

## Nowe pierwotne konduktometryczne materiały odniesienia GUM – wytwarzanie i certyfikacja

### New primary reference materials of electrolytic conductivity – preparation and certification

Joanna Dumańska, Anna Pietrzak, Władysław Kozłowski (Zakład Fizykochemii, GUM)

W artykule opisano metody wytwarzania i certyfikacji opracowanych w Laboratorium Elektrochemii nowych pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia (CRMs). Certyfikację obejmującą wzorcowanie RMs metodą podstawową, badania jednorodności oraz stabilności krótko- i długoterminowej wykonywano zgodnie z przewodnikami ISO Guide 34 i ISO Guide 35 oraz normą PN-EN ISO/IEC 17025. Nowe pierwotne konduktometryczne CRMs odtwarzają następujące wartości przewodności elektrycznej właściwej: 0,01 S/m, 0,1 S/m, 1 S/m i 10 S/m (wartości nominalne) i stanowią źródło spójności dla wtórnych konduktometrycznych CRMs stosowanych w pomiarach rutynowych. Konduktometryczne CRMs są stosowane do wzorcowania przyrządów pomiarowych (czujniki konduktometryczne, konduktometry) w celu zapewnienia spójności wyników pomiarów (z jednostkami układu SI – S i m) oraz ich porównywalności.

Methods of preparation and certification of new primary electrolytic conductivity certified reference materials (CRMs), developed in Laboratory of Electrochemistry, are presented. Certification consisting of calibration of RMs by primary method, homogeneity, short-term and long-term stability studies were performed in accordance with ISO Guide 34, ISO Guide 35 and PN-EN ISO/IEC 17025. New primary electrolytic conductivity CRMs reproduce the following values of electrolytic conductivity: 0,01 S/m, 0,1 S/m, 1 S/m and 10 S/m (nominal values) and are the source of traceability for secondary CRMs. Electrolytic conductivity CRMs are used for calibration of measurement devices (conductivity cells and conductivity meters) to ensure the traceability of measurement results (to the SI units – S and m) and their comparability.

#### Wstęp

Pomiary przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów (pomiary konduktometryczne), miary zawartości jonów w roztworach, są stosowane w wielu dziedzinach. W ochronie zdrowia i środowiska pomiary konduktometryczne służą m.in. do oceny stanu czystości odprowadzanych ścieków, wód powierzchniowych (rzek i jezior) oraz wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. W laboratoriach medycznych pomiary konduktometryczne są wykorzystywane m.in. do monitorowania dializ, a w przemyśle (np. farmaceutycznym, chemicznym, spożywczym, kosmetycznym, energetycznym) mają zastosowanie zarówno w kontroli procesów technologicznych, jak i w ocenie jakości produktów.

Zapewnienie spójności wyników pomiarów konduktometrycznych z jednostkami Międzynarodowego Układu Jednostek SI (S i m), oraz ich porównywalności jest realizowane poprzez użycie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRMs) do wzorcowania układów pomiarowych (czujników konduktometrycznych i konduktometrów).

Do niedawna w Laboratorium Elektrochemii Zakładu Fizykochemii GUM były wytwarzane i certyfikowane wyłącznie wtórne wzorce konduktometryczne, których spójność z układem SI była zapewniona poprzez zastosowanie pierwotnych CRMs duńskiego instytutu metrologicznego (DFM). Wzorce wtórne GUM, typu D (demal), odtwarzały wartości przewodności elektrycznej właściwej od ok.  $0,015 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  do ok.  $11,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Po wdrożeniu

w Laboratorium Elektrochemii metody podstawowej (absolutnej) pomiaru przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów opracowano procedury wytwarzania i certyfikacji pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia. Wzorce te, o nominalnych wartościach 0,01 S/m, 0,1 S/m, 1 S/m i 10 S/m, stanowią nie tylko nową ofertę GUM pierwotnych konduktometrycznych CRMs, lecz również są źródłem spójności dla wtórnych CRMs.

