



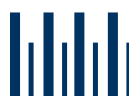
Główny
Urząd
Miar

CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA

(WZORCE) WYTWARZANE
PRZEZ POLSKĄ
ADMINISTRACJĘ MIAR

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

Warszawa, 2026



gum.gov.pl



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

Opracowanie i skład: Wydział ds. Współpracy z Otoczeniem i Inicjowania Projektów (DIR-WOIP), GUM

Materiał graficzny: Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM), GUM

©GUM 2026

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

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

Spis treści

Wprowadzenie	7
Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar	13
Wzorce gęstości (densymetryczne)	14
Wzorce lepkości cieczy (wiskozymetryczne)	19
Wzorce pH – pierwotne	25
Wzorce pH – wtórne	29
Wzorce konduktometryczne – pierwotne	32
Wzorce konduktometryczne – wtórne	35
Wzorce ilości substancji – pierwotne	38
Wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne)	41
Wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne)	43
Wzorce stężenia masowego pierwiastka – wzorce ułamka masowego pierwiastków	45
Ciekłe wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne)	49
Certyfikowane materiały odniesienia (CRM i RM) wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych Laboratorium Chemii OUM w Łodzi	53
Wstęp	55
Wzorce do analizy instrumentalnej	57
Wzorce do chromatografii gazowej	60
Wzorce fizykochemicznych właściwości wody	63
Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl ₂	66
Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne)	68
Ciekłe wzorce refraktometryczne	70
Wzorce pH – wtórne	72
Wzorce konduktometryczne – wtórne	74

*...materiały odniesienia powinny odgrywać
w chemii analitycznej taką samą rolę,
jak metr w pomiarach długości i kilogram
w pomiarach masy*

Międzynarodowy Kongres Chemików,
Chicago, 1888 r.

Wprowadzenie

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

Kilkanaście lat później idea, aby wyniki pomiarów nie były zależne od czasu ani miejsca ich wykonania, znalazła uznanie również w środowiskach chemików. Na Międzynarodowym Kongresie Chemików w Chicago w 1888 roku podjęto rezolucję, stanowiącą motto tego rozdziału „materiały odniesienia powinny odgrywać w chemii analitycznej taką samą rolę, jak metr w pomiarach długości i kilogram w pomiarach masy”. Po stwierdzeniu, że

analizy tych samych lub podobnych materiałów wykonywanych przez różne hutnicze laboratoria analityczne dają wyniki istotnie rozbieżne, zaproponowano opracowanie we współpracy międzynarodowej serii tzw. „próbek standardowych” dla różnych gatunków materiałów hutniczych, przebadanych z najwyższą osiągalną ówczesnie dokładnością. Te próbki standardowe, nazywane obecnie materiałami odniesienia, miały być swoistymi wzorcami dla laboratoriów analitycznych.

Można więc przyjąć, że historia materiałów odniesienia rozpoczyna się w ostatniej dekadzie XIX w. Dotyczy to zwłaszcza specyficznej, aczkolwiek największej (także i dziś), grupy tzw. chemicznych materiałów odniesienia. Inne, związane z fizycznymi i fizykochemicznymi 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 – kolorymetrycznie oznaczanie węgla w stali), 1889 (Niemcy – materiały dla analizy żeliwa i stali), 1900 (USA – materiały dla analizy żeliwa). Wiele z tych materiałów służyło dla zaspokojenia potrzeb konkretnych zakładów przemysłowych, głównie branży metalowej.

W Polsce historia materiałów odniesienia sięga lat 1922–1936, kiedy to prof. Wojciech Świątosławski 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 Świątosławskiego, dnia 1 grudnia powstaje Zakład Metrologiczny Fizykochemii, z Laboratoriami: Gęstości, Wiskozymetrii, Pomiarów Wilgotności, Elektrochemii oraz Analizy Instrumentalnej i Chemicznej. W latach 1965–1969 następuje rozszerzenie tematyki działania Zakładu na fizykochemiczne wzorce miar (materiały odniesienia): densymetryczne, wiskozymetryczne, pehametryczne, higrometryczne, refraktometryczne, polarymetryczne i spektrofotometryczne. Już w roku 1967 następuje zgłoszenie, opracowanych i wytwarzanych w Zakładzie, wzorców fizykochemicznych GUM do międzynarodowego katalogu IUPAC. Katalog ten wydano w 1969 r., a następnie w 1987 r. Od 1971 r. zagadnieniami metrologii chemicznej zajmuje się również Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, gdzie w 1991 r. utworzono Wydział Chemii Analitycznej (obecnie Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii).

Obecnie w Głównym Urzędzie Miar są wytwarzane następujące materiały odniesienia:

- wzorce gęstości (densymetryczne),
 - wzorce lepkości (wiskozymetryczne),
 - wzorce pH,
 - wzorce konduktometryczne,
 - wzorce ilości substancji – pierwotne,
 - wzorce współczynnika załamania światła (refraktometryczne),
 - wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne),
 - wzorce stężenia masowego (ASA),
 - wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne).
- Okręgowy Urząd Miar w Łodzi posiada w swojej ofercie ponad 100 typów CRM przeznaczonych do różnych metod analizy chemicznej.

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

Definicje

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

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

Uwaga 1. RM jest terminem ogólnym.

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

Uwaga 3. RM stosuje się m.in. do: wzorcowania układu pomiarowego, oceny procedury pomiarowej, przypisania wartości innym materiałom oraz kontroli jakości.

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

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

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

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

Uwaga 2. Metrologicznie uznane procedury dla produkcji i certyfikacji materiałów odniesienia są podane między

innymi w normach międzynarodowych ISO 17034 i ISO 33405.

Uwaga 3. Norma ISO 33401 podaje wytyczne na temat zawartości świadectw.

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

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

1. Pojęcie wzorca pierwotnego jest równie ważne dla podstawowych jednostek miary jak i dla jednostek pochodnych.
2. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa wzorzec pomiarowy (5.4) jako wzorzec ustanowiony przy użyciu procedury pomiarowej odniesienia podstawowej albo wykonany jako artefakt i wybrany drogą umowy.

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

1. Większość CRM-ów należy do tej kategorii, ponieważ certyfikacja wartości właściwości jest zwykle prowadzona z zastosowaniem procedury zachowującej spójność pomiarową do wzorców pierwotnych. Pozycja CRM-ów w hierarchii pomiarowej nie wynika z ich przeznaczenia do określonego celu. A zatem, np. dla oznaczenia śladowych ilości metali w matrycach środowiskowych, CRM-y będące wtórnymi wzorcami, zawierające metale w podobnej formie chemicznej i w matrycy podobnej do badanej próbki, będą bardziej preferowane niż wzorce pierwotne – roztwory czystych metali. Istnieją techniki analityczne, które są tak wysoko wyspecjalizowane, że uzasadnione jest wyznaczenie ich jako odrębnych dziedzin pomiarów i dla których CRM-y można by uznać za wzorce pierwotne.
2. Międzynarodowy Słownik Metrologii [3] określa wzorzec wtórny (5.5) jako wzorzec pomiarowy utworzony przez wzorcowanie za pomocą pierwotnego wzorca pomiarowego dla wielkości tego samego rodzaju.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Jednostka certyfikująca – technicznie kompetentna jednostka (organizacja albo firma, publiczna lub prywatna) wydająca świadectwo materiału odniesienia, które dostarcza informacji wyszczególnionych w normie ISO 33401.

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

Producent certyfikowanych materiałów odniesienia – technicznie kompetentna jednostka (organizacja lub firma, publiczna lub prywatna), która produkuje certyfikowane materiały odniesienia zgodnie z ogólnymi i statystycznymi zasadami wyszczególnionymi w ISO 33401 i 33405.

Rola materiałów odniesienia we współczesnej metrologii

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

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

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

Głównym celem działalności REMCO było ujednoczenie terminologii, metod wytwarzania i zapewnienia jakości, certyfikacji oraz stosowania materiałów odniesienia, głównie poprzez opracowywanie przewodników. Po przekształceniu ISO REMCO w ISO/TC 334, opracowane przewodniki sukcesywnie zastępowane są normami międzynarodowymi. Aktualne dokumenty dotyczące tematyki materiałów odniesienia obejmują:

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

PN-ISO 33401 – Materiały odniesienia.

Zawartość certyfikatów etykiet i dokumentacji towarzyszącej,

PN-ISO 33403 – Materiały odniesienia. Wymagania i zalecenia dotyczące stosowania,

ISO/TR33402 Good practice in reference material preparation,

PN-ISO 33405 – Materiały odniesienia. Podejścia dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności,

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

Coraz większą uwagę materiałom odniesienia poświęca Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM). Utworzony

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

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

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

Materiał odniesienia powinien spełniać następujące kryteria [2]:

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

partii, może stać się konieczne certyfikowanie każdej próbki z partii;

- wartość (wartości) właściwości RM powinna być ustalona z precyzją i dokładnością wystarczającą do końcowego zastosowania (zastosowań) RM;
- powinna być dostępna przejrzysta dokumentacja dotycząca RM i jego ustalonej (ustalonych) właściwości. Wskazane jest przeprowadzenie certyfikacji wartości, żeby dokumentacja mogła zawierać certyfikat, przygotowany zgodnie z normą ISO 33401.

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] Materiały odniesienia - Wybrane terminy i definicje PKN-ISO Guide 30
- [3] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM). PKN-ISO/IEC Guide 99

Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar

Wzorce gęstości (densymetryczne)

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

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

Warunki odniesienia dla wzorca określa temperatura odniesienia, w której wzorec odtwarza wartość gęstości albo zakres temperatur odniesienia, na zasadzie funkcyjnego

przyporządkowania gęstości temperaturze. Parametrami uzupełniającymi charakteryzującymi wzorec ciekły mogą być: stopień nasycenia wzorca powietrzem atmosferycznym, zawartość wilgoci, ciśnienie, a dla wzorca stałego – masa.

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

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

Do sporządzania wzorców ciekłych stosuje się substancje stabilne, obojętne chemicznie, nietoksyczne i nie wykazujące higroskopijności. Zakres temperatur, w którym substancja jest w stanie ciekłym, powinien być szerszy od zakresu temperatur określonego w warunkach odniesienia wzorca. Czystość substancji, określona jako ułamek 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 3696:1987 [2] lub w zaleceniach IUPAC [3], powinna być przygotowana bezpośrednio przed użyciem, pozbawiona gazów atmosferycznych, o przewodności właściwej nie większej niż $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ w 25°C . Liczbowe dane odniesienia, w postaci funkcyjnej zależności gęstości wody od temperatury i ciśnienia lub tabeli wartości gęstości, określone na podstawie międzynarodowych porównań, dostępne są w publikacjach. Dane te podlegają nieustannej weryfikacji. Najdokładniejsze wartości zostały podane przez IAPWS w latach 1995 i 1997 oraz przez CIPM w roku 2001 [4]. Dla wody w zakresie temperatury $(0 \div 100)^\circ\text{C}$, oczyszczonej jedną z powyższych metod, pozbawionej gazów atmosferycznych, o odpowiedniej przewodności właściwej, można stosować dane odniesienia określone wielomianem podanym przez Kella i dostosowanym do skali ITS 90 przez H. Bettina i F. Spiewecka [5].



Rys. 1. Konfekcjonowanie wzorców



Rys. 2. Wzorce przed wysłaniem do klientów

Wzorce ciekłe, których certyfikowane wartości wyznacza się doświadczalnie, konfekcjonuje się w zatopionych ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej. Ampułki, zabezpieczone przed uszkodzeniem, zaopatrzone w etykiety z datą konfekcjonowania oraz wartością odtwarzanej wielkości wyznaczoną przed konfekcjonowaniem (rys. 1), przechowuje się w miejscu

bez dostępu światła. Ampułki wysyła się do klienta w opakowaniach kartonowych lub z tworzyw sztucznych. Na ampułce oraz na zewnętrznym opakowaniu wzorca przykleja się etykiety, na których podaje się m.in. wartości odtwarzane przez wzorzec w temperaturze 20°C , numer serii, datę ważności wzorca oraz dodatkowe oznaczenia i informacje, zgodnie z obowiązującymi przepisami (rys. 2).

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



Rys. 3. Jeden z gęstościomierzy oscylacyjnych

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



Rys. 4. Piknometry kwarcowe

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

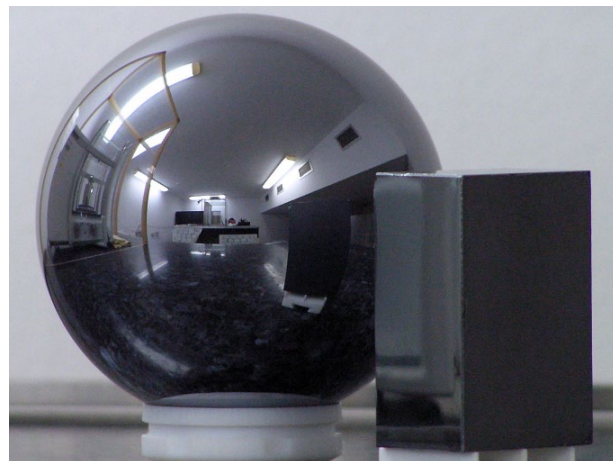
W przypadku gdy wzorzec odtwarza wartość w jednej temperaturze odniesienia, wykonuje się odpowiednią ilość pomiarów w tej temperaturze, przyjmując jako wynik średnią arytmetyczną. W przypadku gdy wzorzec odtwarza wartości w zakresie temperatur odniesienia, to na podstawie wstępnych pomiarów albo danych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

Charakterystyka metrologiczna wzorca uwzględnia jego stabilność. Przed wprowadzeniem wzorca do obrotu (katalogu), pomiary gęstości powtarza się kilkakrotnie w regularnych odstępach czasu w ciągu przewidywanego

okresu ważności wzorca. Stabilność wzorca określa się jako liniową funkcję czasu oraz okresu ważności wzorca. Niepewność odtwarzanych przez wzorzec wartości wyznacza się zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022, uwzględniając niepewność pomiaru gęstości, wzorców stosowanych do adiustacji przyrządu pomiarowego, temperatury oraz stabilność wzorca.

