

Budowa układu konfekcjonowania certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci wodnych roztworów etanolu do opakowań jednostkowych

Construction of a packaging system for dispensing of certified reference materials of ethanol in aqueous solution into individual units

Piotr Janko (Główny Urząd Miar)

W artykule omówiono realizację budowy stanowiska do konfekcjonowania, roztworów wodnych etanolu, sporządzanych w Pracowni Termodynamiki, stanowiących wzorce ciekłe do wzorcowania analizatorów wydechu (w tym także certyfikowane materiały odniesienia). Stanowisko zapewnia kompensację strat etanolu do fazy nadpowierzchniowej i ciągłe mieszanie roztworu w trakcie jego rozlewania do opakowań jednostkowych (butelek) w celu zapewnienia jednorodności między opakowaniami. Budowa układu jest elementem realizacji w GUM projektu EMPIR 16RPT02 ALCOREF.

The article presents the construction of a stand for bottling of aqueous ethanol solutions, which are liquid standards for calibration of breath analyzers (including certified reference materials) prepared at the Thermodynamics Laboratory. The stand ensures compensation of ethanol losses to the headspace and provides continuous mixing of the solution during its pouring into individual units (bottles) in order to ensure between bottles homogeneity. The construction of the system is part of the EMPIR 16RPT02 ALCOREF project.

Słowa kluczowe: certyfikowane materiały odniesienia, wodne roztwory etanolu, analizatory wydechu.

Keywords: certified reference materials, aqueous ethanol solutions, breath analyzers.

Wstęp

Pracownia Termodynamiki Samodzielnego Laboratorium Masy GUM uczestniczy od 1 września 2017 roku w międzynarodowym projekcie badawczym EMPIR 16RPT02 ALCOREF “Certified forensic alcohol reference materials” [1]. Celem projektu jest uzyskanie kompetencji i możliwości wytwarzania oraz certyfikowania wodnych roztworów etanolowych do wzorcowania analizatorów wydechu, jako certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), spełniających wymagania normy PN-EN ISO 17034:2015 i przewodników ISO serii 30 [2-5]. Jednym z zadań, realizowanych w ramach projektu ALCOREF, jest opracowanie procedury wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia. Procedura, oprócz przygotowania roztworu o znanym ułamku masowym etanolu, obejmuje także jego konfekcjonowanie do opakowań jednostkowych (butelek). Jedną z podstawowych cech, jaką musi charakteryzować się materiał odniesienia (RM), jest jego jednorodność, co wynika wprost z definicji RM [2, 6]. Potwierdzenie kompetencji w zakresie wytwarzania CRM nastąpi przez udział w porównaniu międzylaboratoryjnym EURAMET QM-S13.

Zjawiska mogące powodować niejednorodność

W układzie dwufazowym roztwór wodny etanolu – powietrze następuje dyfuzja etanolu z roztworu do fazy gazowej. Proces ten powoduje stałe zmniejszanie zawartości etanolu w roztworze aż do momentu ustalenia równowagi międzyfazowej, wynikającej z prawa Henry’ego. Zgodnie z tym prawem, stężenia masowe etanolu w fazie ciekłej i będącej z nią w równowadze fazie gazowej pozostają w danej temperaturze w stałym stosunku. Współczynnik podziału $k_{a/w}$ powietrze/woda w zależności od temperatury t można opisać równaniem empirycznym zaproponowanym przez Dubowskiego [7] i zaakceptowanym w zaleceniu OIML R126 [8]:

$$k_{a/w} = 0,04145 \times 10^{-3} \times e^{0,06583t} \quad (1)$$

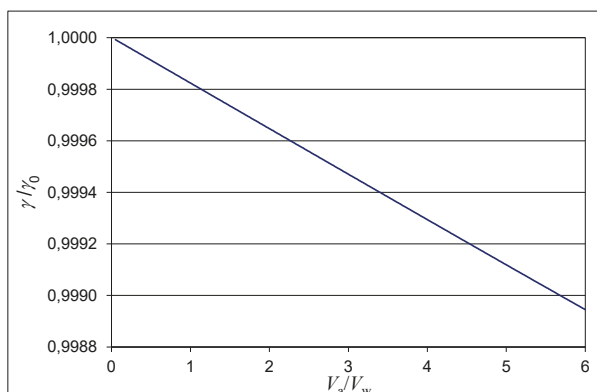
Obliczony z równania (1) dla temperatury pokojowej $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ współczynnik podziału $k_{a/w}$ wynosi:

