografii gazowej

Wzorce substancji organicznych o certyfikowanej zawartości głównego składnika powyżej 99,5 %, z przeznaczeniem do chromatografii gazowej, wykorzystywane są jako materiały odniesienia w ilościowej analizie chromatograficznej. Wykaz wzorców o numerach od 16.1 do 16.33 zawiera tabela 3.

3. Wzorce do analizy wód i ścieków

3.1 Wzorce fizykochemicznych właściwości wody.

3.1.1. Wzorzec twardości ogólnej wody odpowiadający twardości równej 3,57 mmol/dm³ CaCO₃ – numer 20.AF.1.

3.1.2. Wzorzec barwy wody o numerze 20.AF.2a przeznaczony jest do oznaczeń barwy wody w skali dwuchromianowo-kobaltowej.

3.1.3. Wzorzec barwy wody o numerze 20.AF.2b przeznaczony jest do oznaczeń barwy wody w skali platynowo-kobaltowej.

3.1.4. Wzorzec mętności wody odpowiadający mętności 500 NTU, wyrażonej w nefelometrycznej jednostce zmętnienia NTU – numer 20. AF.3a.

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

3.2. Zestawy analityczne

Przeznaczone są do półilościowej analizy stężenia masowego określonego jonu w wodzie lub ściekach. Wykaz zestawów o numerach od 20.AZ.2 do 20.AZ.30 zawiera tabela 5.

3.3. Wzorce wieloskładnikowe

Ta grupa CRM przeznaczona jest do analiz porównawczych kilku jonów (kationów i/lub anionów) w wodzie lub ściekach. PWCh wytwarza pięć rodzajów 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 rozprowadzane są 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: 20.WG.1 A ÷ E, 20.WG.2 A ÷ E, 20.WG. 3 A ÷ E, 20.WG. 4 A ÷ E, 20.WG. 5 A ÷ E zawiera tabela 6.

4. Wzorce chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ (roztwory)

Roztwory wzorcowe NaCl, KCl, CaCl₂ mają certyfikowane wartości stężenia molowego chlorku sodu, chlorku potasu, chlorku wapnia, równe: 10 mmol/dm³ lub 20 mmol/dm³.

Wykaz wzorców o numerach od 21.1 do 21.3 zawiera tabela 7.

5. Wzorce gęstości (densymetryczne)

Ciekłe wzorce gęstości są najnowszą grupą CRM wytwarzanych w PWCh. Wielkością odtwarzaną przez tę grupę materiałów odniesienia jest gęstość wyrażana w kg/m³ o wartościach certyfikowanych w przedziale temperatur (15 ± 50) °C. Wykaz ciekłych wzorców gęstości o numerach od 22.1 do 22.9 zawiera tabela 8.



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

Na życzenie klienta, PWCh może wykonać wzorce o stężeniu wyższym niż podane w tabelach 1 i 7, 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.

Należy podkreślić, że Pracownia Wzorców Chemicznych posiada akredytację PCA certyfikat numer AP 087 (rys. 2) na wytwarzanie wzorców jednoskładnikowych oraz ciekłych wzorców gęstości.



Rys. 2. Certyfikat akredytacji Nr AP 087

1. Wzorce do analizy instrumentalnej

1.1. 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/dm³.

Wymienione certyfikowane materiały odniesienia, w zależności od własności chemicznych stosowanych substancji oraz od metody analitycznej, dla której wzorec jest przeznaczony, przygotowuje się przez rozpuszczenie odważki odpowiedniej soli nieorganicznej lub metalu o czystości nie mniejszej niż 99,5 % w:

- w wodzie dejonizowanej o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm, w temperaturze 25 °C,
- w wodnym roztworze kwasu nieorganicznego azotowego HNO₃ lub solnego HCl o stopniu czystości: ultraczysty,
- małej ilości stężonego kwasu azotowego HNO₃ o wymienionym stopniu czystości, a następnie rozcieńczenie otrzymanego roztworu wodą dejonizowaną o wymienionych parametrach,
- stopienie odważki tlenku substancji wzorcowej z odpowiednimi topnikami, a następnie rozpuszczenie otrzymanego stopu w wodzie dejonizowanej o wymienionych parametrach lub roztworze kwasu o wymienionym stopniu czystości.