W artykule przedstawiono wyniki prac nad nowymi pierwotnymi materiałami odniesienia, obejmujące ich wytworzenie i wzorcowanie oraz badania jednorodności, stabilności krótko- oraz długoterminowej zgodnie z przewodnikami ISO 34 [1] i ISO 35 [2], normą PN-EN ISO/IEC 17025 [3] oraz Przewodnikiem wyrażania niepewności pomiaru [4].

### Wytworzenie i wzorcowanie pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia

Do sporządzenia roztworów wzorców używano chlorku potasu, KCl 99,999 Suprapure® firmy Merck o czystości 99,999 %, wysuszonego w temperaturze 500 °C. Rozpuszczano go w ultraczystej wodzie, otrzymywanej w systemie do oczyszczania wody Milli-Q metodą odwróconej osmozy i dejonizacji (tabela 1). Przewodność elektryczna właściwa wody w stanie równowagi z powietrzem nie przekraczała  $1,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . W celu rozpuszczenia chlorku potasu i ujednorodnienia roztwory były mieszane za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej.

Tabela 1. Skład pierwotnych CRMs

Nominalna przewodność elektryczna właściwa $\kappa_{\text{nom}}$ ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Molalność ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
0,01	$6,72\cdot 10^{-4}$
0,1	$7,04\cdot 10^{-3}$
1	$7,65\cdot 10^{-2}$
10	$8,55\cdot 10^{-1}$

Wyznaczenie wartości przewodności elektrycznej właściwej materiału odniesienia i jej niepewności oraz badania jednorodności sporządzonych roztworów wzorców, ich stabilności krótko- i długoterminowej, wykonano w Laboratorium Elektrochemii na stanowisku pomiarowym odtwarzającym jednostkę miary

przewodności elektrycznej właściwej 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 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  $\kappa$  jest obliczana ze wzoru:

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

gdzie:

$K$  – stała naczynia,

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

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

$D$  – wewnętrzna średnica naczynia konduktometrycznego,

$l_u$  – położenie elektrody w pozycji górnej,

$l_l$  – położenie elektrody w pozycji dolnej,

$t$  – temperatura podczas pomiaru,

$t_r$  – temperatura odniesienia,

$\alpha$  – współczynnik temperaturowy.

W tabeli 2. podano wyniki wzorcowania badanych roztworów konduktometrycznych odtwarzających jednostkę miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów.

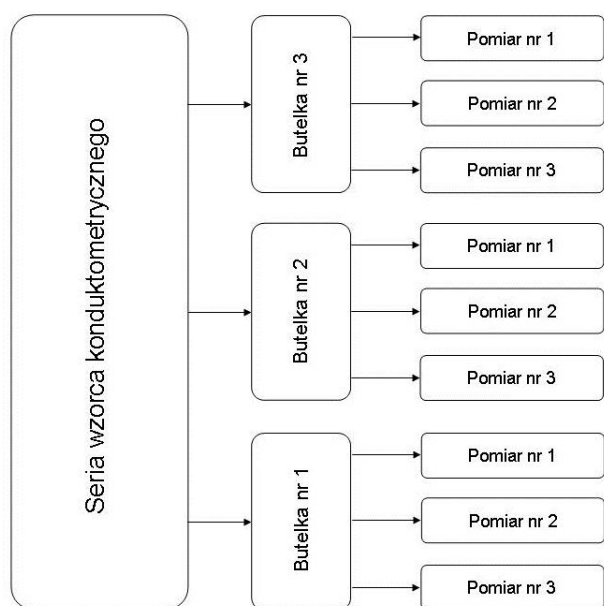
Tabela 2. Wyniki wzorcowania pierwotnych CRMs

Nominalna przewodność elektryczna właściwa $\kappa_{\text{nom}}$ ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$U$ ( $k=2$ ) ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )
0,01	0,0100000	0,0000070
0,1	0,099982	0,000046
1	0,99987	0,00035
10	10,0227	0,0077

## Badania jednorodności, stabilności krótko- i długoterminowej konduktometrycznych materiałów odniesienia

### Badania jednorodności konduktometrycznych materiałów odniesienia

Wytworzona seria każdego wzorca konduktometrycznego była mieszana 10 godzin na wytrząsarce laboratoryjnej. Po tym czasie badany roztwór przelewano do butelek, spośród których wybrano losowo 3 butelki (oznaczone numerami od 1 do 3). Badania jednorodności przeprowadzono według schematu przedstawionego na rys. 1.