$$k_{a/w} = 0,0001764$$

a stężenie masowe etanolu w powietrzu β (w mg/L) w stanie równowagi z roztworem o stężeniu γ wyrażonym w g/L wynosi:

$$\beta = (0,1764 \text{ mg/g}) \cdot \gamma \quad (2)$$

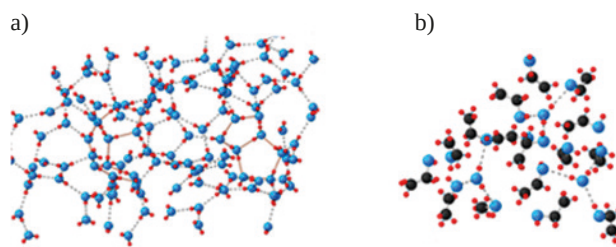
Na podstawie równania (2) można obliczyć zależność stężenia w roztworze pozostającym (w temperaturze t) w równowadze z fazą gazową od stosunku objętości fazy gazowej V_a do objętości fazy ciekłej V_w . Na rys. 1 przedstawiono tę zależność dla $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.



Rys. 1. Stężenie etanolu w roztworze względem stężenia nominalnego γ_0 (zakładając początkową wartość $V_a/V_w = 0,05$) w zależności od stosunku objętości faz.

W trakcie rozlewania roztworu do opakowań jednostkowych następuje wzrost objętości fazy gazowej V_a , a zmniejszanie objętości fazy ciekłej V_w , a więc wzrost stosunku V_a/V_w . Jak widać na rys. 1 zmiana stężenia nie jest duża – tego samego rzędu co niepewność wartości ułamka masowego etanolu w sporządzonym roztworze [9]. Dodatkowo, biorąc pod uwagę, że w trakcie dozowania roztworu układ nie zdąży osiągnąć równowagi, jest ona jeszcze mniejsza.

Innym zjawiskiem, mogącym powodować różnice w składzie roztworu dozowanego do kolejnych butelek, jest stratyfikacja w wyniku różnic gęstości oraz mikro niejednorodności, wynikające z tworzenia klastrów etanolu i lokalne fluktuacje składu roztworu. W bardzo rozcieńczonych roztworach etanolu w wodzie należy oczekiwać, że silne oddziaływania międzymolekularne pomiędzy cząsteczkami etanolu i wody będą przeciwdziałać temu zjawisku. Zarówno woda jak i etanol są silnie zasocjowane w wyniku tworzenia wiązań wodorowych. Woda w stanie ciekłym charakteryzuje się istnieniem rozległej sieci połączonych ze sobą wiązań wodorowych, która rozciąga się na całą objętość cieczy (rys. 2a). Mniej niż 1% cząsteczek nie jest połączonych z siecią wiązań wodorowych [10]. W etanolu możliwe jest tworzenie polimerów w formie łańcuchów prostych i rozgałęzionych, a także form cyklicznych [11, 12].



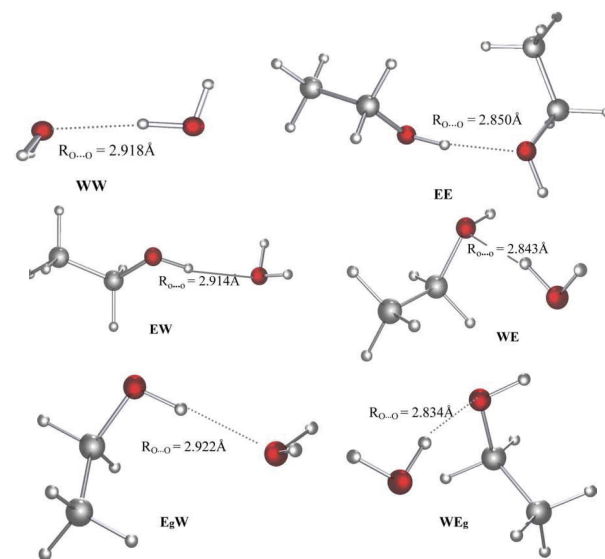
Rys. 2. Sieć wiązań wodorowych: a) w wodzie, b) w etanolu [13].
Atomy C – kolor czarny, atomy O – kolor niebieski, atomy H – kolor czerwony.