Roztwory wzorcowe przygotowuje się w kolbach pomiarowych i termostatyzuje w temperaturze (20 ± 1) °C. Wartość stężenia masowego danego jonu w roztworze wzorcowym wyznaczana jest z wykorzystaniem następujących bezpośrednich metod pomiarowych:

- miareczkowania kompleksometrycznego za pomocą mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego EDTA (Na₂H₂Y),
- miareczkowania potencjometrycznego za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO₃,
- grawimetrycznie.

Na rysunku 3 przedstawiono stanowisko do miareczkowania potencjometrycznego, wykorzystywanego do wykonywania analiz stężenia danego jonu w roztworze wzorcowym, za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO₃.

Wartość odtwarzana przez roztwór wzorcowy jednoskładnikowy odniesiona jest do państwowego wzorca jednostki miary masy, poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej analitycznej, klasy dokładności 1, wzorcowanej za pomocą wzorców masy klasy E₂ oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A. Na rysunku 4 przedstawiono roztwory wzorcowe jednoskładnikowe we wszystkich przykładowych objętościach w jakich są one rozprowadzane. Laboratorium uczestniczy



Rys. 3. Stanowisko do miareczkowania potencjometrycznego

ło 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).



Rys. 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 materiałów odniesienia. Wartości niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

Tab. 1. Wzorce jednoskładnikowe

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancja wyjściowa	Wartość stężenia masowego (g/dm ³)	Niepewność rozszerzona (g/dm ³)
13.01	Antymon (Sb ³⁺)	5 mol/dm ³ HCl, SbCl ₃	1,000	0,005
13.02	Arsen (As ³⁺)	1 mol/dm ³ HCl, As ₂ O ₃	1,000	0,005
13.03.a	Azot amonowy (NNH ₄ ⁺)	H ₂ O, NH ₄ Cl	1,000	0,005
13.03.b	Azot azotynowy (NNO ₂ ⁻)	H ₂ O, NaNO ₂	1,000	0,004
13.03.c	Azot azotanowy (NNO 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/dm ³ HNO ₃ , Ba(NO ₃) ₂	1,000	0,004
13.06	Bizmut (Bi ³⁺)	0,5 mol/dm ³ HNO ₃ , Bi metal	1,000	0,005
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/dm ³ 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/dm ³ HCl, SnCl ₂	1,000	0,005
13.11	Cynk (Zn ²⁺)	0,1 mol/dm ³ 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/dm ³ 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/dm ³ HNO ₃ , Cd metal	1,000	0,004
13.17	Kobalt (Co ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Co metal	1,000	0,005
13.18.a	Krzem (SiO ₃ ²⁻)	H ₂ O, stop SiO ₂ i Na ₂ CO ₃	1,000	0,005
13.19	Magnez (Mg ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1,000	0,004
13.20.a	Mangan (Mn ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Mn metal	1,000	0,004
13.20.b	Mangan (Mn ²⁺)	1 mol/dm ³ HCl, Mn metal	1,000	0,004
13.20.c	Mangan (MnO ₄ ⁻)	0,04 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ , KMnO ₄	1,000	0,005
13.21	Miedź (Cu ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Cu metal	1,000	0,004
13.22	Nikiel (Ni ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Ni metal	1,000	0,004
13.23	Ołów (Pb ²⁺)	0,1 mol/dm ³ 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/dm ³ 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/dm ³ HNO ₃ , AgNO ₃	1,000	0,005
13.29	Stront (Sr ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Sr(NO ₃) ₂	1,000	0,004
13.31	Wapń (Ca ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ · H ₂ O	1,000	0,004
13.32.a	Żelazo (Fe ²⁺)	0,1 mol/dm ³ HCl, Fe metal	1,000	0,005
13.32.b	Żelazo (Fe ³⁺)	0,2 mol/dm ³ 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 cm³, 50 cm³, 100 cm³.

1.2. 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 oraz materiałów roślinnych i biologicznych. Znajdują zastosowanie w laboratoriach zajmujących się badaniem środowiskowym powietrza, wody i gleby, w laboratoriach przemysłowych badających surowce i gotowe wyroby. 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 równe 1 g/dm³, dla każdego składnika w mieszaninie.

Pracownia Wzorców Chemicznych wytwarza trzy wzorce trójskładnikowe metali lekkich oznaczonych numerami od 13.33 do 13.38, trzy wzorce trójskładnikowe metali ciężkich o numerach od 13.36 do 13.38 oraz wzorec trójskładnikowy, który jest mieszaniną trzech jonów zawierających azot o numerze 13.39 (rys. 5).