Rys. 1. Schemat badania jednorodności pierwotnych CRMs

Do oszacowania jednorodności wzorców konduktometrycznych zastosowano arkusz kalkulacyjny Excel, w którym przeprowadzono analizę wariancji (ANOVA), a wyniki  $F$ -testu zebrano w tabeli 3.  $F$ -test wykazał, że niejednorodność roztworów wzorców jest statystycznie nieistotna ( $F < F_{crit}$ , wartości krytycznej  $F$  dla założonego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ ). Zatem przyjęto, że niepewność pochodząca od niejednorodności roztworu wzorca konduktometrycznego jest zanedbywanie mała [5, 6].

### Badania stabilności krótkoterminowej konduktometrycznych materiałów odniesienia

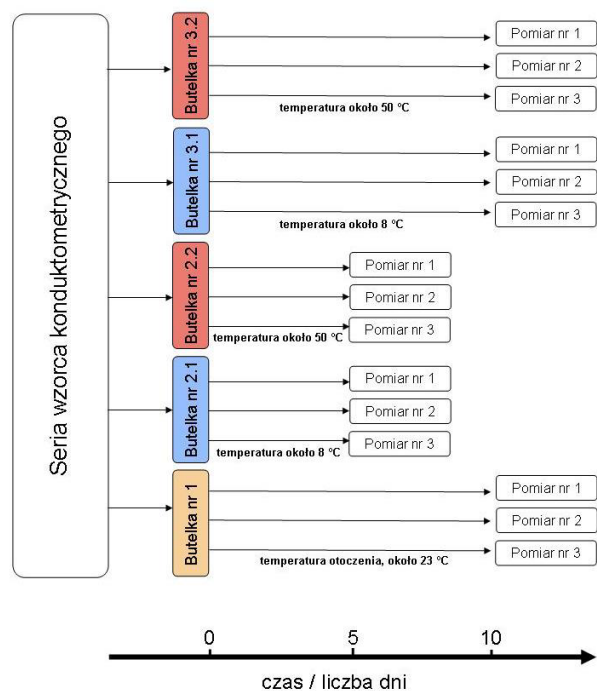
Badania stabilności krótkoterminowej miały na celu sprawdzenie, czy parametry metrologiczne wzorców ulegają zmianom w warunkach transportu. Badania przeprowadzono według schematu przedstawionego na rys. 2.

Roztworami wzorców napełniano po 5 butelek o pojemności 500 ml i oznaczano: Butelka nr 1, Butelka nr 2.1, Butelka nr 2.2, Butelka nr 3.1, Butelka nr 3.2, a następnie je ważono. Butelkę 1 pozostawiono w temperaturze pokojowej. Butelki 2.1 i 3.1 umieszczono w lodówce w temperaturze 8 °C, odpowiednio na 5 i 10 dni, butelki 2.2 i 3.2 umieszczono w suszarce w temperaturze 50 °C, również odpowiednio na 5 i 10 dni. Po upływie 5 i 10 dni ponownie wyznaczono wartości przewodności elektrycznej właściwej badanych roztworów metodą podstawową. Wyniki wzorcowania wzorców o przewodności 10 mS·m<sup>-1</sup> i 1 S·m<sup>-1</sup> przedstawiono graficznie na rys. 3.