Istotną cechą, odróżniającą cząsteczkę etanolu od cząsteczki wody, jest obecność niepolarniej grupy alifatycznej zamiast drugiej grupy hydroksylowej obecnej w cząsteczce wody. W związku z tym ma ona dwoisty charakter hydrofilowy i hydrofobowy.

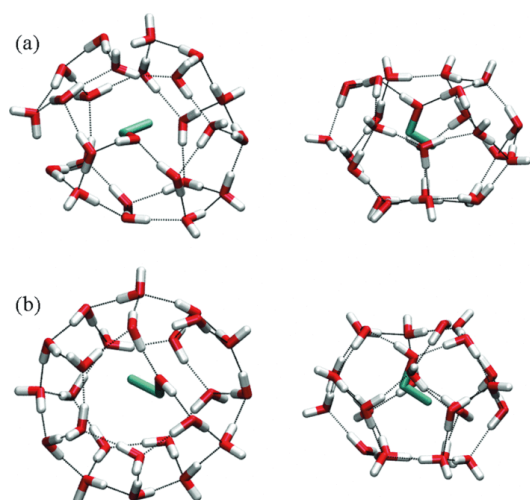
Woda i etanol makroskopowo mieszają się ze sobą w dowolnych proporcjach. Przyjrzyjmy się, jak to wygląda na poziomie molekularnym. Po zmieszaniu etanolu i wody sieć dowolnego typu wiązań wodorowych (woda-woda, woda-etanol lub etanol-etanol) staje się mniej gęsta i zaczynają być obserwowane większe rozłączone klastry [10].

W roztworach wodnych etanolu możliwy jest szereg współzawodniczących wiązań wodorowych: między cząsteczkami wody, wody i etanolu oraz etanolu. W układzie woda-etanol, etanol może być zarówno donorem jak i akceptorem protonu, stąd dwa możliwe heterodimery. Etanol może występować w dwóch konformacjach „gauche” i „trans” (rys. 3) [10].

Mimo kilkudziesięcioletnich dyskusji badaczy teorie oddziaływań międzymolekularnych w mieszaninach wody i etanolu nie są jednoznaczne [14]. Dla roztworów



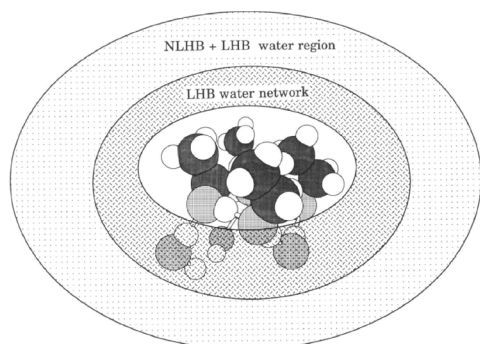
Rys. 3. Wiązania wodorowe w roztworach wodnych etanolu: dimer wody (WW), etanolu (EE), wody i etanolu (WE) [10].
Atomy C – kolor szary, atomy O – kolor czerwony, atomy H – kolor biały.



Rys. 4. Molekuła etanolu otoczona molekułami wody: a) molekuła etanolu w klatce z molekuł wody, połączonych wiązaniami wodorowymi, b) klatka wraz z drugą powłoką hydratacyjną [16].
Atom tlenu – kolor czerwony, atom wodoru – kolor biały, hydrofobowa grupa etylowa – kolor zielony.

rozcieńczonych (niskich zawartości etanolu) stosowany jest m.in. model hydratacji hydrofobowej [14, 15 i 16]. W modelu tym przyjmuje się, że poniżej ułamka molowego etanolu $x_{et} = 0,07$ tworzą się klastry złożone z molekuł etanolu otoczonych molekułami wody, które tworzą sieć wiązań wodorowych. Najprostszy taki układ (jedna molekuła etanolu w „klatce” wodnej) przedstawiony jest na rys. 4 [16].

