

Joanna DUMAŃSKA, Władysław KOZŁOWSKI
Główny Urząd Miar
Laboratorium Chemii

CHEMICZNE WZORCE POMIAROWE GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR

W artykule opisano działalność Laboratorium Chemii Głównego Urzędu Miar w dziedzinie „Metrologia w Chemii”, która ma na celu zapewnienie spójności wyników analiz chemicznych z jednostkami SI za pomocą stanowisk pomiarowych (m.in. wzorców państwowych) służących do odtwarzania i przekazywania jednostek miar w dziedzinie pomiarów pH, przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów, zawartości substancji nieorganicznych oraz zawartości składników w mieszaninach gazowych.

Słowa kluczowe: liczność materii, pH, przewodność elektryczna właściwa, certyfikowane materiały odniesienia CRMs

MEASUREMENT STANDARDS FOR CHEMICAL METROLOGY OF CENTRAL OFFICE OF MEASURES

In the paper the activity of the Laboratory of Chemistry in the area of the measurement standards for chemical metrology was described. The objectives of the activity is to provide traceability of the chemical measurement results to the SI using measuring systems (e.g. national measurement standards) for pH, electrolytic conductivity, amount of substance content and gas mixture content.

Keywords: amount of substance, pH, electrolytic conductivity, certified reference materials CRMs

1. WSTĘP

Pomiary chemiczne odnoszą się do prawie każdego aspektu naszego życia, m. in. do warunków środowiskowych w jakich żyjemy (jakość powietrza jakim oddychamy, woda jaką pijemy, żywność jaką spożywamy), zdrowia, bezpieczeństwa. W przemyśle pomiary chemiczne są stosowane zarówno do kontroli procesów technologicznych jak i oceny jakości produktów. Wyniki pomiarów chemicznych są podstawą decyzji w ochronie środowiska i zdrowia, handlu, wymiarze sprawiedliwości i sporcie.

Jakość pomiarów chemicznych ma więc istotną rolę dla funkcjonowania współczesnej gospodarki, jej rozwoju (np. zaawansowane technologie) i dla społeczeństwa. Zapewnienie jakości wyników analiz chemicznych wymaga m.in. zastosowania właściwej procedury pomiarowej potwierdzonej w procesie walidacji, zapewnienia spójności pomiarowej z jednostkami układu SI, oszacowania niepewności wyników pomiarów.

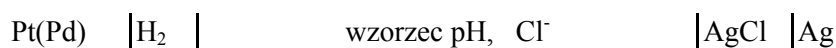
Wspomaganie „Metrologii w Chemii” przez Narodowe Instytuty Metrologiczne (NMIs), w tym GUM, reprezentujące najwyższy krajowy/światowy poziom metrologiczny, polega przede wszystkim na realizacji i utrzymywaniu państwowych wzorców pomiarowych o międzynarodowej równoważności, przekazywaniu jednostek miar, rozwijaniu podstawowych metod pomiarów, opracowywaniu certyfikowanych materiałów odniesienia (CRMs) o najwyższej jakości metrologicznej. W Głównym Urzędzie Miar „Metrologia w Chemii” jest aktualnie realizowana w Laboratorium Chemii w dziedzinie pomiarów pH, przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów, zawartości substancji nieorganicznych w roztworach wodnych oraz zawartości składników w mieszaninach gazowych.

2. PAŃSTWOWY WZORZEC JEDNOSTKI MIARY pH I PIERWOTNE CRMs pH

Państwowy wzorzec jednostki miary pH jest stanowiskiem pomiarowym służącym do odtwarzania jednostki miary pH w roztworach wodnych w zakresie od 1 do 13 i do jej przekazywania. Stanowisko wzorca składa się z zestawu termostatyzowanych ogniw wodorowo-chlorosrebrowych, przyrządów do pomiaru siły elektromotorycznej, temperatury i ciśnienia. Wartość pH jest zdefiniowana jako:

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

gdzie: a_{H^+} – względna aktywność jonów wodorowych w roztworze zawierającym m_{H^+} jonów wodorowych (mol/kg rozpuszczalnika), m_{H^+} – molalność jonów wodorowych (mol/kg rozpuszczalnika), γ_{H^+} – molalny współczynnik aktywności jonów wodorowych, m_0 – molalność standardowa (1 mol/kg rozpuszczalnika) [1]. Wyznaczenie wartości pH opiera się na pomiarach siły elektromotorycznej ogniw wodorowo-chlorosrebrowych, bez przenoszenia jonów (ogniwa Harneda) zawierających wzorzec pH z dodatkami niewielkiej ilości jonów chlorowych m_{Cl^-} (od 0,005 mol/kg do 0,02 mol/kg) [1]:



Procedura wyznaczenia wartości pH pierwotnych CRMs składa się z kilku etapów: wyznaczenia wartości potencjałów standardowych elektrod chlorosrebrowych E^0 , wyznaczenia 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^-} , ekstrapolacji wartości funkcji kwasowości do zawartości jonów chlorkowych równej zero $p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0$ oraz obliczenia wartości pH wzorca pierwotnego z następującej zależności:

$$\text{pH(PRM)} = p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0 + \log \gamma_{\text{Cl}^-}, \quad (2)$$

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 $I \leq 0,1$ m/kg; A – stała zależna od temperatury) [2].