Po wprowadzeniu do obrotu (katalogu), każdą partię wzorca sprawdza się dwukrotnie w ciągu zadeklarowanego okresu ważności albo w odstępach czasu, w jakich zaobserwowano zmianę wartości odtwarzanej wielkości wynoszącą około 20 % deklarowanej wartości niepewności. W przypadku gdy zmiany odtwarzanej wielkości przekraczają 90 % deklarowanej niepewności, to podejmuje się odpowiednie działania: wstrzymuje się wprowadzenie danej partii do obrotu, albo skraca się okres ważności deklarowany w świadectwie (w porozumieniu z klientem), albo, w odniesieniu do wzorców sprzedanych których termin ważności nie minął, informuje się klienta.

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



Rys. 5. Wzorce krzemowe WASO 9.2 i SILO2

Wzorce krzemowe (rys. 5) zapewniają spójność z międzynarodowym systemem miar. Wzorce te przekazują jednostkę miary gęstości na stanowisku ważenia hydrostatycznego (rys. 6) 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 kilkudziesięciu lat. Wzorce te odgrywają coraz większą rolę w związku z rosnącą liczbą przyrządów elektronicznych. Kompetencje techniczne Laboratorium potwierdza poprzez udział w porównaniach międzynarodowych: w latach 70-tych i 80-tych w ramach RWP (pomiary gęstości wzorców stałych – pływaków kwarcowych i ciekłych, metodą piknometryczną i za pomocą gęstościomierzy oscylacyjnych). W latach 90-tych prowadzono porównania dwustronne, m.in. stałych wzorców krzemowych (WASO 9.2 i roboczego Si3).

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

- EUROMET.M.D- K2 (EUROMET 627) „Porównania gęstości cieczy metodą ważenia hydrostatycznego”, 2001
- EUROMET.M.D- K4 (EUROMET 702) „Wzorcowanie areometrów szklanych metodą ważenia hydrostatycznego”, 2003–2005
- EURAMET.M.D- K2 (EURAMET 1019) „Porównania gęstości cieczy metodą ważenia hydrostatycznego”, 2008–2009
- EURAMET.M.D- K1.1 (EURAMET 1031) „Porównania gęstości ciał stałych”, 2008–2010
- EURAMET 1112 „Porównania wilgotnych wzorców etanolowych”, 2009–2010
- CCM.D-K4 „Wzorcowanie areometrów szklanych”, 2011–2012
- EURAMET.M.D- S1 (EURAMET 1240) „Wzorcowanie gęstościomierzy oscylacyjnych”, 2012–2013
- EURAMET 1109 Peer-review of QMSs, 2014–2015
- EURAMET 1522 Porównania gęstości cieczy metodą ważenia hydrostatycznego 2021-2024
- EURAMET 1523 Porównania gęstości cieczy metodą gęstościomierzy oscylacyjnych 2021-2024

- CCM.D-K5 Porównania gęstości cieczy metodą gęstościomierzy oscylacyjnych, 2022-.

Wyniki uzyskane w trakcie ww. porównań potwierdzają zachowanie spójności pomiarowej z międzynarodowym systemem miar. W bazie danych dotyczących porównań kluczowych (KCDB), dostępnej na stronie Międzynarodowego Biura Miar i Wag (BIPM), zawierającej informacje o porównaniach oraz o możliwościach pomiarowych i zakresie usług (CMC) ich uczestników, znajdują się wpisy GUM dotyczące zakresu i niepewności pomiarów gęstości cieczy i ciał stałych. Wpisy te są uzupełniane po opublikowaniu wyników kolejnych porównań.



Rys. 6. Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku ważenia hydrostatycznego

Literatura

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

TAB. 1. CIEKŁE WZORCE GĘSTOŚCI (DESYMTRYCZNE)

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

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

Wartości gęstości wzorców certyfikuje się w następujących zakresach temperatury:

od 15 °C do 25°C,

od 15 °C do 50 °C,

od 15°C do 70 °C (na życzenie klienta).

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

Wzorce lepkości cieczy (wiskozymetryczne)

Odtwarzaną wielkością fizykochemiczną jest lepkość kinematyczna, ν , związana zależnością z lepkością dynamiczną, η :

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

gdzie: ρ – gęstość

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

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

W praktyce laboratoryjnej stosuje się wielokrotności jednostek podawanych w układzie SI w celu odniesienia mierzonych wartości lepkości: kinematycznej i dynamicznej cieczy do wartości lepkości wody jako wzorca pierwotnego w dziedzinie wiskozymetrii: ν [mm²/s] i η [mPa·s].

Zakres wartości lepkości kinematycznej odtwarzanej przez wzorce wiskozymetryczne w GUM wynosi: (1 ÷ 150 000) mm²/s w temperaturze z zakresu (20 ÷ 80)°C. Niepewność rozszerzona względna szacowana przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$ zawiera się w przedziale: (0,1 ÷ 0,7) % (tabela 1, rys. 1). Pomiar lepkości cieczy, a zwłaszcza wzorcowanie cieczy wiskozymetrycznych, wymaga precyzyjnej kontroli temperatury całego układu pomiarowego. Zależność pomiędzy temperaturą a lepkością dynamiczną cieczy opisuje między innymi równanie Arrheniusa-Guzmana:

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

gdzie: C – stała charakterystyczna dla danej cieczy,
 E – molowa energia aktywacji przepływu lepkiego,
 $R = k_B \cdot NA$ – stała gazowa, NA – stała Avogadro.



Rys. 1. Wzorce lepkości cieczy



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

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

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

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

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

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

gdzie:

V – objętość cieczy, przepływającej przez kapilarę wiskozymetru,

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

L – długość kapilary,

R – promień kapilary,

g – przyciąganie ziemskie,

h – wysokość słupa cieczy.

Wielkości geometryczne są charakterystyczne dla danego wiskozymetru i określają stałą wiskozymetru, K [mm^2/s^2]:

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

gdzie:

ν – lepkość kinematyczna cieczy,

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



Rys. 2. Wiskozymetr szklany kapilarny typu Ubbelohde

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

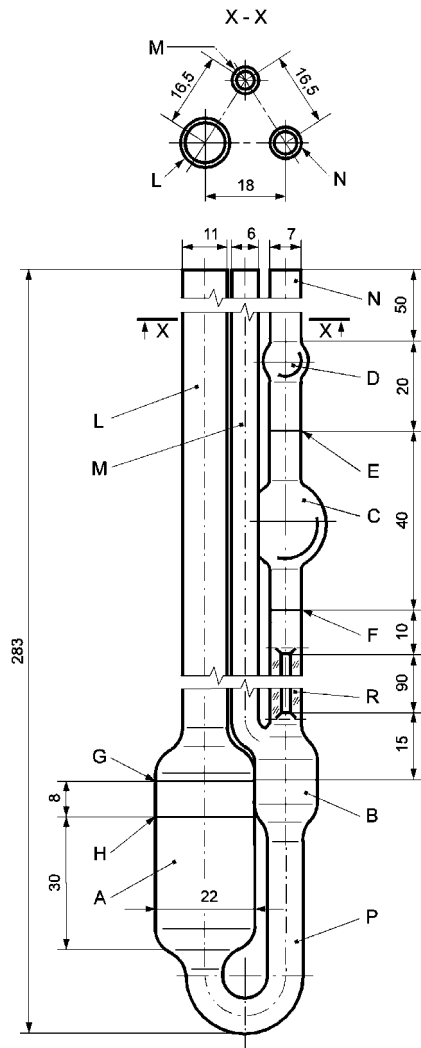
$$\nu = K \cdot t_{sr} \cdot C_{KE} \cdot C_B \cdot C_S, \quad (6)$$

gdzie:

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

C_B – poprawka na wypór powietrza,

C_S – poprawka na napięcie powierzchniowe badanej cieczy.



Rys. 3. Rzut płaski wiskozymetru kapilarnego szklanego typu Ubbelohde

Następnie wyznaczana jest wartość niepewności pomiaru lepkości zgodnie z wytycznymi zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 uwzględniając min. niepewność pomiaru lepkości, temperatury oraz stabilność wzorca.

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



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

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

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

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



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

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

Wśród nich znalazły się porównania kluczowe organizowane przez BIPM czy (EUROMET) EURAMET. Od 1992 co roku jest organizowany projekt pt. Cooperative Kinematic Viscosity Program ASTM D02.07.A, koordynowany przez firmę Cannon oraz Amerykańskie Stowarzyszenie do Badań i Materiałów. Poniżej znajduje się zestawienie kilku kluczowych porównań międzynarodowych w których brało udział Laboratorium:

- EUROMET M.V.- K3 (415) „Pomiary lepkości kinematycznej wzorców lepkości; poly- α -olefiny A 5000 w temp.: 20 °C, 40 °C i 80 °C oraz olefiny, B 500 000 w temp.: 20 °C, 25 °C i 40 °C”;
- CCM.V-K1.A- „Pomiary lepkości kinematycznej wzorca A o lepkości kinematycznej: 10 mm²/s w temp. 20 °C”;
- CCM.V-K1.B1 – „Pomiary lepkości wzorca B1, lepkość kinematyczna: 1300 mm²/s w temp. 20 °C”;
- CCM.V-K1.B2 – „Pomiary lepkości wzorca B2, lepkość kinematyczna: 400 mm²/s w temp. 40 °C”;
- CCM.V-K1.C – „Pomiary lepkości wzorca C, lepkość kinematyczna: 40 000 mm²/s w temp. 20 °C”.
- CCM.V-K3 – „Pomiary lepkości wzorców lepkości: 6 mm²/s w 15 °C, 5 mm²/s w 20 °C, 2000 mm²/s w 20 °C, 500 mm²/s w 40 °C, 160 000 mm²/s w 20 °C i 25 000 mm²/s w 40 °C”

- CCM.V-K4 – „Pomiary lepkości ciekłych wzorców lepkości: wzorca A, lepkość kinematyczna: 170 mm²/s, w temperaturze 20 °C i 40 °C, wzorca B, lepkość kinematyczna: 10000 mm²/s w temperaturze 20 °C i 10 °C”

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

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

TABELA 1

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

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

TABELA 2

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

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

TABELA 3

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

4) dla cieczy newtonowskich:

TABELA 4

Lp.	Lepkość kinematyczna ν (mm ² /s)	Niepewność U (%)	Zakres temperatury (°C)
1.	3,8 ÷ 19,7	0,2	20 ÷ 40
2.	5,8 ÷ 39,5	0,2	20 ÷ 40
3.	8 ÷ 81	0,25	20 ÷ 80
4.	10,1 ÷ 110	0,25	20 ÷ 80
5.	15,2 ÷ 253	0,25	20 ÷ 80
6.	21 ÷ 490	0,25	20 ÷ 80
7.	43 ÷ 1500	0,25	20 ÷ 80
8.	140 ÷ 5700	0,3	20 ÷ 80

Literatura

- [1] Miecznikowska W. i współpracownicy „Wiskozy metryczne wzorce miar”, wyd. przez Generalny Urząd Jakości Miar, 1970.
- [2] Raport Techniczny ISO/TR 3666, 1998.
- [3] Marsch K. N. IUPAC – Recommended Reference Materials for the Realization of Physical-chemical Properties, Section Viscosity, Pure Appl. Chem. 52, 2393-2404, 1980.
- [4] Norma ISO 3105: 1994 „Glass capillary kinematic viscometers – Specifications and operating instructions”.
- [5] Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik GUM, 1999.
- [6] EA-4/02 M: 2022 „Ocena niepewności pomiaru przy wzorcowaniu”
- [7] Raport PTB-ThEx-22, 2001.
- [8] PN-ENISO 17034: 2017-03 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [9] H. Bauer, G. Kingenberg EUROMET.M.V-K3 Keyinter comparison of liquid viscosity measurement PTB-ThEx-22.
- [10] Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM) PKN-ISO/IEC Guide 99.

TABELA. 5. CIEKŁE WZORCE LEPKOŚCI (WISKOZYMETRYCZNE)

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

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

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

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

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

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

Wzorce konfekcjonowane są w butelkach o pojemności 100 cm³.