W roztworach wodnych cząsteczki etanolu mają jednak tendencję do autoasocjacji i tworzenia klastrów. Roztwory składają się z grup cząsteczek wody i grup cząsteczek etanolu i na poziomie molekularnym nie mieszają się w sposób idealny [17]. Nawet dla roztworów o $x_{et} < 0,07$ sugeruje się obecność klastrów etanolu. W roztworze $x_{et} = 0,02$ występują dwuskładnikowe klastry z dwukrotnie większą liczbą molekuł wody niż etanolu. Wskazywałoby to na możliwość tworzenia, połączonej wiązaniami wodorowymi „klatki”, zawierającej molekuły

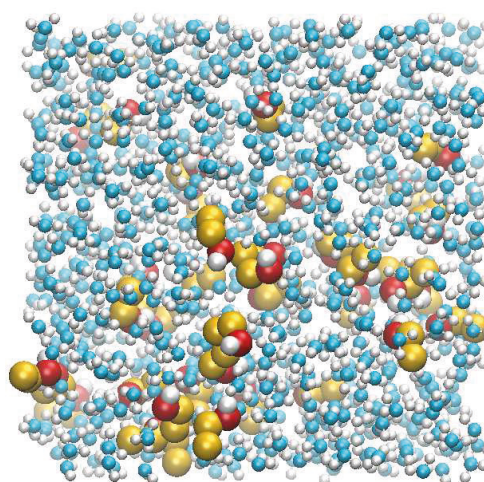


Rys. 5. Model hydratanego polimeru etanolu [18].
Atomy C – kolor czarny, atomy O – kolor szary, atomy H – kolor biały LHB, NLHB – liniowe i nieliniowe wiązania wodorowe molekuł wody.

wody, której rdzeniem jest klaster cząsteczek etanolu, związanych hydrofobowymi grupami etylowymi. Znajdują się one blisko siebie ze względu na silne oddziaływanie sieci zewnętrznych cząsteczek wody połączonych z grupami OH etanolu [18]. Schematyczny model takiego hetero-klustra pokazano na rys. 5.

W innej pracy [19], dla roztworu o $x_{et} = 0,05$ stwierdzono tendencję do pozostawiania cząsteczek etanolu w bezpośredniej bliskości, choć bez tworzenia dużych ciągłych klastrów. Na rys. 6 przedstawiono przykładowy chwilowy obraz takiego układu [19].

Zawartość etanolu w wytwarzanych CRM jest znacznie niższa niż w cytowanych powyżej pracach [18, 19]: $x_{et} < 0,002$, co powinno przesunąć równowagę w stronę form przedstawionych na rys. 4. Z drugiej strony jednak autoasocjacja i tworzenie klastrów etanolu będzie bardziej wpływać na mikronejednorodność. Żeby zatem uniknąć jakichkolwiek wątpliwości, co do jednorodności dozowanego roztworu, uznano za celowe zastosowanie ciągłego jego mieszania podczas dozowania.



Rys. 6. Obraz przykładowego stanu układu dla $x_{et} \approx 0,05$ [19].
Atomy O w etanolu – kolor czerwony, w wodzie – kolor niebieski, atomy H – kolor biały, grupy CH_3 i CH_2 – kolor złoty.

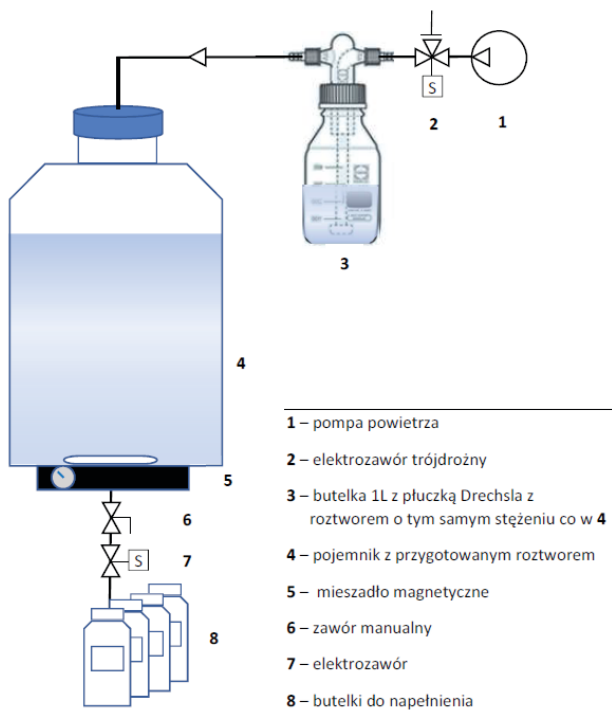
Budowa układu

Aby ograniczyć do minimum zmiany zawartości etanolu w roztworze w trakcie konfekcjonowania go do butelek, na skutek jego dyfuzji do fazy nadpowierzchniowej oraz ewentualnych różnic w składzie kolejnych porcji na skutek gradientu gęstości i mikronejednorodności, zaprojektowano i wykonano półautomatyczny układ dozowania roztworu etanolu z kompensacją par etanolu i mieszaniem (UD-KiM). Działanie kompensacyjne UD-KiM opiera się na tej samej zasadzie, jaką stosuje się w symulatorach wydechu, służących do wzorcowania analizatorów wydechu, a wykorzystującej prawo Henry'ego [20]. Powietrze,