Rys. 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 zmieszanym stężenie masowe każdego składnika w roztworze trójskładnikowym wynosiło

1 g/dm³. 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 μS/cm, w temperaturze 25 °C,
- - wodnym roztworze kwasu nieorganicznego azotowego HNO₃ lub solnego HCl o stopniu czystości: ultraczysty,
- - małej ilości stężonego kwasu azotowego HNO₃ 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 ± 1) °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 (Na₂H₂Y),
- miareczkowania potencjometrycznego za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO₃,
- grawimetrycznie.

Wartość odtwarzana przez roztwór wzorcowy trójskładnikowy odniesiona jest do państwowego wzorca jednostki miary masy, poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej analitycznej, klasy dokładności 1, wzorcowanej za pomocą wzorców masy klasy E₂ 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 materiałów odniesienia. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

Tab. 2. Wzorce trójskładnikowe -

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancje wyjściowe	Wartość stężenia masowego każdego składnika (g/dm ³)	Niepewność rozszerzona (g/dm ³)
13.33	Wzorec trójskładnikowy Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	H ₂ O, NaCl, KCl, CaCl ₂	1,000	0,005
13.34	Wzorec trójskładnikowy Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺	0,02 mol/dm ³ HNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O, Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O, Sr(NO ₃) ₂	1,000	0,005
13.35	Wzorec trójskładnikowy Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	0,02 mol/dm ³ HNO ₃ , Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O, Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O, Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1,000	0,005
13.36	Wzorec trójskładnikowy Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Fe metal, Mn metal, Cr(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	1,000	0,005
13.37	Wzorec trójskładnikowy Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Cr metal, Zn metal, Cu metal	1,000	0,005
13.38	Wzorec trójskładnikowy Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺	0,1 mol/dm ³ HNO ₃ , Ni metal, Pb metal, Cd metal	1,000	0,005
13.39	Wzorec 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: 50 cm³.

2. 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 chromatografii gazowej (rys. 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,



Rys. 6. Stanowisko pomiarowe do chromatografii gazowej

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:

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

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 .

Wartość wielkości odtwarzanej przez materiał odniesienia oraz warunki, w których odtwarzana jest wartość czystości, podawane są w świadectwie materiału odniesienia. Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatopionych) ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności chemicznej (rys. 7). Wzorce do chromatografii gazowej znajdują zastosowanie w przemyśle petrochemicznym, ochronie środowiska, kryminalistyce, farmakologii oraz w przemyśle spożywczym.



Rys. 7. Wzorce do chromatografii gazowej

Wykaz wzorców do chromatografii gazowej wytwarzanych w OUM w Łodzi podano w tabeli 3. Podane wartości czystości wzorca są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości czystości dla danych serii materiałów odniesienia podawane są w świadectwach materiałów odniesienia. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

3. Wzorce do analizy wód i ścieków

3.1. Wzorce fizykochemicznych właściwości wody

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



Rys. 8. Wzorce fizykochemicznych właściwości wody

Tab. 3. Wzorce do chromatografii gazowej -

Nr	Materiał odniesienia	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
16.19	Cykloheksanol	99,5	0,5
16.20	Izooktanol	99,5	0,5
16.21	Alkohol benzylowy	99,5	0,5
16.22	Alkohol allilowy	99,5	0,5
16.23	Czterochlorek węgla	99,9	0,1
16.24	Chlorek metylenu	99,5	0,5
16.25	Chlorobenzen	99,8	0,2
16.26	Bromobenzen	99,9	0,1
16.27	p – Chlorotoluen	99,9	0,1
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 cm³ cieczy. Okresy ważności wzorców wynoszą 36 miesięcy.

Wzorzec twardości ogólnej wody 20 AF.1 (rys. 9) jest wodnym roztworem azotanu wapnia o certyfikowanej wartości stężenia molowego, wyrażonego w $\text{mmol/dm}^3 \text{CaCO}_3$ lub w niemieckich stopniach twardości $^\circ\text{DH}$. Jeden stopień niemiecki 1°DH odpowiada stężeniu molowemu $0,1785 \text{ mmol/dm}^3 \text{CaCO}_3$. Wielkością odtwarzaną przez wzorzec jest twardość ogólna wody definiowana jako $3,57 \text{ mmol/dm}^3 \text{CaCO}_3$, co odpowiada 20°DH .



Rys. 9. Wzorzec twardości ogólnej wody

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 roztworze kwasu azotowego o stężeniu molowym $0,4 \text{ mol/dm}^3$, w kolbie pomiarowej o pojemności 1 dm^3 . Roztwór jest termostatyzowany 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 analitycznej, klasy dokładności 1, wzorcowanej za pomocą wzorców masy klasy E_2 oraz wzorcowanych kolb szklanych z jedną kreską klasy dokładności A. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02,

dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$). Na życzenie klienta może być wykonany wzorzec o wyższym stężeniu.