Tabela 3. Wyniki badania jednorodności pierwotnych CRMs –  $F$ -test

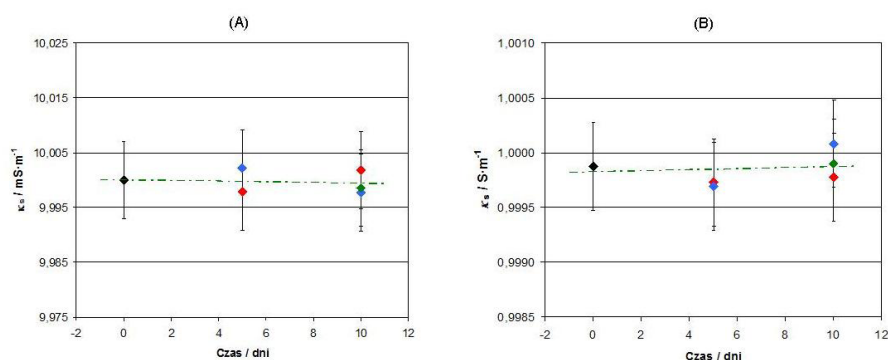
ANALIZA WARIANCJI						
Wzorzec	Źródło wariancji	SS	df	MS	F	$F_{crit}$
0,01 S/m	Pomiędzy butelkami	6,36E-11	2	3,18E-11	1,512976	5,143253
	W butelce	1,26E-10	6	2,1E-11		
	Razem	1,9E-10	8			
0,1 S/m	Pomiędzy butelkami	1,81E-09	2	9,04E-10	0,242266	5,143253
	W butelce	2,24E-08	6	3,73E-09		
	Razem	2,42E-08	8			
1 S/m	Pomiędzy butelkami	4,23E-07	2	2,11E-07	2,733566	5,143253
	W butelce	4,64E-07	6	7,74E-08		
	Razem	8,87E-07	8			

SS – suma kwadratów odchyień ( $SS = \sum(X_i - \bar{X})^2$ ), df – liczba stopni swobody ( $df = n - 1$ ), MS – średnie kwadraty odchyień ( $MS = SS/df$ )



Rys. 2. Schemat badania stabilności krótkoterminowej pierwotnych CRM

Za pomocą arkusza kalkulacyjnego Excel przeprowadzono analizę regresji. Analiza ta potwierdziła brak wyraźnego trendu malejącego lub rosnącego wartości przewodności elektrycznej właściwej badanych roztworów w czasie przechowywania wzorców w podwyższonej lub obniżonej temperaturze dla obu typów wzorców. Na podstawie wyników badań stabilności krótkoterminowej stwierdzono, że w symulowanych warunkach transportu przewodność elektryczna właściwa roztworów wzorców nie ulega zmianie. Uznano więc, że udział stabilności krótkoterminowej w niepewności materiału odniesienia może zostać pominięty [5, 7].



Rys. 3. Badania stabilności krótkoterminowej wzorca 0,01 S/m (A) oraz 1 S/m (B);  $\blacklozenge$  – przewodność elektryczna właściwa serii wzorca konduktometrycznego,  $\blacklozenge$  – przewodność elektryczna właściwa wzorca konduktometrycznego po przechowywaniu w temperaturze 8 °C,  $\color{red}\blacklozenge$  – przewodność elektryczna właściwa wzorca konduktometrycznego po przechowywaniu w temperaturze 40 °C,  $\color{green}\blacklozenge$  – przewodność elektryczna właściwa wzorca konduktometrycznego po przechowywaniu w temperaturze pokojowej

## Badania stabilności długoterminowej konduktometrycznych materiałów odniesienia

Badania stabilności długoterminowej wzorców konduktometrycznych zaplanowano na okres 12 miesięcy od daty wzorcowania danej partii materiału. Szczelnie zamknięte butelki z materiałami odniesienia przechowywano w temperaturze pokojowej w miejscu zaciemnionym. Po upływie określonego czasu (3, 6, 9 i 12 miesięcy od daty wzorcowania partii materiału) wyznaczano wartości przewodności elektrycznej właściwej  $\kappa$  ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia metodą podstawową.

Do oszacowania niepewności wynikającej z niestabilności wartości przewodności elektrycznej właściwej w okresie 12 miesięcy od wytworzenia wzorca konduktometrycznego przyjęto model przybliżenia liniowego.