w postaci drobnych pęcherzyków, przepuszczane przez roztwór wodny etanolu, ulega nasyceniu jego parami, zgodnie z opisaną powyżej zasadą. Jeżeli zatem w naczyniu barbotażowym umieszczony zostanie roztwór o takim samym stężeniu, jak roztwór wzorcowy w pojemniku, z którego będzie dozowany on do butelek, to stężenie masowe etanolu w powietrzu, na wyjściu z naczynia, będzie takie samo, jak w powietrzu w fazie nadpowierzchniowej, w pojemniku z roztworem wzorcowym. Zatem jego wprowadzanie do fazy nadpowierzchniowej, zamiast powietrza z otoczenia, wraz z ubytkiem dozowanej cieczy w pojemniku, będzie utrzymywać stałe stężenie etanolu w trakcie całego procesu ($\gamma = \gamma_0$).

Ubytek cieczy w zamkniętym pojemniku powoduje wprawdzie podciśnienie, jednak jest ono niewystarczające dla pokonania oporów przepływu przez naczynie barbotażowe podczas zasysania powietrza nasyconego parami etanolu. Dlatego, aby wymusić zasilanie pojemnika z wzorcem ciekłym, powietrzem z naczynia barbotażowego, konieczne było zastosowanie układu pneumatycznego, wytwarzającego niewielkie nadciśnienie. Przewód do powietrza z naczynia barbotażowego jest połączony z pojemnikiem wzorca w jego górnej części (do fazy gazowej) w sposób zapewniający hermetyczność układu.

Włączenie pompki jest zsynchronizowane z otwarciem zaworu doprowadzającego powietrze z naczynia barbotażowego i zaworu pojemnika wzorca, przez który roztwór jest wlewany do butelek. Włączanie i wyłączanie dozowania odbywa się jednym przyciskiem. Podczas



Rys. 7. Schemat ideowy układu UD-KiM

całego procesu dozowania roztworu jest on mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego. Schematycznie cały UD-KiM przedstawiono na rys. 7.

Jako naczynie barbotażowe (3) użyto jednolitrowej butelki ze szkła borokrzemowego z wkładką – płuczką Drechsela (Schott). Rurka barbotażowa zakończona jest płaskim spiekem szklanym G0. Do butelki wlewa się ok. 0,5 L roztworu o takiej samej zawartości etanolu, jak w roztworze w pojemniku (4).

Na wejściu do płuczki (rurki barbotażowej) podawane jest powietrze z pompki, na wyjściu z płuczki otrzymuje się powietrze z fazy nadpowierzchniowej, nasycone parami etanolu. Wyjście z płuczki połączone jest elastycznym przewodem umieszczonym w pokrywie, umożliwiającą hermetyczne zamknięcie pojemnika wzorca (4). Na układ pneumatyczny do zapewnienia nadciśnienia składają się następujące elementy:

- pompka powietrza (1) – membranowa, typu akwariowego z regulacją przepływu,
- elektrozawór trójdrożny stalowy (2), normalnie zamknięty/normalnie otwarty – zastosowano: elektrozawór RM23-02 trójdrogowy, cewkę model SB243, korpus elektrozaworu RM23-02 (rys. 8),

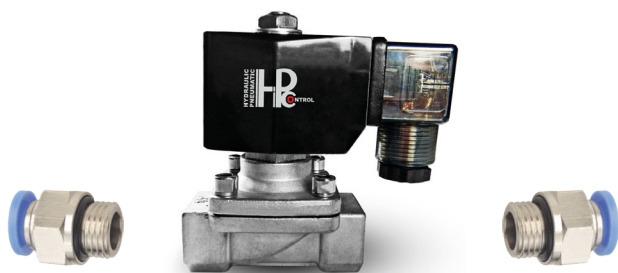


Rys. 8. Elektrozawór RM23-02 i złączki wtykowe

- dwie złączki wtykowe: prosta PC06-G02 (do połączenia z króćcem płuczki) i kątowa PL06-G02 – do podłączenia przewodu powietrza z pompki (rys. 8),
- króciec do płuczki do połączenia z elektrozaworem RM23-02 przez złączkę PC06-G02 (element wykonany w druku 3D w GUM, materiał: PLA),
- przewody 6 mm, umożliwiające podłączenie elektrozaworu do pompki i płuczki,
- wspornik do zamontowania elektrozaworu, wykonany ze stalowej blachy nierdzewnej.