Wzorzec barwy wody 20.AF.2a jest wodnym roztworem dwuchromianu potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i siarczanu kobaltu (II) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Matrycą wzorca jest kwas siarkowy o stężeniu molowym $0,036 \text{ mol/dm}^3$. Wzorzec barwy wody 20.AF.2b jest wodnym roztworem mieszaniny sześciochloroplatinianu potasu K_2PtCl_6 i chlorku kobaltu (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Matrycą wzorca jest kwas solny o stężeniu molowym $1,2 \text{ mol/dm}^3$. 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 temperaturze 25°C oraz w/w kwasy o stopniu czystości: ultraczyste.

Roztwory wzorcowe barwy (rys. 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. 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. Wartości wielkości odtwarzanej sprawdza się metodą spektrofotometryczną, stosując jako wzorzec odniesienia certyfikowany materiał odniesienia firmy HACH. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie



Rys. 10. Wzorce barwy wody: 20.AF.2a i 20.AF.2b



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

EA-4/02, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

Wzorzec mętności wody 20 AF.3a jest wodnym roztworem formazyny ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$) przygotowanym poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach wodnego roztworu siarczanu hydrazyny ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) oraz urotropiny ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Do sporządzenia wzorca stosuje się odczynniki o czystości minimum 99,5 % oraz wodę dejonizowaną o przewodności nie większej niż $1,4 \mu\text{S/cm}$. 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. Wartość wielkości odtwarzanej wynosi 500 NTU .

Wzorzec 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 (rys. 11).

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 odtwarzanej dla danej serii określonego materiału odniesienia podane są w świadectwach materiałów odniesienia. Wartość niepewno-



Rys. 12. Zestaw do określania zawartości jonów amonu NH_4^+ w wodzie lub ściekach

ści rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

3.2. 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 (rys. 12) umożliwiają w sposób prosty i szybki wykonanie ok. 100 analiz. W skład zestawu wchodzi:

- ▶ - wodny roztwór wzorcowy odpowiedniego jonu o stężeniu masowym 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 anali-

Tab. 4. Wzorce fizykochemicznych właściwości wody -

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancja wyjściowa	Wartość wielkości odtworzanej przez materiał odniesienia	Niepewność rozszerzona
20.AF.1	Wzorzec twardości ogólnej wody	0,4 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.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	500 NTU	50 NTU

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE o pojemności: 20.AF.1 – 100 cm³, 20.AF.2a – 200 cm³, 20.AF.2b – 100 cm³, 20.AF.3a – 200 cm³.

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

zowanej próbki wody z wybranym polem na skali pozwala odczytać stężenie masowe wyrażone w mg/dm³,

- ▶ - 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.

W tabeli 5 podany jest wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi zestawów do analizy wód i ścieków oraz zakres stężeń, w którym można wyznaczyć wartość danego jonu.

3. 3. 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 każde-



Rys. 13. Wzorce wieloskładnikowe do analizy wód i ścieków

Tab. 5. Zestawy do analizy wód i ścieków

Nr	Nazwa zestawu	Zakres stężeń masowych dla oznaczanego jonu (mg/dm ³ lub g/m ³)
20.AZ.2	Zestaw do oznaczania zawartości jonów żelaza (Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	0,10 – 2,00
20.AZ.3	Zestaw do oznaczania zawartości jonów manganu Mn ²⁺	0,10 – 1,50
20.AZ.4	Zestaw do oznaczania zawartości twardości ogólnej wody	(0,0 – 20) °DH
20.AZ.6a	Zestaw do oznaczania zawartości chloru wolnego Cl ₂	0,05 – 1,00
20.AZ.7	Zestaw do oznaczania zawartości jonów chloru Cl ⁻	0,2 – 400
20.AZ.11	Zestaw do oznaczania zawartości jonów miedzi Cu ²⁺	0,2 – 2,0
20.AZ.12	Zestaw do oznaczania zawartości jonów niklu Ni ²⁺	0,2 – 4,0
20.AZ.13	Zestaw do oznaczania zawartości jonów chromu (Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺)	0,08 – 0,80
20.AZ.18	Zestaw do oznaczania zawartości jonów magnezu i wapnia Mg ²⁺ i Ca ²⁺	50 – 300
20.AZ.26	Zestaw do oznaczania zawartości jonów amonu NH ₄ ⁺	0,4 – 6,0
20.AZ.27	Zestaw do oznaczania zawartości jonów azotanów NO ₃ ⁻	20 – 400
20.AZ.28	Zestaw do oznaczania zawartości jonów azotynów NO ₂ ⁻	0,02 – 0,80
20.AZ.29	Zestaw do oznaczania zawartości jonów fosforanów PO ₄ ³⁻	0,40 – 6,00
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: 20.AZ.4 – 6 miesięcy, pozostałe – 12 miesięcy.

go 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/dm³ lub g/m³.