Wzorce pH – pierwotne

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

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

gdzie:

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

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

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

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

Jednostką wielkości pH jest 1. Zakres wartości pH (skala pH) w danym środowisku zależy przede wszystkim od właściwości rozpuszczalnika. Zakres skali pH w danym środowisku, w danej temperaturze, jest określona przez wartość stałej autodysocjacji cząsteczek rozpuszczalnika. W roztworach wodnych, gdzie ustala się równowaga pomiędzy jonami wodorowymi i wodorotlenowymi a cząsteczkami wody, wartość stałej równowagi autodysocjacji cząsteczek wody w temperaturze 25 °C wynosi $1,008 \cdot 10^{-14}$ co oznacza, że zakres skali pH rozciąga się od 0 do 14, a roztwór obojętny odpowiada pH = 7. W temperaturze 0 °C, pH roztworu obojętnego wynosi 7,5, zaś w temperaturze 60 °C wynosi 6,5.

Wartości pH są odtwarzane przez materiały odniesienia pH, czyli wzorce pH. Pierwotne wzorce pH GUM są to substancje stałe (sole) służące do sporządzenia wodnych roztworów buforowych. Składnikami takich roztworów jest na przykład słaby kwas oraz sól tego kwasu z silną zasadą albo słaba zasada oraz sól tej zasady z silnym kwasem. Roztwory buforowe charakteryzują się tym, że ich wartości pH ulegają tylko bardzo niewielkim zmianom pod wpływem dodatków kwasów i zasad oraz przy rozcieńczaniu.

W zależności od metody charakteryzowania materiałów odniesienia i właściwości roztworów buforowych wzorce pH dzielimy na wzorce pierwotne (podstawowe) i wzorce wtórne. Pierwotne wzorce pH, produkowane w GUM, spełniają wymagania zalecenia IUPAC z roku 2002 [1], a więc:

- są charakteryzowane metodą podstawową w ogniwach bez przenoszenia jonów (ogniwa Harneda),
- sporządzane z nich roztwory buforowe, o sile jonowej nie większej niż 0,1 mol/kg, charakteryzują się odpowiednio wysokimi wartościami buforowymi (miara niewrażliwości pH roztworu po dodaniu kwasu lub zasady), niskimi wartościami rozcieńczenia (zmiana pH na skutek rozcieńczenia) oraz niewielką zależnością pH od temperatury,

- wykazują niską wartość resztkowego potencjału ciekłego połączenia w ogniwach z przenoszeniem jonów (np. w ogniwie z elektrodą szklaną),
- substancje buforowe, z których są sporządzane wzorce pH, charakteryzują się długim okresem stabilności.

Zasada charakteryzowania materiałów odniesienia pH metodą podstawową opiera się na pomiarach siły elektromotorycznej ogniw wodorowo-chlorosrebrowych, bez przenoszenia jonów (ogniwa Harneda) zawierających wzorec pH z dodatkami niewielkiej ilości jonów chlorkowych (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 wartości współczynnika aktywności pojedynczego jonu. W przypadku wyznaczania wartości pH wzorców pierwotnych o sile jonowej $\leq 0,1$ mol/kg, do obliczeń współczynnika aktywności pojedynczych jonów (jonów chlorkowych) jest zastosowana teoria elektrolitów Debye-Hückela oraz konwencja Batesa-Guggenheima [2].

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

- wyznaczenie wartości potencjałów standardowych elektrod chlorosrebrowych, E^0 , w ogniwach Harneda zawierających roztwór kwasu solnego: pomiary sił elektromotorycznych, E , ogniw wodorowo-chlorosrebrowych w roztworze kwasu solnego o precyzyjnie oznaczonej zawartości HCl (ok. 0,01 mol/kg) metodą kulometryczną lub miareczkowania potencjometrycznego:

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

gdzie:

- m_{HCl} – molalna zawartość kwasu solnego,
- $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ – średni współczynnik aktywności jonów H^+ i Cl^- w roztworze HCl,
- ΔE – poprawka na ciśnienie cząstkowe wodoru,
- R – stała gazowa,
- T – temperatura termodynamiczna,
- F – stała Faradaya.
- wyznaczenie wartości tzw. funkcji kwasowości, $p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$, dla poszczególnych ogniw zawierających dany roztwór buforowy z różnymi dodatkami jonów chlorkowych m_{Cl^-}

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

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

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

gdzie:

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

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



Rys. 1. Państwowy wzorec jednostki miary pH

Na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary pH są wykonywane wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia pH w zakresie od 1 do 11, w zakresie temperatur od 5 °C do 50 °C. Niepewności rozszerzone ($k=2$) wzorcowania wzorców pierwotnych pH w temperaturze 25 °C w GUM są w granicach od 0,003 do 0,007 i są podane w deklaracjach zdolności pomiarowych (CMC), znajdujących się w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM). W celu potwierdzenia kompetencji w zakresie realizowanych pomiarów i produkcji materiałów odniesienia GUM uczestniczy w porównaniach międzynarodowych, w tym organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM).

Wzorce pierwotne pH (Tab. 1.) są produkowane zgodnie z planem produkcji [3]. Są to substancje stałe o czystości nie mniejszej niż 99,5 %. Roztwory buforowe sporządza się grawimetrycznie biorąc pod uwagę efekt wyporu powietrza stosując odpowiednią ilość substancji oraz wodę o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 $\mu\text{S/cm}$ w temperaturze 25 °C. Przyrządzony roztwór wzorca należy przechowywać w szczelnie zamkniętych butelkach w temperaturze od 18 °C do 28 °C. Roztwór wzorca zachowuje ważność do 30 dni licząc od dnia przygotowania.

Pierwotne materiały odniesienia pH (Rys. 2.) są przeznaczone przede wszystkim do charakteryzowania wtórnych wzorców pH, a także do wzorcowania układów

pomiarowych pH (elektrody pehametryczne, pehametry wraz z elektrodami pehametrycznymi).



Rys. 2. Pierwotne materiały odniesienia pH produkowane w GUM.

Literatura

- [1] IUPAC Recommendations 2002: Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures. Pure Appl. Chem., Vol. 74, 2169 (2002).
- [2] R. G. Bates, E. A. Guggenheim, Pure Appl. Chem., 1, 163 (1960).
- [3] Plan produkcji: Pierwotne pehametryczne certyfikowane materiały odniesienia (PPRI-QM.PH).

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

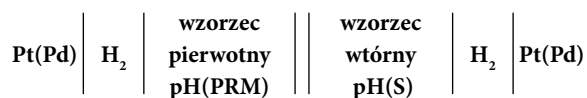
Nr GUM	Materiał odniesienia	Molalność, mol/kg	Wartość pH w temperaturze 25 °C	Niepewność rozszerzona	Ilość	Okres ważności
3.1	Szczawianowy dihydrat diszczawianu potasu $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	1,68	0,007	130 g	5 lat
3.3	Cytrynianowy cytrynian potasu $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0,05	3,78	0,003	130 g	4 lata
3.4	Ftalanowy wodoroftalan potasu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	0,05	4,01	0,003	130 g	5 lat
3.5	Fosforanowy (1:1) diwodorofosforan (V) potasu KH_2PO_4 wodorofosforan (V) disodu Na_2HPO_4	0,025 0,025	6,86	0,007	50 g 50 g	5 lat
3.27	Fosforanowy (1:1,37) diwodorofosforan (V) potasu KH_2PO_4 wodorofosforan (V) disodu Na_2HPO_4	0,01955 0,02687	7,00	0,007		
3.6	Fosforanowy (1:3,5) diwodorofosforan (V) potasu KH_2PO_4 wodorofosforan (V) disodu Na_2HPO_4	0,00870 0,03043	7,41	0,007		
3.7	Boraksowy dekahydrat tetraboranu sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,01	9,18	0,005	50 g	4 lata
3.8	Węglanowy węglan (IV) disodu Na_2CO_3 wodorowęglan (IV) sodu NaHCO_3	0,025 0,025	10,01	0,006	60 g 60 g	4 lata

Podane wartości pH są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości pH dla danych serii materiałów odniesienia oraz daty ważności są podawane w Świadectwach materiału odniesienia. Deklarowane niepewności nie zawierają udziału niepewności wynikającej z konwencji Batesa-Guggenheima wynoszącej 0,010 ($k=2$).

Wzorce pH – wtórne

Wtórne materiały odniesienia pH produkowane w GUM są charakteryzowane w odniesieniu do wzorców pierwotnych pH. Do charakteryzowania wtórnych materiałów odniesienia pH są stosowane dwie metody wzorcowania.

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



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

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

gdzie:

R – stała gazowa,

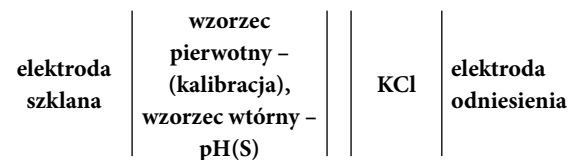
T – temperatura termodynamiczna,

F – stała Faradaya.

Wzorce wtórne pH charakteryzowane za pomocą ogniwa dwuwodorowego z przenoszeniem jonów stanowią materiały odniesienia o takim samym składzie jak wzorce

pierwotne pH. Wartości niepewności pomiarów tą metodą są tak znikome, że w praktyce niepewności rozszerzone wzorców wtórnych mają te same wartości co niepewności analogicznych wzorców pierwotnych.

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



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



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

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



Rys. 2. Wtórne pehametryczne materiały odniesienia sporządzone i wzorcowane w GUM

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

pH próbek. Duże błędy mierzonych wartości pH cieczy wodno-organicznych i organicznych powstają wówczas, gdy do kalibracji układu pomiarowego są stosowane wodne wzorce pH.

Literatura

- [1] IUPAC Recommendations 2002: „Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures”, Pure Appl. Chem., Vol. 74, 2169 (2002).
- [2] Plan produkcji: Wtórne pehametryczne certyfikowane materiały odniesienia (PPR2-QM.PH)

TAB. 1. WTÓRNE MATERIAŁY ODNIESIENIA pH GUM WZORCOWANE ZA POMOCĄ OGNIWA Z ELEKTRODĄ SZKLANĄ

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

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

Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 100 cm³ i 250 cm³.

Wzorce konduktometryczne – pierwotne

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

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

Wartości przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów są odtwarzane przez konduktometryczne materiały odniesienia, czyli wzorce konduktometryczne. W zależności od metody pomiaru wzorce konduktometryczne dzielimy na wzorce pierwotne i wtórne. Pierwotne wzorce konduktometryczne są charakteryzowane metodą podstawową (absolutną). Zasada tej metody, zrealizowanej po raz pierwszy w amerykańskim instytucie metrologicznym NIST w końcu lat 80. ubiegłego stulecia, polega na pomiarze rezystancji elektrolitu (metoda z zastosowaniem prądu przemiennego) w naczyniu, którego stała została wyznaczona metodą precyzyjnego zwymiarowania geometrycznego [1, 2]. W późniejszych latach

zostały zbudowane stanowiska pomiarowe do tego typu pomiarów także w innych NMI, m.in. w DFM (Dania), PTB (Niemcy), SMU (Słowacja) oraz w GUM (Polska).

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

$$\kappa = \frac{K}{(R_u - R_l)} \cdot \frac{1}{1 + \alpha(t - t_r)} = \frac{4 \cdot (l_1 - l_u)}{(R_u - R_l) \cdot \pi \cdot D^2} \cdot \frac{1}{1 + \alpha(t - t_r)}$$

gdzie:

K – stała naczynia,

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

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

D – wewnętrzna średnica naczynia konduktometrycznego,

l_u – położenie elektrody w pozycji górnej,

l_l – położenie elektrody w pozycji dolnej,



Rys. 1. Państwowy wzorzec jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów w GUM

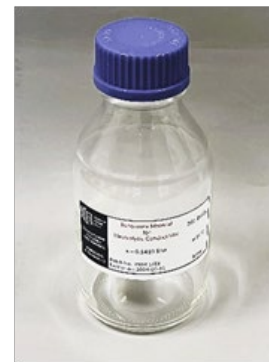
t – temperatura podczas pomiaru,
 t_r – temperatura odniesienia,
 α – współczynnik temperaturowy.

Na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów wykonuje się wzorcowania konduktometrycznych materiałów odniesienia w zakresie od 0,005 S/m do 20,0 S/m w temperaturze 25 °C zgodnie z [3]. Pierwotne konduktometryczne materiały odniesienia odtwarzają jednostkę miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów w zakresie od 0,01 S/m do 10 S/m, w którym każdy następny wzorzec odtwarza wartości dziesięciokrotnie większe od poprzedniego. Niepewność rozszerzona pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia zawiera się w granicach od 0,1 % do 0,3 % przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$ [4]. Źródłami niepewności wartości certyfikowanych (podawanych na *Świadectwach materiału odniesienia*) pierwotnych wzorców konduktometrycznych są niepewność wzorcowania uwzględniająca również niepewność efektu rozpuszczania CO₂, niepewność wynikająca ze stabilności krótko- oraz długoterminowej wzorca oraz niepewność jednorodności roztworu wzorca [5, 6].

Pierwotne wzorce konduktometryczne, przedstawione w tabeli 1., są wytwarzane zgodnie z [3]. Do sporządzania roztworów pierwotnych wzorców konduktometrycznych w GUM używa się chlorku potasu o czystości 99,99 % oraz ultra-czystej wody w stanie równowagi z atmosferycznym ditlenkiem węgla, której przewodność elektryczna właściwa w temperaturze 25 °C nie przekracza 1,4 μS/cm. Okres ważności wzorców wynosi 12 miesięcy.