Model regresji liniowej wyraża się jako:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X \quad (2)$$

gdzie  $b_0$  i  $b_1$  współczynniki regresji liniowej ( $b_0$  – punkt przecięcia z osią Y,  $b_1$  – nachylenie prostej) obliczano na podstawie następujących wyrażeń:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=0}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=0}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

oraz

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \cdot \bar{X} \quad (4)$$

gdzie:  $X_i$  –  $i$ -ta wartość miesiący,  $\bar{X}$  – średnia wartość miesiący,  $Y_i$  –  $i$ -ta wartość przewodności elektrycznej właściwej wzorca,  $\bar{Y}$  – średnia arytmetyczna

przewodności elektrycznej właściwej wzorca. Odchylenie standardowe punktów od prostej obliczono według następującego wzoru:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2}} \quad (5)$$

Odchylenie standardowe przewidywanej wartości przewodności elektrycznej właściwej po 12 miesiącach obliczono korzystając ze wzoru:

$$s_{yp} = s_{y,x} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(X_{12} - \bar{X})^2}{\sum_{i=0}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (6)$$

gdzie  $n$  jest liczbą pomiarów wykonanych w danym wzorcowaniu,  $m$  jest liczbą wzorcowań.

Rozszerzoną niepewność przewidywanej wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorca po 12 miesiącach oszacowano ze wzoru:

$$U_{\text{Its}} = t_{p,f=m-2} \cdot s_{yp} \quad (7)$$

gdzie  $t_{p,f=m-2}$  – wartość kwantyla rozkładu  $t$ -Studenta (dla liczby stopni swobody równej  $f = m - 2$ ).

Wyniki badania stabilności długoterminowej wzorców konduktometrycznych, odpowiednio

0,01 S/m, 0,1 S/m oraz 1 S/m, 10 S/m, przedstawiono graficznie odpowiednio na rys. 4. i rys. 5.

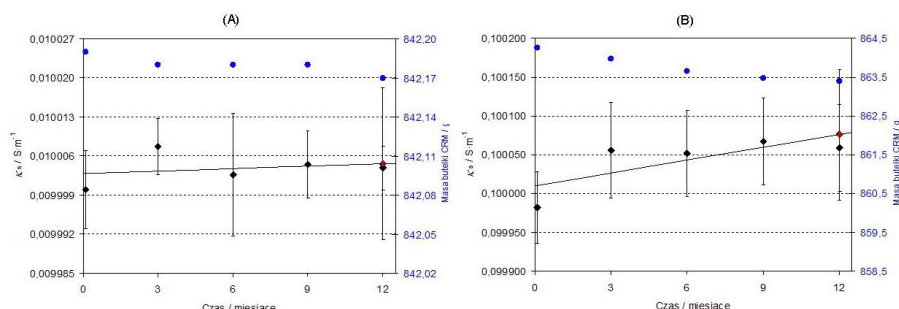
### Szacowanie niepewności wzorców konduktometrycznych

Zgodnie z ISO Guide 35 [5], przy szacowaniu złożonej niepewności standardowej certyfikowanego materiału odniesienia należy uwzględnić następujące udziały: złożoną niepewność standardową wzorcowania, niepewność pochodzącą od jednorodności oraz stabilności materiału odniesienia, według następującego wzoru:

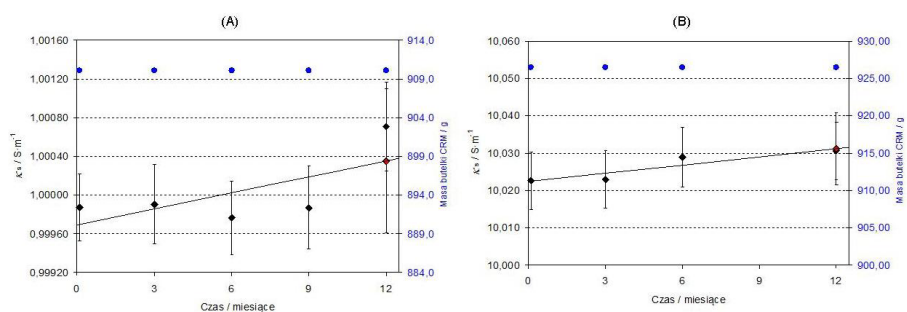
$$u(\kappa) = \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{Its}}^2 + u_{\text{hom}}^2 + u_{\text{sts}}^2} \quad (8)$$

gdzie  $u_{\text{meas}}$  jest złożoną niepewnością standardową wzorcowania materiału odniesienia,  $u_{\text{Its}}$  jest niepewnością wynikającą ze stabilności długoterminowej wzorca,  $u_{\text{hom}}$  jest niepewnością wynikającą z jednorodności roztworu wzorca,  $u_{\text{sts}}$  jest niepewnością wynikającą ze stabilności krótkoterminowej wzorca.