Wzorce wieloskładnikowe (rys. 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 termostatyzuje w temperaturze (20 ± 1) °C. Do rozcieńczenia wzorca stosuje się wodę dejonizowaną o przewodności nie większej niż 1,4 µS/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 analitycznej, klasy dokładności 1, wzorcowanej za pomocą wzorców masy klasy E₂ 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 materiałów odniesienia. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

4. Wzorce chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ (roztwory)

Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂, certyfikowane materiały odniesienia (rys. 14), przeznaczone są 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

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				
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺
	Wartość stężenia masowego wraz z niepewnością rozszerzoną (mg/dm ³ lub g/m ³)				
20.WG.3A	0,500 ± 0,003	2,500 ± 0,013	2,500 ± 0,013	15,000 ± 0,075	5,000 ± 0,025
20.WG.3B	2,500 ± 0,013	4,000 ± 0,020	5,000 ± 0,025	25,000 ± 0,125	10,000 ± 0,050
20.WG.3C	5,000 ± 0,025	5,000 ± 0,025	15,000 ± 0,075	50,000 ± 0,250	25,000 ± 0,125
20.WG.3D	10,000 ± 0,050	7,500 ± 0,038	40,000 ± 0,200	75,000 ± 0,375	35,000 ± 0,175
20.WG.3E	25,000 ± 0,125	10,000 ± 0,050	50,000 ± 0,250	100,000 ± 0,500	50,000 ± 0,250

Nr	składniki				
	Cr _{og}	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
	Wartość stężenia masowego wraz z niepewnością rozszerzoną (mg/dm ³ lub g/m ³)				
20.WG.4A	1,500 ± 0,008	0,500 ± 0,003	25,000 ± 0,125	0,500 ± 0,003	2,500 ± 0,013
20.WG.4B	2,500 ± 0,013	2,500 ± 0,013	50,000 ± 0,250	1,000 ± 0,005	4,000 ± 0,020
20.WG.4C	5,000 ± 0,025	5,000 ± 0,025	75,000 ± 0,375	1,500 ± 0,008	5,000 ± 0,025
20.WG.4D	7,500 ± 0,038	10,000 ± 0,050	100,000 ± 0,500	2,500 ± 0,013	7,500 ± 0,038
20.WG.4E	10,000 ± 0,500	50,000 ± 0,250	125,000 ± 0,625	5,000 ± 0,025	10,000 ± 0,050

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 cm³ cieczy. Okresy ważności wzorców: 20.WG.1A-E – 6 miesięcy, pozostałe – 12 miesięcy.

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.



Rys. 14. Roztwory wzorcowe NaCl, CaCl₂

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. 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 odniesiona jest do państwowego wzorca jednostki miary masy, poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej analitycznej, klasy dokładności 1, wzorcowanej za pomocą wzorców masy klasy E₂ 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 molowego 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, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

Tab. 7. Roztwory wzorcowe NaCl, KCl, CaCl₂

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/Substancja wyjściowa	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 cm³. Okresy ważności wzorców wynoszą: 12 miesięcy.

5. 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/m³ lub w g/cm³.

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. Gę-



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

Wartość gęstości odniesiona jest do państwowego wzorca jednostki miary gęstości, poprzez zastosowanie gęstościomierza oscylacyjnego firmy Anton Paar typu DMA 5000 nr fabryczny 80088707, wzorcowanego w Głównym Urzędzie Miar w Warszawie.

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

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, dla poziomu ufności ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).



Rys. 15. Stanowisko do pomiaru gęstości

stość cieczy zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Pomiar gęstości przeprowadzane są na stanowisku do pomiaru gęstości (rys. 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 hydrolytycznej (rys. 16).

Tab. 8. Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne) -

Nr	Materiał odniesienia	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 ampułkach, zawierających po 10 cm³ cieczy.
Okresy ważności wzorców wynoszą 12 miesięcy.