Na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary pH są wykonywane wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia pH w zakresie pH od 1 do 11, w zakresie temperatur od 5 °C do 50 °C. Pierwotne wzorce pH służą do przekazywania jednostki miary do wtórnych wzorców pH oraz do układów pomiarowych pH. Niepewności rozszerzone (przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k=2$) wzorcowania wzorców pierwotnych pH w temperaturze 25 °C w GUM zawierają się w granicach od 0,002 do 0,007 i są podane w deklaracjach zdolności pomiarowych (CMCs), znajdujących się w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM). W bazie KCDB BIPM znajdują się także opracowane w GUM pierwotne CRMs pH przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1

Pierwotne CRMs pH

Nr GUM	Typ wzorca	Wartość nominalna pH w temperaturze 25 °C	Niepewność rozszerzona
3.1	Szczawianowy	1,68	0,007
3.3	Cytrynianowy	3,78	0,003
3.4	Ftalanowy	4,01	0,003
3.5	Fosforanowy (1:1)	6,86	0,003
3.27	Fosforanowy (1:1,37)	7,00	0,003
3.6	Fosforanowy (1:3,5)	7,41	0,003
3.7	Boraksowy	9,18	0,005
3.8	Węglanowy	10,01	0,005

3. PAŃSTWOWY WZORZEC JEDNOSTKI MIARY PRZEWODNOŚCI ELEKTRYCZNEJ WŁAŚCIWEJ ELEKTROLITÓW I PIERWOTNE KONDUKTOMETRYCZNE CRMs

Państwowy wzorzec jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów jest stanowiskiem pomiarowym złożonym z termostatyзованego zwymiarowanego geometrycznie dwuelektrodowego tłokowego naczynia konduktometrycznego, z układu do precyzyjnego ustawienia położenia elektrody tłokowej oraz do automatycznego pomiaru zmian odległości pomiędzy elektrodami, mostka RLC do pomiaru impedancji, przyrządów do precyzyjnego pomiaru temperatury oraz z pierwotnych materiałów odniesienia służących do odtwarzania wartości wielkości przewodności elektrycznej właściwej. Wzorzec zapewnia spójność z jednostkami SI: S i m.

Metoda wyznaczenia wartości przewodności elektrycznej właściwej (metoda podstawowa) polega na wyznaczeniu rezystancji elektrolitu w zwymiarowanym geometrycznie tłokowym naczyniu konduktometrycznym [3]. Wartość rezystancji elektrolitu jest wyznaczana z pomiarów impedancji w funkcji częstotliwości prądu przemiennego dla dwóch położenia ruchomej elektrody tłokowej. Stała naczynia konduktometrycznego, konieczna do wyznaczenia przewodności elektrycznej właściwej elektrolitu, jest obliczana z wartości średnicy wewnętrznej naczynia oraz zmiany położenia elektrody tłokowej. Wartość przewodności elektrycznej właściwej jest obliczana według wzoru:

$$\kappa = \frac{K}{(R_u - R_l)} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_r)} = \frac{4 \cdot (l_1 - l_u)}{(R_u - R_l) \cdot \pi \cdot D^2} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_r)}, \quad (3)$$

gdzie: κ – przewodność elektryczna właściwa roztworu elektrolitu, K – stała naczynia, R_u – rezystancja elektrolitu (elektroda tłokowa w pozycji górnej), R_l – rezystancja elektrolitu (elektroda tłokowa w pozycji dolnej), D – wewnętrzna średnica naczynia konduktometrycznego, l_u – położenie elektrody w pozycji górnej, l_l – położenie elektrody w pozycji dolnej, t – temperatura podczas pomiaru, t_r – temperatura odniesienia, α – współczynnik temperaturowy.

Pierwotne wzorce konduktometryczne są przeznaczone do przekazywania jednostki miary do wtórnych konduktometrycznych CRMs oraz do konduktometrycznych układów pomiarowych.

Obecnie GUM posiada dwa wpisy CMCs w bazie KCDB dotyczące zdolności pomiarów przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą wtórną oraz wtórnych konduktometrycznych CRMs. W najbliższym czasie planuje się zgłoszenie przez GUM deklaracji CMCs obejmujących zdolności pomiarowe w dziedzinie konduktometrii (metoda podstawowa) oraz pierwotne konduktometryczne CRMs, opracowane w GUM [4], zebrane w Tabeli 2.