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

W celu potwierdzenia kompetencji w dziedzinie pomiarów konduktometrycznych wykonywanych metodą podstawową GUM uczestniczył w porównaniach międzynarodowych, kluczowych i pilotażowych, organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM).



Rys. 2. Pierwotny konduktometryczny certyfikowany materiał odniesienia GUM

Literatura

- [1] Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch. J. Solution Chem. 18 (1989), 515.
- [2] K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, P. A. Berezansky, Pure Appl. Chem., 73 (2001), 1783.
- [3] Plan produkcji PPR2-QM.M.
- [4] JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement..
- [5] PN-EN ISO 17034:2017-03 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia”.
- [6] PN-ISO 33405:2025-01 „Materiały odniesienia. Podejścia dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności”.

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

Nr GUM	Przewodność elektryczna właściwa w temperaturze 25 °C	Względna niepewność rozszerzona
5.01	0,01 S/m	0,3 %
5.02	0,1 S/m	0,1 %
5.03	1 S/m	0,1 %
5.04	10 S/m	0,1 %
-	0,01 S/m do 11,5 S/m	0,1 % do 0,3 %

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

Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 500 cm³.

Wzorce konduktometryczne – wtórne

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

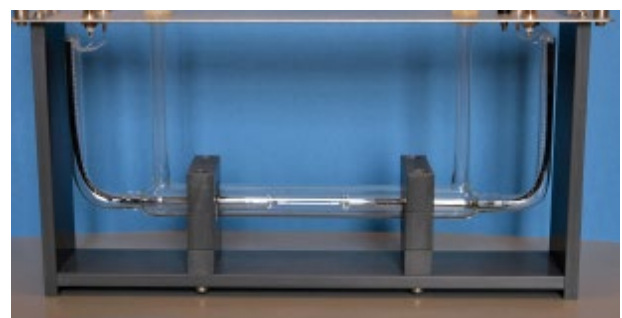
$$\kappa = \frac{K}{R} \quad (1)$$

gdzie:

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

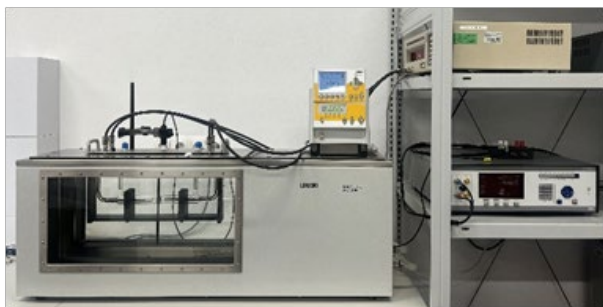
Do pomiaru przewodności elektrycznej właściwej za pomocą konduktometru wraz z czujnikiem konduktometrycznym (pomiar R) konieczna jest znajomość wartości

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



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

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



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

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

W celu potwierdzenia ww. deklaracji GUM uczestniczy w porównaniach międzynarodowych, w tym – w kluczowych, w dziedzinie pomiarów konduktometrycznych organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM).

Wtórne wzorce konduktometryczne są produkowane zgodnie z planem produkcji [3]. Stanowią je wodne roztwory chlorku potasu. Do sporządzenia roztworów wzorców jest używany KCl o czystości nie mniejszej niż 99,9 % oraz woda o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm w temperaturze 25 °C. Okres ważności konduktometrycznych materiałów odniesienia wynosi 12 miesięcy.

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



Rys. 3. Wtórny konduktometryczny materiał odniesienia sporządzany i wzorcowany w GUM

Wartości stałych dwuelektrodowych czujników konduktometrycznych mogą się zmieniać w zależności od wartości odtwarzanej przez użyty do wzorcowania konduktometryczny materiał odniesienia. Dlatego też należy, w miarę możliwości, wzorcować czujniki konduktometryczne za pomocą wzorców konduktometrycznych o wartościach przewodności elektrycznej właściwej w zakresie mierzonych wartości przewodności próbek. Stała czujnika powinna być także dostosowana do zakresu mierzonych wartości przewodności elektrycznej właściwej; czujniki o niskich stałych – do pomiarów niskich konduktywności, czujniki o wysokich stałych – do pomiarów wysokich konduktywności.

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

Literatura

- [1] Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch, J. Solution Chem. 18 (1989), 515.
- [2] K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, P. A. Berezansky, Pure Appl. Chem., 73 (2001), 1783.
- [3] Plan produkcji PPR1-QM.C, plan produkcji PPR3-QM.C.

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

Nr GUM	Materiał odniesienia	Wartość przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze 25 °C (S/m)	Niepewność rozszerzona względna (%)
5.1	1D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,95 mol/kg roztworu)	11,13	0,1
5.2	0,1D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,1 mol/kg roztworu)	1,28	0,1
5.3	0,01D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,01 mol/kg roztworu)	0,141	0,1
5.4	0,001D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,001 mol/kg roztworu)	0,015	0,3
5.5	0,005D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,005 mol/kg roztworu)	0,072	0,2
5.6	0,002D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,002 mol/kg roztworu)	0,029	0,2
-	(50 do 150) $\mu\text{S/cm}$ (0,015 do 11,5) S/m	0,005 do 0,015 0,015 do 11,5	od 0,5 % do 0,3 % od 0,3 % do 0,1 %
-	(5 do 50) $\mu\text{S/cm}$ (roztwór chlorku potasu w 30 % n-propanolu)	0,0005 do 0,005	od 0,5 % do 4 %

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

Oferowane jednostkowe ilości wzorców – 100 cm³ i 250 cm³.

Wzorce ilości substancji – pierwotne

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

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

Odtwarzanie jednostki miary ilości substancji jest, w GUM, wykonywane metodą kulometryczną na stanowisku pomiarowym do precyzyjnego stałoprądowego miareczkowania kulometrycznego substancji o wysokiej czystości z potencjometryczną lub amperometryczną detekcją punktu końcowego. Odtwarzanie jednostki miary ilości substancji jest realizowane za pomocą jednostki miary natężenia prądu (ampera), jednostki miary czasu (sekundy), jednostki miary masy (kilograma) i stałej Faradaya zgodnie z następującym równaniem:

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

gdzie: n – liczba moli oznaczanej substancji, Q – ładunek elektryczny (C), I – natężenie prądu elektrycznego (A), t – czas elektrolizy (s), z – wartościowość jonu, F – stała Faradaya (C/mol) $F = N_A \cdot e$, gdzie e jest ładunkiem elektronu.

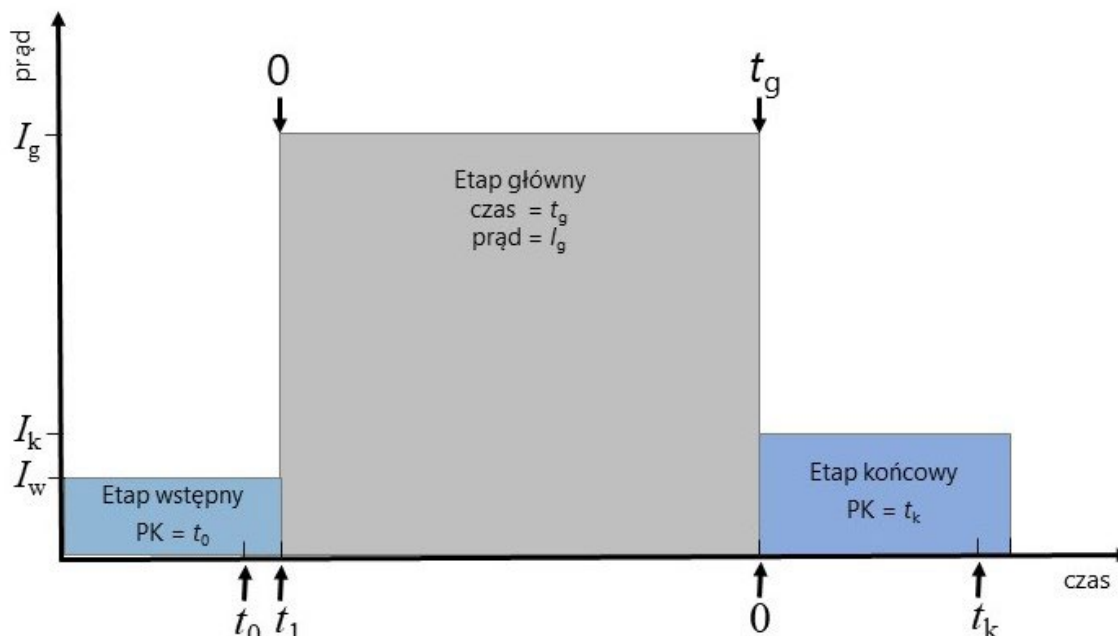
Zawartość (czystość) analizowanej substancji wyraża następujący wzór:

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

gdzie: v – zawartość (czystość) substancji (%), M – masa cząsteczkowa oznaczanej substancji (g/mol), $m_{\text{próbki}}$ – masa próbki (g).

Metoda kulometryczna, po spełnieniu szeregu wymogów oraz zastosowaniu odpowiednich procedur pomiarowych, jest uznawana za metodę podstawową. Główne wymagania to wydajność reakcji elektrodowej wynosząca 100 %, wyeliminowanie efektów chemicznych (np. związanych z obecnością CO_2 , O_2 w roztworze), wysoka czystość elektrolitu podstawowego i gazu (zwykle argonu), wyznaczenie zawartości śladów zanieczyszczeń w analizowanej substancji chemicznej.

Na rys. 1 przedstawiono przebieg typowego miareczkowania kulometrycznego, składającego się z trzech etapów: miareczkowania wstępnego, miareczkowania głównego, podczas którego reakcji elektrodowej ulega ok. 99,5 % analizowanej substancji oraz miareczkowania końcowego, podczas którego jest wyznaczany punkt końcowy miareczkowania.



Rys. 1. Przebieg typowego precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego

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

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

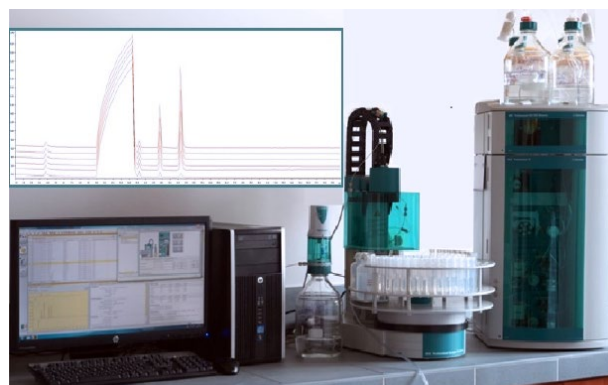
Na rys. 2 przedstawiono stanowisko pomiarowe do wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia o wysokiej czystości (wzorców pierwotnych ilości substancji) metodą kulometryczną w Głównym Urzędzie Miar. W skład stanowiska pomiarowego wchodzi precyzyjne źródło prądu stałego wraz z licznikiem czasu, układ wskaźnikowy do detekcji punktu końcowego miareczkowania metodą potencjometryczną lub amperometryczną, naczynie pomiarowe wraz z odpowiednimi elektrodami, układ zaworów i biureta m.in. do odpowietrzania roztworów, komputer oraz oprogramowanie do sterowania procesem analizy i obliczeń. W skład stanowiska wchodzi także (nie przedstawione na rysunku) ultramikrowaga i waga analityczna oraz wzorce masy.



Rys. 2. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia jednostki miary ilości substancji w GUM

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

chromatograf jonowy zastosowany do oznaczenia śladów zanieczyszczeń.



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

W GUM metoda precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego wraz z metodą chromatografii jonowej służy do certyfikacji pierwotnych materiałów odniesienia substancji o wysokiej czystości, które są źródłem spójności metrologicznej umożliwiając zwiększenie porównywalności i dokładności wielu oznaczeń analitycznych – przede wszystkim oznaczeń analitycznych wykorzystujących reakcje alkacymetryczne, kompleksometryczne, redoksymetryczne i strąceniowe. Materiały te są przeznaczone przede wszystkim do wzorcowania układów pomiarowych użytkowników, ale także do sporządzania roztworów wzorcowych, walidacji metod pomiarowych, przypisaniu wartości właściwości wtórnym materiałom odniesienia.

Określanie zawartości substancji (analiza ilościowa) jest powszechne w laboratoriach praktycznie każdej dziedziny gospodarki, ochrony zdrowia i środowiska. Pierwotny materiał odniesienia o wysokiej czystości – chlorek potasu

– może być stosowany w laboratoriach do oznaczeń chemicznych wykorzystujących reakcje strąceniowe, służyć do sporządzania roztworów kalibracyjnych i konduktometrycznych materiałów odniesienia.

Do wyznaczenia zawartości halogenków (Cl^- i Br^-) w KCl wykorzystuje się precyzyjne miareczkowanie kulometryczne stosując procedurę miareczkowania przedstawioną na rys. 1. Jonami miareczkującymi jony halogenkowe są kationy srebra powstające w wyniku rozpuszczenia anody Ag o czystości 99,999 %, a punkt końcowy miareczkowania jest wyznaczony metodą potencjometryczną. Elektrolitem podstawowym jest roztwór HClO_4 . Śladową zawartość jonów Br^- wyznacza się metodą chromatografii jonowej z detekcją optyczną. Na rys. 4 przedstawiono pierwotny CRM GUM – chlorek potasu.