Zaprezentowane wyniki badań jednorodności oraz stabilności krótkoterminowej wzorców konduktometrycznych potwierdziły jednorodność badanych roztworów oraz ich stabilność w symulowanych



Rys. 4. Badania stabilności długoterminowej pierwotnych CRMs: 0,01 S/m (A), 0,1 S/m (B). Zależność przewodności elektrycznej właściwej wzorca (♦) oraz masy butelki z wzorcem (●) od czasu. ♦ – przewidywana wartość przewodności elektrycznej właściwej wzorca konduktometrycznego po 12 miesiącach



Rys. 5. Badania stabilności długoterminowej pierwotnych CRMs: 1 S/m (A), 10 S/m (B). Zależność przewodności elektrycznej właściwej wzorca (♦) oraz masy butelki z wzorcem (●) od czasu. ♦ – przewidywana wartość przewodności elektrycznej właściwej wzorca konduktometrycznego po 12 miesiącach



Tabela 4. Certyfikowane wartości przewodności elektrycznej właściwej pierwotnych CRMs w GUM

Typ wzorca	$\kappa$ (S·m <sup>-1</sup> )	$u_{\text{meas}}$ (S·m <sup>-1</sup> )	$u_{\text{ITS}}$ (S·m <sup>-1</sup> )	$U$ ( $k = 2$ ) (S·m <sup>-1</sup> )
0,01 S/m	0,0100000	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$ (0,11 %)
0,1 S/m	0,099982	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$ (0,07 %)
1 S/m	0,99987	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$ (0,07 %)
10 S/m	10,0227	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$ (0,09 %)

warunkach transportu. Przyjęto więc, że udział niepewności, wynikający z tych źródeł w złożonej niepewności wzorca konduktometrycznego jest zanedbywalnie mały. Złożoną niepewność pierwotnych wzorców konduktometrycznych GUM obliczano ze wzoru:

$$u(\kappa) = \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{ITS}}^2} \quad (9)$$

W tabeli 4 przedstawiono wyniki szacowania niepewności wzorców konduktometrycznych o nominalnych przewodnościach elektrycznych właściwych, odpowiednio 0,01 S/m, 0,1 S/m, 1 S/m i 10 S/m.

## Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki badań nowych pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia o wartościach nominalnych 0,01 S/m, 0,1 S/m, 1 S/m i 10 S/m, opracowanych w Laboratorium Elektrochemii (rys. 6). Proces certyfikacji, zgodnie z ISO Guide 34 i ISO Guide 35, objął wzorcowania partii materiałów odniesienia, badania jednorodności roztworów wzorców oraz badania stabilności krótko- i długoterminowej. Przedstawione wyniki badań jednorodności oraz stabilności krótkoterminowej

potwierdziły jednorodność badanych wzorców oraz ich stabilność w symulowanych warunkach transportu. Źródłami niepewności wartości certyfikowanych (podawanych w Świadectwach materiałów odniesienia) pierwotnych konduktometrycznych CRMs są: niepewność wzorcowania oraz niepewność wynikająca ze stabilności długoterminowej wzorca.

## Literatura

- [1] ISO Guide 34:2009 „General requirements for the competence of reference material producers”.
- [2] ISO Guide 35:2006(E) „Reference materials – General and statistical principles for certification”.
- [3] PN-EN ISO/IEC 17025 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”.
- [4] *Wyrażanie niepewności pomiaru*. Przewodnik BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, wyd. polskie (1999).
- [5] Linsinger T. P. J., Pauwels J., van der Veen A. M. H., Schimmel H., Lamberty A., *Accred Qual Assur*, 6, 20 (2001).
- [6] van der Veen A. M. H., Linsinger T. P. J., Pauwels J., *Accred Qual Assur*, 6, 26 (2001).
- [7] van der Veen A. M. H., Linsinger T. P. J., Lamberty A., Pauwels J., *Accred Qual Assur*, 6, 257 (2001).



Rys. 6. Pierwotne konduktometryczne materiały odniesienia GUM