Tabela 2

Pierwotne konduktometryczne CRMs

Nr GUM	Wartość nominalna przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze 25 °C	Niepewność rozszerzona %
5.01	0,01	0,11
5.02	0,1	0,07
5.03	1	0,07
5.04	10	0,09

4. WZORZEC JEDNOSTKI MIARY LICZNOŚCI MATERII I PIERWOTNE CRMs LICZNOŚCI MATERII

Wzorzec pomiarowy jednostki miary licznosci materii sklada sie z ukladu do precyzyjnych analiz kulometrycznych oraz ze stanowiska do analiz jonowych sladow zanieczyszczen w badanej substancji chemicznej metoda chromatografii jonowej. Uznanie tego wzorca za wzorzec panstwowy zaplanowano na rok 2018.

Wzorzec jednostki miary licznosci materii pozwala na odtwarzanie jednostki miary licznosci materii (mol – jednostka podstawowa ukladu SI) metoda podstawowa poprzez zastosowanie precyzyjnej stalopradowej metody kulometrycznej z potencjometryczna lub amperometryczna detekcja punktu koncowego miareczkowania substancji chemicznej o wysokiej czystosci. Odtwarzanie jednostki miary licznosci materii jest realizowane za pomoca jednostki miary natężenia prądu (ampera), jednostki miary czasu (sekundy), jednostki miary masy (kilograma) i stalej Faradaya zgodnie z nastepujacym rownaniem:

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (4)$$

gdzie: n – ilosc oznaczanej substancji (mol), Q – ilosc ladunku elektrycznego (C), I – natężenie prądu elektrycznego (A), t – czas elektrolizy (s), z – wartosciowosc jonu, F – stala Faradaya (C/mol).

Rozpoczeto realizacje projektu majacego na celu opracowanie nowych pierwotnych CRMs substancji o bardzo wysokiej czystosci sluzacych do kalibracji ukladow pomiarowych stosowanych do analiz chemicznych, przede wszystkim wykorzystujacych reakcje alkacymetryczne, kompleksometryczne, redoksymetryczne i straceniowe.

Dotychczas opracowano wzorzec pierwotny chlorek potasu (wzorzec dla m.in. analiz straceniowych), a takze zgloszono deklaracje CMC do KCDB BIPM. Drugi wzorzec pierwotny, wodoroftalan potasu (wzorzec dla analiz alkacymetrycznych), znajduje sie w fazie opracowania.

Tabela 3

Pierwotne CRMs licznosci materii (substancje chemiczne o wysokiej czystosci)

Nr GUM	Typ wzorca	Nominalna zawartosc związku chemicznego	Niepewność rozszerzona %
0.1	Chlorek potasu	Od 13,387 mol/kg do 13,414 mol/kg (od 99,8% do 100 %)	0,013
0.2	Wodoroftalan potasu	w opracowaniu	

5. WZORZEC JEDNOSTKI MIARY ZAWARTOŚCI SKŁADNIKA W MIESZANINIE GAZOWEJ

Wzorzec jednostki miary zawartości składnika w mieszaninie gazowej składa się ze stanowiska do wytwarzania gazowych wzorców odniesienia metodą grawimetryczną oraz ze stanowiska do wzorcowania gazowych materiałów odniesienia metodą chromatograficzną oraz z zastosowaniem analizatorów gazów. Na stanowisku do wytwarzania gazowych wzorców odniesienia są sporządzane mieszaniny gazowe zawierające ditlenek węgla, tlenek węgla, tlenek azotu, ditlenek azotu, ditlenek siarki, metan, etan, eten, propan, butan, pentan, heksan, etanol, wodór, tlen w azocie lub powietrzu syntetycznym.

Zawartości składników we wzorcowanych mieszaninach gazowych zawierają się w zakresie od 0,0000001 mol/mol do 0,98 mol/mol. Względne niepewności rozszerzone (przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k=2$) wzorcowania pierwotnych gazowych materiałów odniesienia wynoszą $\geq 0,4$ % i są podane w deklaracjach zdolności pomiarowych (CMCs), znajdujących się w bazie porównań kluczowych (KCDB) Międzynarodowego Biura Miar (BIPM).

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, Report on the standardization of pH and related terminology, Pure Appl. Chem., 1, 163 (1960).
3. J. Dumańska, I. Grzybowska, Pomiarzy przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową, Metrologia i Probiernictwo, GUM, nr 2(6) (2011)
4. J. Dumańska, A. Pietrzak, W. Kozłowski, Nowe pierwotne konduktometryczne materiały odniesienia GUM – wytwarzanie i certyfikacja, Metrologia i Probiernictwo, GUM, nr 2(13) (2016)