GUM uczestniczy w porównaniach kluczowych organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM) w celu potwierdzenia kompetencji pomiarowych dziedzinie analiz substancji nieorganicznych.



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

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 :

$$n_{\lambda}^t = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

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

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



Rys.1. Refraktometr typu Pulfricha

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

- $1,30 \div 1,83$ dla pryzmatu Vo przeznaczonego do cieczy i ciał stałych,
- $1,45 \div 1,75$ dla pryzmatu Go przeznaczonego do ciał stałych [2].

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

Substancje przeznaczone na wzorce ciekłe powinny być mało lotnymi i nietoksycznymi substancjami organicznymi o dużej gęstości, łatwo zmywalnymi z pryzmatów refraktometru. Substancje te powinny być tak oczyszczone, by ich czystość, określona jako ułamek masowy głównego

składnika, wynosiła co najmniej 99,5 %. Wartości współczynników załamania światła wzorców ciekłych wyznaczane są na refraktometrze Pulfricha znormalizowaną metodą pomiaru kąta odchylenia w pryzmacie Vo dla temperatur wybranych z zakresu $(15 \div 40)^\circ\text{C}$ przy długości fali $\lambda_D = 589,3$ nm dubletu sodu oraz $\lambda_e = 546,1$ nm zielonej linii rtęci [3].

Materiały odniesienia sporządza się w Laboratorium GUM zgodnie z planem produkcji [1] oraz instrukcją [2].

Wartości współczynników załamania światła wzorców w trzech różnych temperaturach wyznacza się za pomocą refraktometru Pulfricha. Wzorce przechowywane są w szklanych i plastikowych butelkach zaopatrzonych w identyfikujące je naklejki.

Wzorce stałe mają kształt pryzmatów lub płytek płaskorównoległościennych i są wykonane ze szkła optycznego, jednorodnego, wolnego od smug, pęcherzy, naprężeń i zanieczyszczeń. Płaskość powierzchni pomiarowych oceniono na podstawie pomiarów interferometrycznych [4]. Wzorce te są stosowane do wzorcowania refraktometrów uniwersalnych i wizualnych typu Abbego i odtwarzają jednostkę miary współczynnika załamania światła w zakresie pomiarowym $1,46 \div 1,65$ [5]. Wzorce przechowywane są w tekturowych pudełkach zaopatrzonych w identyfikujące je naklejki.

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



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

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



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

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

Literatura

- [1] Plan produkcji „Wtórne ciekłe wzorce refraktometryczne - certyfikowane materiały odniesienia współczynnika załamania światła” – PPR2-PR z 17.01.2022 r.
- [2] Instrukcja „Postępowanie z wzorcami refraktometrycznymi” – IPI-PR wyd. 11 z 17.01.2022 r.
- [3] Zalecenia IUPAC Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-chemical Properties, 1987.
- [4] Tarasiuk M., Wnukowski W. Badania nad stałymi wzorcami refraktometrycznymi. Pomiar, Automatyka, Kontrola nr 3/1973.
- [5] Tarasiuk M., Patej K., Warzec K. Nowe stałe wzorce refraktometryczne I rzędu w postaci pryzmatów, Warszawa 1993.
- [6] PN-EN ISO 17034:2017-03 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia”.

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

Nr GUM	Materiał odniesienia	Współczynnik załamania światła** $n_D^{20^\circ\text{C}}$	Niepewność rozszerzona $n_D^{20^\circ\text{C}}$
7.1	Woda	1,332..	$2 \cdot 10^{-5}$
7.2	2,2,4-Trimetylopentan	1,391..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.3	Olej metylosilikonowy	1,404..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.4	Cykloheksan	1,426..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.5	Gliceryna	1,455..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.7	Olej parafinowy	1,476..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.8	Chlorobenzen	1,524..	$3 \cdot 10^{-5}$
7.10	1-Bromonaftalen	1,657..	$3 \cdot 10^{-5}$

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

Okres ważności materiałów odniesienia wynosi od 8 do 12 miesięcy. Ilość wzorca – 10 cm^3 .

Wzorce skręcalności optycznej (polarymetryczne)

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

Międzynarodowa Skala Cukrowa, zalecana także przez OIML [2], wyznaczona jest w oparciu o punkt 100°Z , ustalony dla skręcalności optycznej normalnego roztworu czystej sacharozy w świetle o długości fali zielonej linii widmowej izotopu rtęci ^{198}Hg ($\lambda = 546,2271 \text{ nm}$ w próżni) w temperaturze 203°C w rurce polarymetrycznej o długości $200,000 \text{ mm}$. W tych warunkach punkt 100°Z odpowiada skręcalności optycznej równej $(40,777 \pm 0,001)^{\circ}$ [3].

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

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

gdzie:

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

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

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

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

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

gdzie:

α – długość fali w μm ,

$a = -0,075047659$;

$b = 3,588221904585$;

$c = 0,0519461783$;

$d = -0,006515194377$.

Sacharoza, przeznaczona do sporządzania roztworów wzorcowych, powinna zawierać co najmniej $99,80 \%$ wagowych składnika głównego. Wzorec polarymetryczny – sacharozę wzorcuje się za pomocą polarymetru fotoelektrycznego (rys. 1) o niepewności rozszerzonej $0,002^{\circ}$ przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.



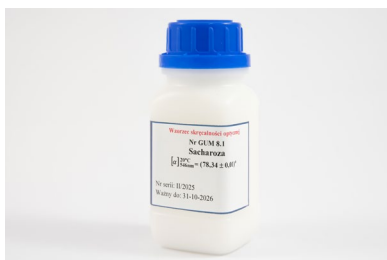
Rys. 1. Polarymetr fotoelektryczny

Polarymetr fotoelektryczny wzorcowany jest za pomocą kompletu pięciu kwarcowych płytek kontrolnych stanowiących państwowy wzorzec jednostki miary kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła (rys. 2). Wartości kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła państwowego wzorca zostały wyznaczone w 2021 roku w PTB za pomocą precyzyjnego polarymetru, z niepewnością rozszerzoną $0,001^\circ$ przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.



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

Materiał odniesienia – sacharoza (rys. 3) wykonany zgodnie z instrukcją [6] jest dostępny w ilości umożliwiającej użytkownikowi wykonanie wzorcowania polarymetru (sacharymetru) z niepewnością rozszerzoną do $0,05^\circ$, za pomocą pomiarów wykonanych przy różnych stężeniach i przy użyciu rurek polarymetrycznych o różnych długościach. Charakterystykę metrologiczną materiału odniesienia przedstawiono w tabeli 1.



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

Stałe wzorce polarymetryczne – kwarcowe płytki kontrolne są stabilniejsze od wzorców ciekłych. Laboratorium

GUM wykonuje wzorcowania takich wzorców z niepewnością rozszerzoną $0,005^\circ$.

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

Literatura

- [1] Proc. 19th Session ICUMSA, 1986.
- [2] International Recommendation, Polarimetric saccharimeters graduated in accordance with the ICUMSA International Sugar Scale, OIML R 14, Edition 1995.
- [3] SPS-1 Polarymetria i Międzynarodowa Skala Cukrowa - oficjalna, ICUMSA, 2017..
- [4] Proc. 20th Session ICUMSA, 1990.
- [5] Proc. 22nd Session ICUMSA, 1998.
- [6] Plan produkcji „Wtórny polarymetryczny certyfikowany materiał odniesienia sacharoza” – PPR1-PR z 17.01.2022 r.
- [7] Instrukcja „Postępowanie z wzorcami refraktometrycznymi” – IP-1-PR wyd. 11 z 17.01.2022 r.
- [8] PN-EN ISO 17034:2017-03 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia”.

TAB. 1. STAŁY WZORZEC SKRĘCALNOŚCI OPTYCZNEJ (POLARYMETRYCZNY)

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

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

Okres ważności – od 8 do 12 miesięcy.

Ilość wzorca – 100 g.

Wzorce stężenia masowego pierwiastka

Wzorce ułamka masowego pierwiastków

Materiały odniesienia zawierające określone stężenie jednego (wzorce jednopierwiastkowe) lub wielu pierwiastków (wzorce wielopierwiastkowe) znajdują zastosowanie w wielu metodach analizy instrumentalnej. W szczególności są to metody spektroskopowe, takie jak optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS), czy atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA). Wzorce jedno- oraz wielopierwiastkowe najczęściej są wykorzystywane podczas kalibracji przyrządów pomiarowych stosowanych w analizach ilościowych mających na celu wyznaczenie zawartości określonego składnika w badanej próbce.

Wzorce stężenia masowego pierwiastka produkowane w GUM (Rys. 1.) odtwarzają wartość 1 g jonów metalu w 1 dm³ roztworu:

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

gdzie:

m – masa odważki składnika B, wyrażona w kg,

P – czystość składnika B, wyrażona w kg/kg,

V – objętość roztworu, wyrażona w m³.

Materiałami wejściowymi stosowanymi do wytworzenia wzorców są substancje odpowiednio scharakteryzowane pod względem czystości: metale, ich tlenki lub sole. Czystość stosowanych substancji przekracza 99,9 %. Matrycę wzorców stężenia masowego stanowi ultra czysta woda (o przewodności elektrycznej właściwej ok. 18 M Ω •cm w temperaturze 25 °C) z dodatkami kwasów nieorganicznych

(najczęściej HNO₃ lub HCl o spektralnej czystości) [1]. Okres ważności wzorców stężenia masowego wynosi 1 rok. Do każdego wytworzonego roztworu wzorca dołączone jest świadectwo materiału odniesienia, a także jego karta charakterystyki zgodna z wymaganiami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE)REACH [2].

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

Wartość stężenia masowego, odtwarzana przez wzorzec, jest odniesiona do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez stosowanie wagi nieautomatycznej, klasy dokładności I, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy klasy dokładności E₁. Pojemność kolby miarowej natomiast jest wyznaczona metodą wagową z zastosowaniem wagi nieautomatycznej, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy klasy dokładności E₂. W celu zapewnienia spójności pomiarowej do produkcji wzorców są stosowane także roztwory wzorcowe sporządzone z pierwotnych materiałów odniesienia ilości substancji oraz certyfikowane materiały odniesienia posiadające deklaracje zdolności pomiarowych (CMC) w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM).

Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom laboratoriów zajmujących się analizą środowiskową oraz laboratoriów

badawczych GUM rozszerzył ofertę CRM o dwa nowe materiały odniesienia zawierające określone stężenie wielu pierwiastków – wzorce ułamka masowego wybranych pierwiastków: R1 i R5 (Rys. 2.)[3]. Certyfikowany materiał odniesienia R1 jest mieszaniną pierwiastków alkalicznych (Na, K, Mg i Ca), natomiast certyfikowany materiał odniesienia R5 mieszaniną następujących pierwiastków: As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Zawartość każdego z pierwiastków w materiałach R1 i R5 wyrażona jest jako ułamek masowy, równy 100 mg kg⁻¹. Do produkcji materiałów R1 i R5, podobnie jak w przypadku wzorców stężenia masowego, służą metale lub ich sole oraz, jako matryca, wodny roztwór kwasu azotowego(V).

Materiały odniesienia R1 i R5 GUM są charakteryzowane z zastosowaniem dwóch metod: metody grawimetrycznej oraz wysoko precyzyjnej metody ICP-OES (HP-ICP-OES, High Performance ICP-OES).

Dla metody grawimetrycznej ułamek masowy pierwiastka w roztworze sporządzonym z metalu wyznacza się korzystając z następującego wzoru:

gdzie:

$$cor_{ab}^{B/r} = \frac{1 - \frac{\rho}{8000}}{\frac{\rho}{\rho_{B/r}}}$$

m'_B – masa odważki substancji wejściowej zawierającej pierwiastek, kg,

m'_r – masa roztworu, kg,

cor_{ab}^r oraz cor_{ab}^B - współczynnik korygujący wpływ siły wyporu na pomiar masy, odpowiednio metalu oraz roztworu, obliczany ze wzoru:

$$w_B = \frac{m'_B \cdot cor_{ab}^B}{m'_r \cdot cor_{ab}^r}$$

gdzie ρ to gęstość powietrza (kg/m³), $\rho_{B/r}$ to gęstość ważonej substancji, odpowiednio metalu lub roztworu (kg/m³).

Wzór dla obliczenia gęstości powietrza jest przedstawiony poniżej:

$$\rho = \frac{0,348444 \cdot p_{atm} - h \cdot (0,252 \cdot t - 2,0582)}{t + 273,15}$$

Metoda HP-ICP-OES jest oparta na pomiarze stosunku intensywności emisji dla linii spektralnych oznaczanego pierwiastka X do wzorca wewnętrznego (IS). Opisująca metoda została szczegółowo zbadana i jej parametry analityczne zostały oznaczone [4, 5, 6]. Jest ona powszechnie stosowana przez wiodące instytucje metrologiczne takie jak amerykański NIST czy niemiecki PTB. W ww. metodzie stosuje się kalibrację jednopunktową, gdzie punktem odniesienia dla kalibracji jest jeden roztwór – roztwór

wzorca zewnętrznego, o certyfikowanej zawartości oznaczanego pierwiastka. Pierwiastek wzorca wewnętrznego dobiera się tak, aby jego warunki wzbudzenia w plazmie były najbardziej zbliżone do warunków wzbudzenia pierwiastka oznaczanego.