Dozowanie roztworu z pojemnika (4) do butelek odbywa się przez układ, składający się z następujących elementów:

- zaworu manualnego pojemnika (5),



Rys. 9. Elektrozawór 2N15-M i złączki wtykowe

- b) elektrozaworu stalowego, normalnie zamkniętego, o dużym przepłyście (7) – zastosowano elektrozawór 2N15-M (rys. 9),
- c) dwóch złączek wtykowych prostych PC12-G04,
- d) uchwyty/wspornika wykonanego z nierdzewnej blachy stalowej, umożliwiającego zamontowanie elektrozaworu w dwóch pozycjach, w zależności od wielkości użytego pojemnika 5 L lub 10 L.

Przewody elektryczne, zasilające elektrozawory i pompkę powietrza, są zakończone odpowiednimi wtyczkami umieszczonymi w wielogniazdowym przedłużaczu z wyłącznikiem. Zastosowano: „Przedłużacz modułowy ALLOCACOC 1522/FREXRM Power Cube Remote Extended z Power Remote”. Wyłącznik/włącznik typu bezprzewodowego, z możliwością operowania stopą, zapewnia wolne ręce przy zmianie butelek.

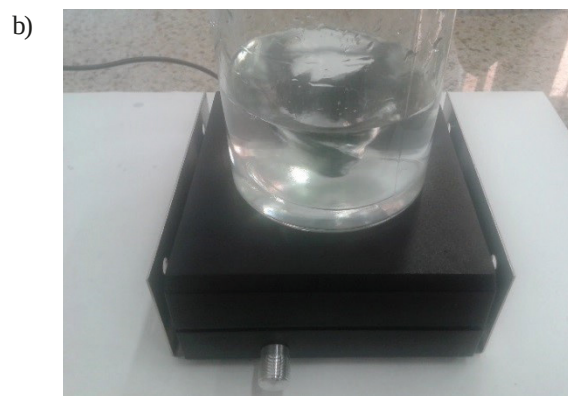
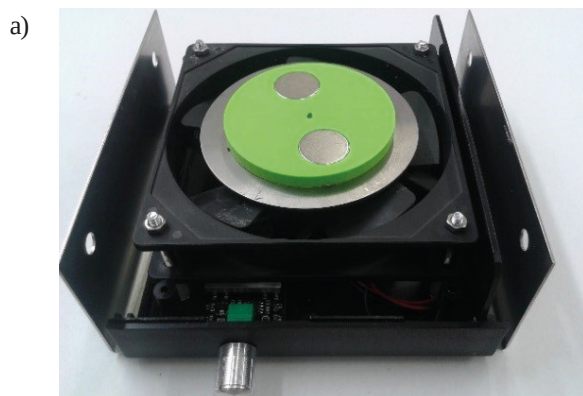
Żeby w trakcie konfekcjonowania odbywało się ciągle mieszanie roztworu, we własnym zakresie zbudowano układ mieszający (6), dopasowany do stanowiska. Jako silnika mieszadła magnetycznego użyto wentylatora komputerowego, inspirację zaczerpnięto z opisów publikowanych w sieci, np. [21–23]. Do budowy układu mieszającego wykorzystano następujące elementy:

- a) wentylator 120 mm × 120 mm × 25 mm 12 V DC, stanowiący silnik mieszadła,

- b) zasilacz 12 V DC,
- c) regulator obrotów silnika DC 3A 6-28VDC 3A PWM DC,
- d) dwa magnesy neodymowe o wymiarach 20 mm × 5 mm N42 (magnesy stałe, wytwarzające silne pole magnetyczne, wykonane ze związku neodymu, żelaza i boru (Nd₂Fe₁₄B), w wyniku prasowania sproszkowanych komponentów w polu magnetycznym w podwyższonej temperaturze),
- e) obudowa KM60J plastikowa czarna o wymiarach: 159 mm × 140 mm × 60 mm,
- f) wspornik/podstawa do zainstalowania mieszadła magnetycznego, wykonany z nierdzewnej blachy stalowej,
- g) dysk do zamocowania magnesów neodymowych o średnicy 70 mm i grubości 6 mm z dwoma okrągłymi wgłębieniami o średnicy wewnętrznej 20 mm i głębokości 5 mm (wykonano w druku 3D, materiał: PLA),
- h) element mieszający (mieszadło magnetyczne) z powłoką teflonową.

Widok układu mieszania podczas budowy i po jej ukończeniu przedstawia rys. 10.

Cały UD-KiM zamontowany został na podstawie, aktualnie używanym w laboratorium stojaku do pojemników z wytworzonym roztworem etanolu. Stojak wykonany jest z profili aluminiowych z półką z poliwęglanu. Na półce stojaka umieszczony jest pojemnik z roztworem (4) i płuczka (3). Do profili aluminiowych stojaka przykręcone zostały statywy 1 i 2, wraz z zamocowanymi do nich elektrozaworami oraz zbudowany układ mieszania (5). Środek obrotu mieszadła znajduje się na osi symetrii otworów wspornika/uchwyty 2. W celu łatwego ustawienia naczynia z mieszanym roztworem, koncentrycznie względem osi obrotu mieszadła, pod blatem stanowiska dozowania zamocowano uprzednio wykonaną wkładkę.



Rys. 10. Budowa układu mieszającego:

- a) dolna część obudowy przykręcona do wspornika 3, zamontowany regulator obrotów, gniazdo zasilacza, zamontowany wentylator, metalowy dysk separujący i dysk z 2 magnesami neodymowymi o przeciwnie skierowanych biegunach, b) test mieszadła po zamontowaniu całej obudowy.



Rys. 11. Skompletowane i zmontowane stanowisko do konfekcjonowania CRM

Po podłączeniu przewodów powietrza z membranowej pompki do naczynia barbotażowego, połączeniu tegoż z wlotem zaworu trójdrogowego oraz doprowadzeniu przewodem (wąz silikonowy) powietrza z naczynia barbotażowego do naczynia z roztworem (rys. 11), wykonane zostało z pozytywnym skutkiem sprawdzenie działania całego stanowiska. Rozpoczęto jego użytkowanie przy konfekcjonowaniu sporządzanych roztworów.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono założenia projektowe i realizację półautomatycznego układu dozowania roztworów etanolu do opakowań jednostkowych z kompensacją par etanolu i ciągłym mieszaniem roztworu w czasie dozowania (UD-KiM). Aby zapewnić najwyższą jakość metrologiczną wytwarzanych CRM oraz stałość składu roztworu w czasie konfekcjonowania CRM do opakowań jednostkowych, w Pracowni Termodynamiki (dziedzina: analizatory wydechu) dokonano modyfikacji (udoskonalenia i uzupełnienia) obowiązującego obecnie postępowania wg instrukcji wzorcowania IW2-EBA [24]. Opracowana instrukcja użytkowania UD-KiM, została włączona do *Instrukcji postępowania przy wytwarzaniu i certyfikowaniu materiałów odniesienia etanolu w roztworze wodnym* (znak systemowy IP1-EBA) [25], stanowiącej wkład GUM do dokumentu D1, wymaganego przez EURAMET do rozliczenia projektu EMPIR ALCOREF.

Układ będzie stosowany do prac związanych z wytwarzaniem certyfikowanych materiałów odniesienia etanolu w roztworze wodnym na etapie konfekcjonowania roztworu do opakowań jednostkowych. Pozwoli to ograniczyć do minimum straty etanolu do fazy

nadpowierzchniowej i niejednorodność roztworu oraz wpływ tych zjawisk na jego skład w kolejnych butelkach podczas jego konfekcjonowania. W pierwszej kolejności UD-KiM będzie zastosowany do realizacji zadań w projekcie EMPIR 16RPT02 ALCOREF, w pakiecie roboczym WP3 – porównania międzylaboratoryjne:

- w zakresie wytwarzania CRM (porównanie EURAMET QM-S13),
- w zakresie metod oznaczania etanolu w roztworach wodnych (porównanie EURAMET QM-S14).