Zawartość pierwiastka, w_x (kg/kg), oblicza się korzystając z następującego wzoru:

$$w_x = \overline{w_{xi}}$$

gdzie:

$$w_{xi} = \frac{R_p \cdot m_z \cdot c_z \cdot m_{ISp}}{R_z \cdot m_p \cdot m_{ISz} \cdot d_z}$$

w_{xi} – średnia wartość ułamka masowego wzorca wyliczona z serii pomiarów,

R_p – stosunek intensywności sygnału pierwiastka oznaczanego (x) do sygnału wzorca wewnętrznego dla badanego roztworu,

m_z – masa dodanego wzorca zewnętrznego, g,

c_z – stężenie masowe wyjściowe wzorca zewnętrznego, pobrane ze świadectwa materiału odniesienia, mg/ml,

m_{ISp} – masa wzorca wewnętrznego w przygotowanym roztworze badanego roztworu, g,

R_z – stosunek intensywności sygnału pierwiastka oznaczanego (x) do sygnału wzorca wewnętrznego dla roztworu wzorca zewnętrznego,

m_p – masa dodanego wzorca badanego, g,

m_{ISz} – masa wzorca wewnętrznego w roztworze wzorca zewnętrznego, g,

d_z – gęstość wzorca zewnętrznego, ze świadectwa materiału odniesienia, g/ml.

Na podstawie wyników uzyskanych metodą grawimetryczną oraz uzyskanych z wykorzystaniem metody HP-ICP-OES, zawartość danego pierwiastka X, wyrażoną jako ułamek masowy, $\overline{w_x}$, oblicza się jako średnią ważoną arytmetyczną korzystając ze wzoru:

gdzie:

$$\overline{w_x} = \frac{w_B \cdot \frac{1}{u_c(w_B)^2} + w_{HP} \cdot \frac{1}{u_c(w_{HP})^2}}{\frac{1}{u_c(w_B)^2} + \frac{1}{u_c(w_{HP})^2}}$$

w_B – ułamek masowy pierwiastka X wyznaczony metodą grawimetryczną,

w_{HP} – ułamek masowy pierwiastka X wyznaczony z wykorzystaniem precyzyjnej procedury HP-ICP-OES,

– waga średniej ważonej, gdzie $u_c(w_B)$ to złożona nośność standardowa ułamka masowego uzyskanego metodą grawimetryczną,

$\frac{1}{u_c(w_{HP})^2}$ – waga średniej ważonej, gdzie $u_c(w_{HP})$ to złożona niepewność standardowa ułamka masowego uzyskanego z wykorzystaniem metody HP-ICP-OES.

W procesie produkcji wzorców stężenia masowego GUM do badań jednorodności i stabilności długo- i krótkoterminowej oraz monitorowania stabilności wykorzystuje się metodę optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) [7, 8].

W celu potwierdzenia zdolności pomiarowych w dziedzinie analiz substancji nieorganicznych GUM uczestniczy w porównaniach międzynarodowych, w tym kluczowych, organizowanych przez Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM).

Literatura

- [1] Plan produkcji PPR1-QM.ICP Roztwory wzorcowe do spektrometrii emisyjnej i absorpcyjnej (roztwory wodne)
- [2] Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/830 zmieniającym rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów REACH
- [3] Plan produkcji PPR2-QM.ICP Wielopierwiastkowe certyfikowane materiały odniesienia 100 mg kg-1
- [4] M.L. Salit, G.C. Turk, Anal. Chem., 1998, 70, 3184-3190
- [5] M.L. Salit, G. C. Turk, A.P. Lindstrom, T.A. Butler, C.M. Beck II, B. Norman, Anal. Chem., 2001, 73, 4821-4829
- [6] M.R. Winchester, T.A. Butler, G.C. Turk, Anal. Chem., 2010, 82, 7675-7683
- [7] PN-EN ISO 17034 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia
- [8] PN-ISO 33405 Materiały odniesienia. Podejścia dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności

JEDNOPIERWIĄSTKOWE ORAZ WIELOPIERWIĄSTKOWE CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA GUM

DANE METROLOGICZNE

Nr GUM	Pierwiastek	Wartość wielkości odtwarzanej	Niepewność rozszerzona	Objętość cm ³	Spójność pomiarowa wartości certyfikowanej (metoda pomiarowa)
Jednopierwiastkowe wzorce stężenia masowego					
10.01	Antymon roztwór wodny HCl	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.02	Arsen roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.03	Bar roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.05	Bor roztwór wodny	1,0000 g/dm ³	0,0024 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.06	Chrom roztwór wodny HCl	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.07	Cyna roztwór wodny HCl	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.08	Cynk roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.12	Glin roztwór wodny HCl	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.14	Kadm roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.15	Kobalt roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.18	Magnez roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.19	Mangan roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.20	Miedź roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna

10.22	Nikiel roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.23	Ołów roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.24	Potas roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.25	Rtęć roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.26	Sód roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.27	Srebro roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.28	Stront roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.30	Wanad roztwór wodny NH ₄ OH	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.31	Wapń roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.32	Wolfram roztwór wodny NH ₄ OH	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
10.33	Żelazo roztwór wodny HNO ₃	1,0000 g/dm ³	0,0023 g/dm ³	15	metoda grawimetryczna
Wielopierwiastkowe wzorce ułamka masowego					
10.34	Sód, Potas, Wapń, Magnez roztwór wodny HNO ₃	0,100 g/kg	0,0005 g/kg	60	metoda grawimetryczna / HP-ICP-OES
10.35	Arsen, Kadm, Chrom, Cynk, Mangan, Miedź, Nikiel, Ołów, Żelazo roztwór wodny HNO ₃	0,100 g/kg	0,0005 g/kg	60	metoda grawimetryczna / HP-ICP-OES

Certyfikowane materiały odniesienia wymienione w powyższej tabeli są roztworami wodnymi. Okres ważności, wynoszący 12 miesięcy od daty wytworzenia, jest podawany w Świadectwie materiału odniesienia.



Rys. 1. Wzorce stężenia masowego jednego pierwiastka.



Rys. 2. Wzorce ułamka masowego pierwiastków, R1 i R5.

Ciekłe wzorce napięcia powierzchniowego (tensjometryczne)

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

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

Warunki odniesienia dla wzorca określa temperatura odniesienia, w której 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, bądź w zakresie temperatury. Wzorce, odtwarzające i przekazujące jednostkę miary napięcia powierzchniowego, stosuje się do sprawdzania przyrządów do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy na granicy faz ciecz-gaz, głównie do wzorcowania tensjometrów.

Do sporządzania wzorców stosuje się substancje stabilne, obojętne chemicznie, nietoksyczne i nie wykazujące higroskopijności. Zakres temperatur, w którym substancja jest w stanie ciekłym, powinien być szerszy od zakresu temperatur określonych dla warunków odniesienia wzorca. Czystość substancji, określona jako ułamek masowy głównego składnika, powinna być nie mniejsza niż 99,5 % i wykluczać zmiany składu chemicznego w trakcie właściwego stosowania wzorca, mogące wynikać np. z różnic lotności pomiędzy głównym składnikiem wzorca a jego zanieczyszczeniami.

Dla wzorców zalecanych przez IUPAC: wody i benzenu, stosuje się metody otrzymywania i liczbowe dane odniesienia podane w zaleceniu IUPAC [2], dla wody również w zaleceniu IAPWS [3]. Metody otrzymywania i właściwości wody stosowanej przy pomiarach środków

powierzchniowo czynnych określa norma ISO 2456:1986 [4]. Wzorcami pierwotnymi/podstawowymi, których napięcie powierzchniowe można wyznaczyć metodą bezwzględną, np. wzniesienia kapilarnego, są ciecze o niskiej lepkości i kącie zwilżania szkła bliskim zeru (np. benzen, izooktan).

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

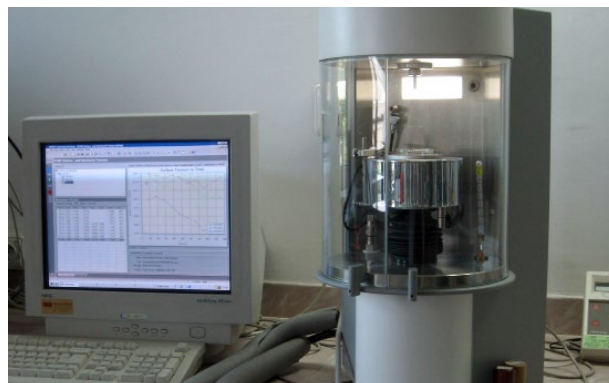


Rys. 1. Wzorce przed wysłaniem do klientów

Wzorzec powinien być stosowany w warunkach odniesienia oraz w sposób zapewniający niezmienność jego składu chemicznego. Wartość napięcia powierzchniowego wzorca powinna zawierać się w granicach zakresu pomiarowego wzorcowanego lub sprawdzanego przyrządu. Jeżeli sprawdzany przyrząd jest stosowany do pomiarów napięcia powierzchniowego określonego rodzaju cieczy, wartość napięcia powierzchniowego wzorca powinna być zbliżona do wartości napięcia powierzchniowego tych cieczy. Gęstość, współczynnik cieplnej rozszerzalności oraz inne parametry fizykochemiczne (np. lotność, higroskopijność, stała dielektryczna) charakteryzujące wzorce oraz badane ciecze, powinny mieć wartości możliwie

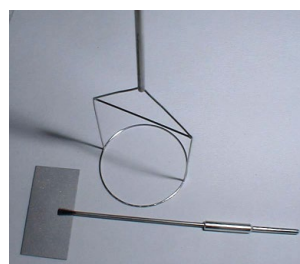
zbliżone do siebie. Wzorzec ciekły powinien być stosowany jednokrotnie, bezpośrednio po otwarciu ampułki.

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

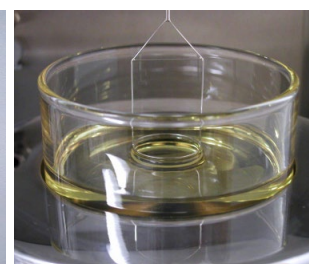


Rys. 2. Tensjometr K100 z pierścieniem platynowym i płytką, firmy Kruss

Jeżeli wzorzec odtwarza wartość w jednej temperaturze odniesienia, wykonuje się odpowiednią ilość pomiarów w tej temperaturze, przyjmując jako wynik średnią arytmetyczną. Jeżeli wzorzec odtwarza wartości w zakresie temperatur odniesienia, to na podstawie wstępnych po-



Rys. 3. Pierścień i płytka



Rys. 4. Pomiar za pomocą pierścienia platynowego

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

Charakterystyka metrologiczna wzorca uwzględnia jego stabilność. Przed wprowadzeniem wzorca do obrotu

(katalogu), pomiary napięcia powierzchniowego powtarza się trzykrotnie w regularnych odstępach czasu w ciągu przewidywanego okresu ważności wzorca. Stabilność wzorca określa się jako liniową funkcję czasu oraz okresu ważności wzorca.

Niepewność odtwarzanych przez wzorzec wartości wyznacza się zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022, 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, informuje się klienta.

Certyfikowane wartości napięcia powierzchniowego wzorców odniesione są do państwowego wzorca jednostki miary masy. Laboratorium Głównego Urzędu Miar zajmujące się pomiarami napięcia powierzchniowego cieczy wytwarza certyfikowane materiały odniesienia od 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 Wąg (BIPM), zawierającej informacje o porównaniach oraz o możliwościach pomiarowych i zakresie usług (CMC) ich uczestników

Literatura

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

TAB. 1. CIEKŁE WZORCE NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO (TENSJOMETRYCZNE)

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

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

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

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

Wstęp

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

Wzorce do analizy instrumentalnej

- Wzorce jednoskładnikowe o certyfikowanej wartości stężenia danego jonu równej 1 g/dm^3 . Wykaz wzorców o numerach 13.03 ÷ 13.32.b zawiera tabela 1.

Wzorce do chromatografii gazowej

Wzorce substancji organicznych o certyfikowanej zawartości głównego składnika powyżej 99 % z przeznaczeniem do chromatografii gazowej. Wzorce do chromatografii gazowej są wykorzystywane jako materiały odniesienia w ilościowej analizie chromatograficznej. Wykaz wzorców o numerach 16.1 ÷ 16.33 zawiera tabela 2.

Wzorce fizykochemicznych właściwości wody

- Wzorce twardości ogólnej wody odpowiadające twardości równej $3,57 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$, $35,7 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$, $10 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$.

- Wzorzec barwy o numerze 20.AF.2a przeznaczony do oznaczeń barwy wody w skali dwuchromianowo-kobaltowej. Wzorzec barwy o numerze 20.AF.2b do oznaczeń barwy wody w skali platynowo-kobaltowej.
- Wzorce mętności wody odpowiadające mętności wyrażonej w nefelometrycznej jednostce zmętnienia NTU: 100 NTU; 200 NTU; 500 NTU; 800 NTU.

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

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

Roztwory wzorcowe NaCl, KCl, CaCl₂ o certyfikowanej wartości stężenia chlorku sodu, chlorku potasu, chlorku wapnia równej 10 mmol/dm^3 lub 20 mmol/dm^3 .

Wykaz wzorców o numerach 21.1 ÷ 21.3 zawiera tabela 4.

Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne)

Wielkością odtwarzaną przez tę grupę materiałów odniesienia jest gęstość wyrażana w kg/m^3 certyfikowana w przedziale temperatur ($15 \div 50$) °C.

Wykaz ciekłych wzorców gęstości o numerach 22.1 ÷ 22.9 zawiera tabela 5.

Ciekłe wzorce refraktometryczne

Wzorce refraktometryczne wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych odtwarzają wielkość fizyczną – współczynnik załamania światła – certyfikowaną w temperaturach (20 i 25) °C.

Wykaz ciekłych wzorców refraktometrycznych o numerach 23.1 ÷ 23.6 zawiera tabela 6.

Wtórne wzorce pH

Wielkością odtwarzaną przez tę grupę materiałów odniesienia jest pH w zakresie od 1,68 do 12,4, w temperaturze 25 °C.

Wykaz wtórnych wzorców pH o numerach 24.1 ÷ 24.8 zawiera tabela 7.

Wtórne wzorce konduktometryczne

Wielkością odtwarzaną przez wtórne wzorce konduktometryczne wytwarzane w OUM w Łodzi jest przewodność elektryczna właściwa w zakresie od 0,015 S/m do 11,5 S/m, w temperaturze 25 °C.

Wykaz wtórnych wzorców konduktometrycznych o numerach 25.1 ÷ 25.6 zawiera tabela 8.

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

Wszystkie wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych certyfikowane materiały odniesienia są zaopatrzone w *Certyfikat materiału odniesienia*, w którym podana jest pełna charakterystyka metrologiczna oraz numer partii, data ważności, sposób użycia oraz warunki przechowywania.



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

Należy podkreślić, że Pracownia Wzorców Chemicznych posiada status producenta materiału odniesienia spełniającego wymagania normy PN-EN ISO 17034, którego akredytowana działalność jest określona w Zakresie Akredytacji nr RM 003.



Fot. 2. Certyfikat akredytacji Nr RM 003

Wzorce do analizy instrumentalnej

Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe

Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe (wzorce jednoskładnikowe) – certyfikowane materiały odniesienia znajdują szerokie zastosowanie w wielu metodach analizy instrumentalnej, a w szczególności w metodach spektrofotometrycznych w zakresie UV i VIS, spektrometrycznych (ICP, ASA), metodach elektrochemicznych (kolumnometria, 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 titranty. Mogą być również wykorzystywane do ustalania miana titrantów.

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

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

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

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

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

Na fotografii 3 przedstawiono stanowisko do miareczkowania potencjometrycznego wykorzystywanego do wykonywania analiz stężenia danego jonu w roztworze wzorcowym za pomocą mianowanego roztworu azotanu srebra AgNO_3 , natomiast fotografia 4 przedstawia stanowisko do analiz spektrofotometrycznych.



Fot. 3. Stanowisko do miareczkowania potencjometrycznego

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



Fot. 4. Stanowisko do analiz spektrofotometrycznych

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

Wartości niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB.1. WZORCE JEDNOSKŁADNIKOWE

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancja wyjściowa	Dane metrologiczne wzorca	
			Wartość stężenia masowego g/dm ³	Niepewność rozszerzona g/dm ³
13.03.a	Azot amonowy (NH ₄ ⁺)	H ₂ O, NH ₄ Cl	1,000	0,005
13.03.b	Azot azotynowy (NO ₂ ⁻)	H ₂ O, NaNO ₂	1,000	0,005
13.03.c	Azot azotanowy (NO ₃ ⁻)	H ₂ O, KNO ₃	1,000	0,005
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	0,005
13.03.f	Azotany (NO ₃ ⁻)	H ₂ O, KNO ₃	1,000	0,005
13.07	Brom (Br)	H ₂ O, KBr	1,000	0,005
13.08.a	Chlor (Cl ⁻)	H ₂ O, NaCl	1,000	0,005
13.09.a	Chrom (Cr ³⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Cr(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	1,000	0,005
13.09.b	Chrom (Cr ⁶⁺)	H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇	1,000	0,005
13.11	Cynk (Zn ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Zn metal	1,000	0,005
13.12	Fluor (F ⁻)	H ₂ O, NaF	1,000	0,005
13.13	Fosforany (PO ₄ ³⁻)	H ₂ O, KH ₂ PO ₄	1,000	0,005
13.14	Glin (Al ³⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	1,000	0,005
13.15	Jod (I ⁻)	H ₂ O, KI	1,000	0,005
13.16	Kadm (Cd ²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Cd metal	1,000	0,005

13.17	Kobalt (Co²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃	1,000	0,005
13.19	Magnez (Mg²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	1,000	0,005
13.20.a	Mangan (Mn²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Mn metal	1,000	0,005
13.20.b	Mangan (Mn²⁺)	1mol/l HCl, Mn metal	1,000	0,005
13.21	Miedź (Cu²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Cu metal	1,000	0,005
13.22	Nikiel (Ni²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Ni metal	1,000	0,005
13.23	Ołów (Pb²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Pb metal	1,000	0,005
13.24	Potas (K⁺)	H ₂ O, KCl	1,000	0,005
13.25	Rtęć (Hg²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1,000	0,005
13.26	Siarczany (SO₄²⁻)	H ₂ O, K ₂ SO ₄	1,000	0,005
13.27	Sód (Na⁺)	H ₂ O, NaCl	1,000	0,005
13.31	Wapń (Ca²⁺)	0,1 mol/l HNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1,000	0,005
13.32.a	Żelazo (Fe²⁺)	0,1 mol HCl, Fe metal	1,000	0,005
13.32.b	Żelazo (Fe³⁺)	0,2 mol/l HNO ₃ , Fe metal	1,000	0,005

Pogrubioną czcionką zaznaczono materiały odniesienia znajdujące się w zakresie akredytacji.

Okresy ważności wzorców są następujące: dla wzorców o numerach 13.03.b; 13.03.e; 13.07; 13.15 ważność wynosi 6 miesięcy, dla pozostałych wzorców ważność wynosi 12 miesięcy od daty produkcji. Do sprzedaży dopuszczane są CRM o terminie ważności nie krótszym niż 75 % deklarowanego.

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

Wzorce do chromatografii gazowej

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

Stosowane 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 chromatografii gazowej (fot. 5).

Wzorce przygotowuje się z substancji organicznych o wysokim stopniu czystości i zawartości głównego składnika powyżej 99 %.

Materiałami przeznaczonymi na wzorce do chromatografii gazowej powinny być substancje stosunkowo lotne o maksymalnej temperaturze wrzenia 400 °C. Wartość wielkości odtwarzanej sprawdzana jest metodą normalizacji wewnętrznej, która polega na wyznaczeniu udziału procentowego wszystkich substancji w próbce. Zawartość głównego składnika określa się jako stosunek powierzchni pików głównego składnika A_1 do sumarycznej powierzchni pików wszystkich składników zgodnie z zależnością (1):

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

gdzie:

P – zawartość głównego składnika (czystość),

A_1 – powierzchnia pików głównego składnika,

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

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



Fot. 5. Stanowisko pomiarowe do chromatografii gazowej

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

Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatopionych) ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności chemicznej (fot. 6).

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



Fot. 6. Wzorce do chromatografii gazowej

Wykaz wzorców do chromatografii gazowej wytwarzanych w OUM w Łodzi podano w tabeli 2.

Podane wartości czystości wzorca są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości czystości dla danych partii materiałów odniesienia podawane są w *Kartach materiałów odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 2. WZORCE DO CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Nr	Materiał odniesienia	Dane metrologiczne wzorca	
		Czystość minimalna, ułamek masowy	Niepewność rozszerzona %
16.1	n – Heksan	99,0	0,2
16.2	n – Heptan	99,0	0,2
16.3	n – oktan	99,0	0,2
16.5	Cykloheksan	99,0	0,2
16.6	n – Dekan	99,0	0,2
16.7	Benzen	99,0	0,2
16.8	Toluen	99,0	0,2
16.9	p – Ksylen	99,0	0,2
16.10	n – Propylobenzen	99,0	0,2
16.11	o – Ksylen	99,0	0,2
16.12	m – Ksylen	99,0	0,2
16.13	Etylobenzen	99,0	0,2
16.14	Izopropylobenzen	99,0	0,2
16.15	1,2,4 – Trójmetylobenzen	99,0	0,2
16.16	Metanol	99,0	0,2
16.17	Izopropanol	99,0	0,2
16.18	1 – Butanol	99,0	0,2
16.28	Chloroform	99,0	0,2
16.30	Octan etylu	99,0	0,2
16.32	Cykloheksanon	99,0	0,2
16.33	Aceton	99,0	0,2

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

Okresy ważności wzorców wynoszą maksymalnie 36 miesięcy.

Wzorce fizykochemicznych właściwości wody

Wzorce fizykochemicznych właściwości wody są stosowane do oceny jakości różnego rodzaju wód i ścieków w monitoringu środowiska. Do tej grupy wzorców należą: wzorce twardości ogólnej wody, wzorce barwy wody oraz wzorce mętności (fot. 7).



Fot. 7. Wzorce fizykochemicznych właściwości wody.

Wzorce twardości ogólnej wody 20.AF.1a ÷ 20.AF.1c (fot. 9) są wodnymi roztworami azotanu wapnia o certyfikowanej wartości stężenia wyrażonego w mmol/dm^3 CaCO_3 lub w niemieckich stopniach twardości $^\circ\text{DH}$. Jeden stopień niemiecki 1°DH odpowiada stężeniu $0,1785 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCO}_3$.

Wzorcowe wodne roztwory twardości ogólnej wody (fot. 8) przygotowuje się przez rozpuszczenie odważki azotanu wapnia czterowodnego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o zawartości głównego składnika min. 99,5 % w 1 dm^3 0,4

mol/dm^3 kwasu azotowego w kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 termostatowanej w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Do sporządzania wzorców 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 została odniesiona do:

- państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez zastosowanie wagi nieautomatycznej, elektronicznej, klasy dokładności I, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy klasy dokładności E2 oraz biurety tłokowej, której pojemność została wyznaczona metodą wagową poprzez zastosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności I;
- wzorca zawartości substancji poprzez miareczkowanie roztworem EDTA mianowanym przy użyciu certyfikowanego materiału odniesienia – cynku metalicznego;
- państwowego wzorca jednostki miary gęstości poprzez zastosowanie wzorcowanego gęstościomierza oscylacyjnego firmy Anton Paar typu DMA 5001.

Wartości niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M:2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$.

Na życzenie klienta może być wykonany wzorzec o wyższym stężeniu.



Fot. 8. Wzorce twardości ogólnej wody

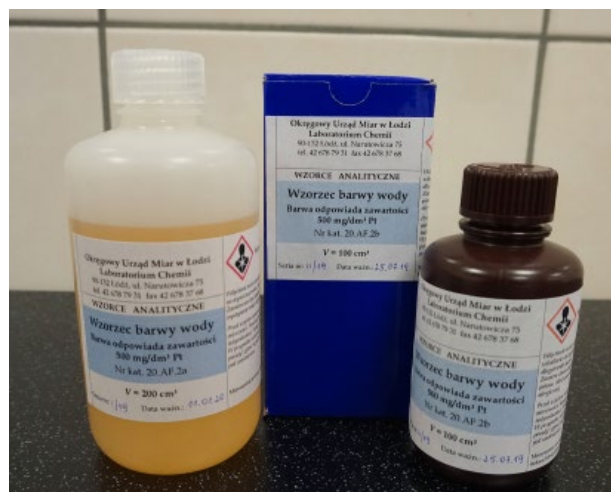
Wzorzec barwy wody 20.AF.2a jest wodnym roztworem dwuchromianu potasu – $K_2Cr_2O_7$ i siarczanu kobaltu (II) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Matrycą wzorca jest kwas siarkowy o stężeniu $0,036 \text{ mol/dm}^3$.

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

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

Roztwory wzorcowe barwy (fot. 9) przygotowuje się w kolbach miarowych termostatowanych w temperaturze $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Wielkością odtwarzaną przez wzorzec jest barwa wody definiowana jako $500 \text{ mg/dm}^3 \text{ Pt}$. Jednostka barwy wyrażona jest w skali platynowo – kobaltowej Hazena. Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02M:2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % (wartość współczynnika rozszerzenia $k = 2$).

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



Fot. 9. Wzorce barwy wody

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

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

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

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

Wartości wielkości odtwarzanej sprawdza się metodą pomiaru bezpośredniego na mętnościomierzu laboratoryjnym TL 2360 firmy HACH, stosując jako wzorce odniesienia certyfikowane materiały wyprodukowane zgodnie z normą EN-PN ISO 17034:2017-03 (fot. 11).



Fot. 10. Stanowisko do pomiaru mętności oraz wzorzec mętności wody

Wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi wzorców fizykochemicznych właściwości wody przedstawia tabela 3.