Układ znajdzie również zastosowanie w rutynowych działaniach, związanych z wytwarzaniem CRM etanolu w roztworze wodnym, jako nowej oferty GUM.

Literatura

- [1] <https://www.euramet.org/research-innovation/research-empir/> (dostęp 30.07.2019).
- [2] PN-EN ISO 17034:2017-03 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [3] ISO Guide 30:2015 Reference materials – Selected terms and definitions.
- [4] ISO Guide 31:2015 Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation.
- [5] ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [6] PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 Międzynarodowy słownik metrologii – Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM).
- [7] Dubowski K. M., Breath-Alcohol Simulators: Scientific Basis and Actual Performance, *J. Anal. Toxicol.*, 1979, 3 (5), s. 177-182.
- [8] OIML R126:2012 Evidential Breath Analysers.

- [9] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., Wodne roztwory etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu sporządzane metodą wagową, *Biuletyn GUM nr (3-4)/2017*.
- [10] Noskov S. Yu., Lamoureux G., Roux B., Molecular Dynamics Study of Hydration in Ethanol–Water Mixtures Using a Polarizable Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109 (14), s. 6705-6713.
- [11] Saiz L., Padró J. A., Guardia E., Dynamics and hydrogen bonding in liquid ethanol. *Mol. Phys.*, 1999, 97(7), s. 897-905.
- [12] Umer M., Kopp W. A., Leonhard K., Efficient yet accurate approximations for ab initio calculations of alcohol cluster thermochemistry. *J. Chem. Phys.*, 2015, 143 (21), s. 2143.
- [13] Dolenko T. A. i in., Raman Spectroscopy of Water–Ethanol Solutions: The Estimation of Hydrogen Bonding Energy and the Appearance of Clathrate-like Structures in Solutions. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119(44), s. 10806-10815.
- [14] Stehle S. i Braeuer A. S., Hydrogen Bond Networks in Binary Mixtures of Water and Organic Solvents. *J. Phys. Chem. B*, 2019, 123, s. 4425-4433.
- [15] Li X., Wang X., dell'Arco Passaro M., Spinelli N., i Apicella B., Insights on Clusters Formation Mechanism by Time of Flight Mass Spectrometry. 1. The Case of Ethanol–Water Clusters. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, 2015, 26(10), s. 1665-1675.
- [16] Alavi S., Ohmura R., i Ripmeester J. A., A molecular dynamics study of ethanol–water hydrogen bonding in binary structure I clathrate hydrate with CO₂. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134(5), 054702.
- [17] Egashira K. i Nishi N., Low-Frequency Raman Spectroscopy of Ethanol–Water Binary Solution: Evidence for Self-Association of Solute and Solvent Molecules. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(21), s. 4054-4057.
- [18] Nishi N. i in., Hydrogen-Bonded Cluster Formation and Hydrophobic Solute Association in Aqueous Solutions of Ethanol. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(1), s. 462-468.
- [19] Banerjee S., Ghosh R., Bagchi B., Structural Transformations, Composition Anomalies and a Dramatic Collapse of Linear Polymer Chains in Dilute Ethanol–Water Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116(12), s. 3713-3722.
- [20] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E., Wzorcowanie analizatorów wydechu za pomocą wytwarzanych in situ wilgotnych wzorców gazowych. *Biuletyn GUM nr 2/2018*.
- [21] <http://www.drogadonatury.pl/mieszadlo-magnetyczne/>, (dostęp 30.07.2019).
- [22] <https://majsterkowo.pl/mieszadlo-magnetyczne/>, (dostęp 30.07.2019).
- [23] <https://www.piwo.org/forums/topic/12737-mieszad%C5%82o-magnetyczne-baj-majhendmejd/>, (dostęp 30.07.2019).
- [24] IW2-EBA Instrukcja wzorcowania. Przygotowanie wodnych roztworów wzorcowych etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu, GUM wyd. 2, 30.04.2017.
- [25] IP1-EBA Instrukcja postępowania przy wytwarzaniu i certyfikowaniu materiałów odniesienia etanolu w roztworze wodnym, GUM wyd. 1, 24.07.2019.

Projekt ALCOREF jest finansowany z programu EMPIR, współfinansowanego przez kraje członkowskie oraz z Programu Ramowego Unii Europejskiej na rzecz Badań i Rozwoju „HORYZONT 2020”.