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

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

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 3. WZORCE FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI WODY

Nr	Materiał odniesienia	Matryca/ substancja wyjściowa	Dane metrologiczne wzorca	
			Wartość wielkości odtwarzanej przez materiał odniesienia	Niepewność rozszerzona
20. AF.1a	Wzorec twardości ogólnej wody	0,04 mol/dm ³ HNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	3,57 mmol/dm ³ CaCO ₃	0,02 mmol/dm ³ CaCO ₃
20. AF.1b	Wzorec twardości ogólnej wody	0,08 mol/dm ³ HNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	35,7 mmol/dm ³ CaCO ₃	0,2 mmol/dm ³ CaCO ₃
20. AF.1c	Wzorec twardości ogólnej wody	0,08 mol/dm ³ HNO ₃ Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	10 mmol/dm ³ CaCO ₃	0,05 mmol/dm ³ CaCO ₃
20.AF.2a	Wzorec 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	Wzorec barwy wody	1,2 mol/dm ³ HCl K ₂ PtCl ₆ CoCl ₂ ·6H ₂ O	500 mg/dm ³ Pt	30 mg/dm ³ Pt
20.AF.3a	Wzorec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	200 NTU	20 NTU
20.AF.3b	Wzorec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	500 NTU	50 NTU
20.AF.3c	Wzorec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	800 NTU	80 NTU
20.AF.3d	Wzorec mętności wody w roztworze wodnym	siarczan hydrazyny N ₂ H ₆ SO ₄ urotropina C ₆ H ₁₂ N ₄ woda dejonizowana	100 NTU	10 NTU

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE o pojemności: 20.AF.1a ÷ 20.AF.1c – 100 ml, 200 ml, 500 ml, 20.AF.2a – 200 ml, 20.AF.2b – 100 ml, 20.AF.3a ÷ 20.AF.3d – 200 ml.

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

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

Roztwory wzorcowe chlorku sodu NaCl, chlorku potasu KCl, chlorku wapnia CaCl₂ – certyfikowane materiały odniesienia (fot. 11) są przeznaczone do wykonywania analiz zawartości jonów w roztworach wodnych badanych próbek metodami analizy instrumentalnej, podobnie jak roztwory wzorcowe jednoskładnikowe.

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

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



Fot. 11. 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 miarowych 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 została odniesiona do:

- państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez zastosowanie wagi nieautomatycznej, elektronicznej, klasy dokładności I, wzorcowanej za pomocą wzorców jednostki masy klasy dokładności E2 oraz biurety tłokowej, której pojemność została wyznaczona metodą wagową poprzez zastosowanie wagi nieautomatycznej klasy dokładności I;
- państwowego wzorca jednostki miary ilości substancji poprzez miareczkowanie roztworem AgNO₃, mianowanym przy użyciu pierwotnego certyfikowanego materiału odniesienia ilości substancji;
- państwowego wzorca jednostki miary gęstości poprzez zastosowanie wzorcowanego gęstościomierza oscylacyjnego firmy Anton Paar typu DMA 5001.

W tabeli 4 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 partii materiałów odniesienia podawane są w *Certyfikatach materiału odniesienia*.

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 4. ROZTWORY WZORCOWE NaCl, KCl, CaCl₂

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

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

Maksymalne okresy ważności wzorców wynoszą: 12 miesięcy.

Ciekłe wzorce gęstości (densymetryczne)

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

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

Wzorce gęstości przygotowuje się z substancji organicznych o wysokim stopniu czystości, niskiej higroskopijności oraz możliwie wysokiej obojętności chemicznej. Cieczami przeznaczonymi do sporządzania wzorców gęstości są węglowodory alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne i ich pochodne. Gęstość cieczy zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Pomiary gęstości przeprowadzane są na stanowisku pomiarowym do gęstości (fot. 12) w zakresie temperatur od 15°C do 50°C . Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatopionych) ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej (fot. 13).



Fot.12. Stanowisko do pomiaru gęstości

Wartość gęstości odniesiona jest do państwowego wzorca jednostki miary gęstości poprzez zastosowanie gęstościomierza oscylacyjnego firmy Anton Paar typu DMA 5001 wzorcowanego w Głównym Urzędzie Miar w Warszawie.



Fot. 13. Ciekłe wzorce gęstości wytwarzane w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi

Wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi ciekłych wzorców gęstości podano w tabeli 5.

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

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 5. CIEKŁE WZORCE GĘSTOŚCI (DENSOMETRYCZNE)

Nr	Materiał odniesienia	Dane metrologiczne wzorca	
		Wartość gęstości w 20°C kg/m ³	Niepewność rozszerzona kg/m ³
22.1	n-Heksan	660	0,05
22.2	n-Heptan	684	0,05
22.3	n-Oktan	703	0,05
22.4	n-Nonan	718	0,05
22.5	Metylocykloheksan	770	0,05
22.6	Cykloheksan	778	0,05
22.7	Toluen	867	0,05
22.8	Chlorobenzen	1106	0,05
22.9	2,4-Dichlorotoluen	1249	0,05

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

Okresy ważności wzorców wynoszą maksymalnie 12 miesięcy.

Ciekłe wzorce refraktometryczne

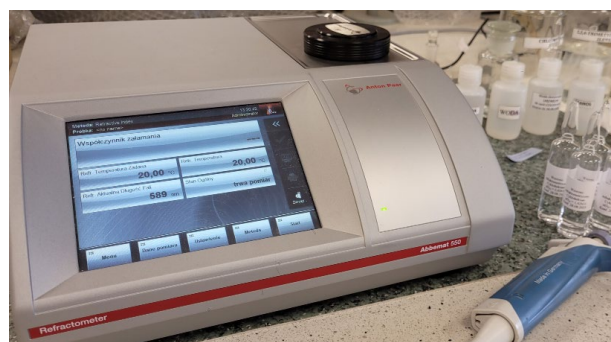
Ciekłe wzorce refraktometryczne wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi są wzorcami wtórnymi.

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

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

Wartości współczynnika załamania światła ciekłych wzorców refraktometrycznych wyznaczone są na stanowisku pomiarowym (fot. 14) poprzez bezpośredni pomiar na refraktometrze typu Abbemat 550 przy długości fali $\lambda = 589,3$ nm, w temperaturach 20 °C, 25 °C. Spójność pomiarowa jest zachowana poprzez wzorcowanie refraktometru Abbemat 550 wzorcami GUM mającymi

odniesienie do państwowego wzorca jednostki miary współczynnika załamania światła.



Fot. 14. Stanowisko do pomiaru współczynnika załamania światła

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

Wzorce konfekcjonuje się w zamkniętych (zatopionych) ampulkach wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej (fot. 15).



Fot. 15. Ciekłe wzorce refraktometryczne wytwarzane w Okręgowym Urzędzie Miar w Łodzi

Wykaz wytwarzanych w OUM w Łodzi ciekłych wzorców refraktometrycznych podano w tabeli 6.

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

Wartość niepewności rozszerzonej obliczono zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M: 2022 przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.

TAB. 6. CIEKŁE WZORCE GĘSTOŚCI REFRAKTOMETRYCZNE

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

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

Okresy ważności wzorców wynoszą maksymalnie 12 miesięcy.

Wzorce pH – wtórne

Wtórne wzorce pH są przeznaczone do wzorcowania układów pomiarowych pH, takich jak elektrody pehametryczne czy pehametry wraz z elektrodami pehametrycznymi.

Do sporządzania wzorców pH 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 wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych Laboratorium Chemii OUM w Łodzi (tab. 7) są wzorcowane w odniesieniu do wzorców pierwotnych pH. W ten sposób zapewniona jest spójność pomiarowa z jednostką miary pH.

Stosowana metoda charakteryzowania tego typu materiałów odniesienia polega na wyznaczeniu wartości pH wzorca wtórnego za pomocą ogniwa zawierającego elektrodę szklaną.

W pierwszym etapie wykonuje się kalibrację pehametru wraz z ogniwem zawierającym elektrodę szklaną za pomocą pierwotnych wzorców pH (kalibracja dwupunktowa lub wielopunktowa), a następnie przeprowadzane są pomiary wartości pH wzorca wtórnego. Na fotografii 16 przedstawiono stanowisko pomiarowe do wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną w OUM Łódź.



Fot.16. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania wtórnych materiałów odniesienia pH za pomocą ogniwa z elektrodą szklaną w Pracowni Wzorców Chemicznych OUM w Łodzi.

Podane w tabeli 7 wartości pH są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości pH dla danych partii materiałów odniesienia oraz okresy ważności są podawane w *Certyfikatach materiału odniesienia*.

TAB. 7. WTÓRNE WZORCE pH

Nr	Materiał odniesienia	Wartość pH w temperaturze 25°C	Niepewność rozszerzona
24.1	Szczawianowy roztwór dihydratu diszczawianu potasu $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,68	0,01
24.2	Ftalanowy roztwór wodoroftalanu potasu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	4,01	0,01
24.3	Fosforanowy(1:1) roztwór diwodorofosforanu (V) potasu KH_2PO_4 i wodorofosforanu (V) disodu Na_2HPO_4	6,86	0,01
24.4	Fosforanowy(1:1,37) roztwór diwodorofosforanu (V) potasu KH_2PO_4 i wodorofosforanu (V) disodu Na_2HPO_4	7,00	0,01
24.5	Fosforanowy(1:3,5) roztwór diwodorofosforanu (V) potasu KH_2PO_4 i wodorofosforanu (V) disodu Na_2HPO_4	7,41	0,01
24.6	Boraksowy roztwór dekahydratu tetraboranu sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,18	0,02
24.7	Węglanowy roztwór węglanu(IV) disodu Na_2CO_3 i wodorowęglanu (IV) sodu NaHCO_3	10,01	0,02
24.8	Wapniowy nasycony w temperaturze 25°C roztwór wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,4	0,1

Maksymalny okres ważności wtórnych materiałów odniesienia pH o numerach 24.1-24.5 wynosi 12 miesięcy, natomiast wzorców o numerach 24.6-24.8 – 6 miesięcy.

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE w ilościach 100 ml i 250 ml.

Wzorce konduktometryczne – wtórne

Wtórne konduktometryczne materiały odniesienia przeznaczone są do wzorcowania układów do pomiarów konduktometrycznych (czujniki konduktometryczne, konduktometry wraz z czujnikami konduktometrycznymi), a także mogą służyć jako roztwory kontrolne w pomiarach przewodności elektrycznej właściwej.

Wielkością odtwarzaną przez wtórne wzorce konduktometryczne wytwarzane w OUM w Łodzi jest przewodność elektryczna właściwa w zakresie od 0,015 S/m do 11,5 S/m, w temperaturze 25 °C. Niepewności rozszerzone względne ($k = 2$) wzorców wtórnych w temperaturze 25 °C, przy uwzględnieniu niepewności wzorcowania, niepewności wynikającej ze stabilności wzorców i ich jednorodności oraz efektu rozpuszczania CO₂, wynoszą od 0,1 % do 0,3 %.

Do sporządzenia roztworów - wtórnych wzorców konduktometrycznych, używany jest KCl o czystości nie mniejszej niż 99,9 % oraz woda o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm w temperaturze 25 °C.

Określenie wartości przewodności elektrycznej właściwej wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia κ (S/m), jest oparte na wyznaczeniu rezystancji elektrolitu przy zastosowaniu wzorcowanych w Głównym Urzędzie Miar naczyń konduktometrycznych typu Jonesa. Wartość rezystancji elektrolitu, R (Ω), jest wyznaczana z pomiarów impedancji badanego układu w funkcji częstotliwości prądu przemiennego. Stała naczynia konduktometrycznego, K (1/m), konieczna do wyznaczenia przewodności elektrycznej właściwej elektrolitu, jest wyznaczana podczas jego

wzorcowania za pomocą pomiarów rezystancji pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia, odtwarzających określone wartości przewodności elektrycznej właściwej.

Na fotografii 17 przedstawiono stanowisko pomiarowe służące do wyznaczania wartości odtwarzanych przez wtórne wzorce konduktometryczne wytwarzane w OUM w Łodzi.

Okres ważności konduktometrycznych materiałów odniesienia wynosi 12 miesięcy.



Fot. 17. Stanowisko pomiarowe służące do wyznaczania wartości odtwarzanych przez wtórne wzorce konduktometryczne wytwarzane w OUM w Łodzi.

Podane w tabeli 8 wartości przewodności elektrycznej właściwej są wartościami nominalnymi. Odtwarzane wartości κ dla danych partii materiałów odniesienia są podawane w *Certyfikatach materiału odniesienia*.

TAB. 8. WTÓRNE KONDUKTOMETRYCZNE MATERIAŁY ODNIESIENIA

Nr	Materiał odniesienia	Wartość przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze 25°C (S/m)	Niepewność rozszerzona względna (%)
25.1	1D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,95 mol/kg roztworu)	11,13	0,1
25.2	0,1D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,1 mol/kg roztworu)	1,28	0,1
25.3	0,01D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,01 mol/kg roztworu)	0,141	0,1
25.4	0,001D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,001 mol/kg roztworu)	0,015	0,3
25.5	0,005D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,005 mol/kg roztworu)	0,072	0,2
25.6	0,002D roztwór wodny chlorku potasu (ok. 0,002 mol/kg roztworu)	0,029	0,2

Maksymalne okresy ważności wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia wynoszą 12 miesięcy.

Wzorce rozprowadzane są w buteleczkach polietylenowych HDPE w ilościach 100 ml i 250 ml.



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